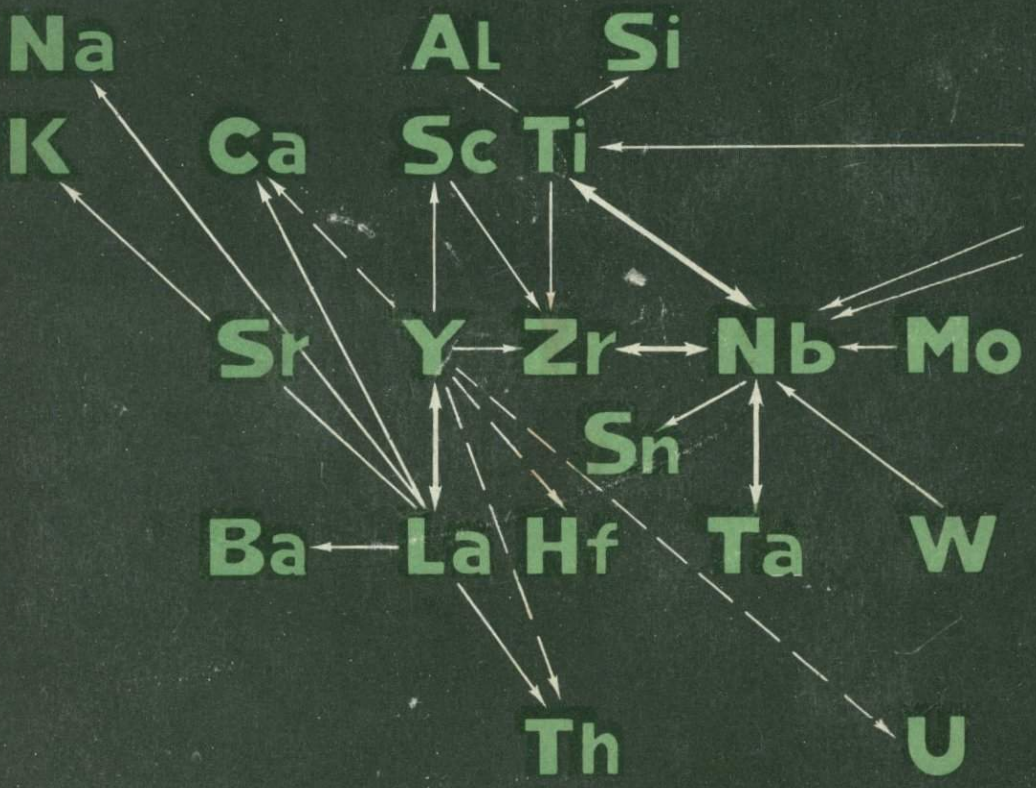
ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ и ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ТОМ 1

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ



АКАДЕМИЯ НАУК
СССР

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ
КОМИТЕТ
СССР

ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Том I

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

14419

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1964

550.42

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

чл.-корр. АН СССР *К. А. ВЛАСОВ*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

чл.-корр. АН СССР *К. А. ВЛАСОВ*, д-р г.-м. наук *Д. П. СЕРДЮЧЕНКО*,
канд. г.-м. наук *Е. М. ЕСЬКОВА*, канд. г.-м. наук *Л. С. БОРОДИН*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Наше время характеризуется вовлечением всех элементов менделеевской системы в сферу деятельности человека. Новая техника предъявляет к материалам повышенные требования в отношении их прочности, легкости, жаростойкости, электропроводности, магнитных и антикоррозионных свойств и т. д. Как показывает опыт, эти запросы могут быть удовлетворены полностью только при использовании всех элементов менделеевской системы и их различных сочетаний, поскольку каждый из этих элементов обладает рядом только ему присущих физико-химических и механических свойств и вследствие этого в принципе полностью не может быть заменен другим элементом или сочетанием элементов.

Огромные успехи, достигнутые промышленностью за последнюю четверть века в таких областях, как ракетная техника, радиоэлектроника, автоматика, ядерная энергетика и др., выдвинули на первый план использование редких элементов.

В настоящее время редкие элементы нашли очень важное и ответственное применение в получении различных специальных сплавов на основе черных, цветных и легких металлов, сплавов из редких элементов, в производстве жаропрочной керамики, оптического стекла, в производстве твердого химического топлива, в процессах органического и неорганического синтеза и т. д. Перечислить все области применения редких элементов трудно, настолько они широки и многочисленны. Кроме того, каждый день приносит новые сведения об использовании их в промышленности как в индивидуальном виде, так и в сочетании с другими элементами.

Современная действительность характеризуется исключительной быстротой развития научно-технических идей и внедрения их в жизнь. Поэтому изучение и быстрое освоение свойств редких элементов или их соединений может дать большие, иногда неожиданные и решающие преимущества той или иной стране в деле технического прогресса и роста ее общего благосостояния.

Широкое внедрение редких элементов в современную технику и их большое научное значение поставили принципиально новые задачи перед геологическими исследованиями. Появилась острая необходимость в планомерном изучении всех редких элементов с геологической и геохимической точек зрения, в быстрейшем создании их надежной и экономически выгодной сырьевой базы, т. е. в изучении месторождений редких элементов, установлении закономерностей их образования и размещения.

В настоящее время во всех странах мира уделяется исключительно большое внимание изучению свойств редких элементов, их многообразных соединений и сплавов, поискам новых областей их

применения. Геологические круги всех развитых в промышленном отношении стран озабочены состоянием минеральной базы редких элементов, в связи с чем ведутся интенсивные поисково-разведочные и научно-исследовательские работы в области минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. На основе уже накопленных данных производятся успешные поиски месторождений редких элементов с богатыми и легкими в технологическом отношении рудами. Изучаются химия и технология редкометальных руд.

Сильно расширились за последние годы научно-исследовательские и геолого-разведочные работы по редким элементам и в Советском Союзе. Огромное научное и народнохозяйственное значение редких элементов, естественно, вызвало к жизни новые организационные формы решения научной стороны этой проблемы. С целью расширения работ в области изучения геологии редких элементов в 1953 г. в Академии наук СССР была создана специальная лаборатория по изучению минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, реорганизованная в 1956 г. в Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) АН СССР.

За прошедший период в результате систематических исследований геологии, минералогии и геохимии редких элементов в редкометальных месторождениях СССР и ряда зарубежных стран сотрудниками института накоплен большой фактический материал, который и положен в основу написания настоящей монографии. В работе изложен и обобщен материал, доступный коллективу на 1961—1962 гг.

Предлагаемая монография является коллективным трудом. В ее написании принимали участие около 80 научных сотрудников института, научное руководство и редактирование работы осуществлялись К. А. Власовым.

Монография состоит из трех томов. При описании геохимии элементов и их минералов принят следующий порядок. Элементы описываются в очередности расположения их в менделеевской системе по группам, причем сначала описываются элементы, характеризующиеся литофильными свойствами, а затем элементы, обнаруживающие халькофильные свойства. Такое расположение позволяет группировать элементы по природным ассоциациям, например Li, Rb, Cs; Sc, Y, La и т. д.

В первом томе — «Геохимия редких элементов» — приводятся в возможно полном виде данные по геохимии отдельных редких элементов с широким использованием оригинальных материалов авторов, изучавших закономерности распределения редких элементов в материнских породах, их жильных и постмагматических образованиях, месторождениях, минералах, а также рассматриваются особенности поведения их на различных этапах процесса минералообразования. Для каждого редкого элемента сообщаются краткие сведения о его физико-химических и кристаллохимических свойствах, разбираются особенности изоморфизма, форма нахождения в природе, рассматриваются распространенность (кларки) в изверженных, метаморфических и осадочных горных породах, а также поведение в различных природных процессах и продуктах этих процессов. Для большинства редких элементов подобные сведения с такой полнотой даются впервые.

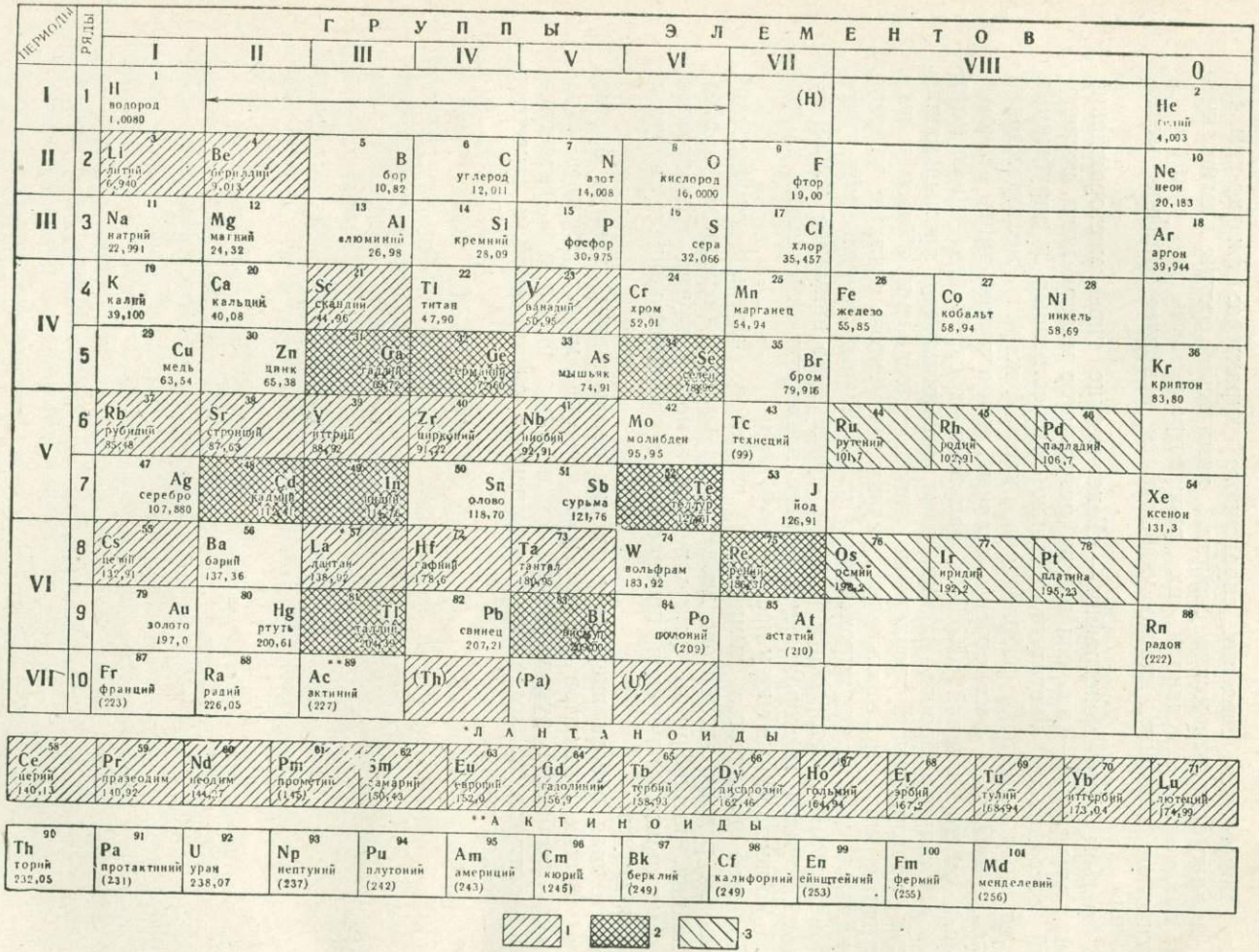
Во втором томе монографии — «Минералогия редких элементов» — впервые обобщаются данные о всех редкометальных минералах и главнейших минералах-носителях этих элементов. Из 415 описываемых собственно редкометальных минералов 26 (не считая разновидностей) открыты и изучены сотрудниками института. Для каждого ми-

нерала приводятся сведения справочного характера: физико-химические и кристаллохимические свойства, химический состав, диагностические признаки, отмечаются их распространенность в природе и практическое значение, кратко указываются наиболее типичные месторождения.

В третьем томе монографии — «Генетические типы месторождений редких элементов» — на основании результатов многолетних исследований сотрудников института, а также отечественных и зарубежных литературных данных разработана классификация месторождений редких элементов, рассмотрены главные генетические типы редкометальных месторождений СССР и зарубежных стран как эндогенного, так и экзогенного происхождения, дана сравнительная промышленная оценка месторождений различных типов, определены наиболее перспективные типы месторождений редких элементов, а также условия их нахождения и формирования. При описании генетических типов редкометальных месторождений были приняты во внимание также генетические типы месторождений редких элементов, имеющиеся за границей, но неизвестные еще у нас.

Большое количество химических анализов, частных определений отдельных редких элементов, дебаеграмм, кривых нагревания и обезвоживания, расшифровок суммы редких земель и других исследований редкометальных минералов произведено в соответствующих лабораториях института.

Настоящая работа впервые подводит итоги нашим знаниям по геологии редких элементов и, как нам кажется, может служить справочным пособием и руководством для научных работников геологических институтов, геологов производственных организаций и студентов геологических вузов.



Фиг. 1. Положение редких элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева:
1 — литофильные редкие элементы; *2* — халькофильные редкие элементы; *3* — сидерофильные редкие элементы

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Под редкими элементами в настоящее время понимаются такие металлы и неметаллы, которые по сравнению с широко распространенными элементами принимают весьма незначительное участие в строении земной коры (сотые, тысячные, десятитысячные и более мелкие доли процента). Достаточно сказать, что общее содержание редких элементов, а их насчитывается более 40[1] (фиг. 1), лишь немного превышает десятую долю процента от веса земной коры. Примерно такое же содержание характерно, например, для марганца ($1{,}0 \cdot 10^{-1}$), занимающего десятое место по распространенности. Кроме того, вследствие относительно небольшого числа их атомов в земной коре и особенностей физико-химических свойств (изоморфизм с широко распространенными элементами) редкие элементы трудно концентрируются и редко образуют сравнительно крупные и богатые месторождения. Некоторое значение в отнесении элементов к группе редких имеет и тот факт, что до последнего времени многие из них были слабо изучены с физико-химической и геохимической стороны: это, в свою очередь, определялось слабым интересом к ним со стороны промышленности, а также отсутствием точных аналитических методов их определения.

Непосредственно, уже под влиянием потребности промышленности, изучение редких элементов как у нас, так и за рубежом началось только в начале XX в.

Отнесение элементов к группе редких, естественно, является условным. Например, такие элементы, как свинец, цинк, вольфрам, молибден, также содержатся в незначительных количествах в земной коре, но они чаще образуют крупные месторождения и поэтому к редким не относятся. Более того, в некоторых случаях содержание редких элементов в горных породах выше, чем содержание других малораспространенных элементов. Приведем такой пример. Содержание рубидия (0,015%) и скандия (0,0013%) в земной коре значительно больше соответственно содержания свинца (0,0016%) и мышьяка (0,0002%), но тем не менее первые два являются типичными редкими элементами, так как их значительные месторождения в природе не известны, а свинец и мышьяк встречаются в довольно высоких концентрациях.

Следует напомнить, что с течением времени список редких элементов менялся (к редким относились, например, такие элементы, как ртуть, вольфрам, молибден, олово) и по мере дальнейших исследований, естественно, не будет оставаться постоянным.

Большой вклад в геологическую науку в области изучения редких элементов внесли В. И. Вернадский, А. Е. Ферсман, К. А. Ненадкевич и др., положившие начало изучению ряда редких элементов в нашей стране.

[1] Радиоактивные элементы нами не изучались.

В. И. Вернадский — один из создателей геохимии как науки — значительное внимание уделял и геохимии некоторых редких элементов. В его работах имеются наброски по геохимической истории таких элементов, как рубидий, цезий, таллий, индий, скандий, редкие земли (Вернадский, 1898, 1908, 1911, 1914 и др.).

А. Е. Ферсман (1921, 1922, 1925, 1931, 1940), изучая гранитные пегматиты в связи с драгоценными камнями, обращал внимание на них и как на источник редкометального сырья. Разрабатывая проблемы геохимии, А. Е. Ферсман наряду с главными породообразующими элементами большое внимание уделял изучению геохимической истории редких элементов. В четвертом томе его «Геохимии» кратко дается геохимическая история большинства редких элементов. Большая заслуга принадлежит ему в геохимическом изучении ряда регионов СССР с выделением среди них перспективных для поисков редких элементов. А. Е. Ферсманом и его сотрудниками открыт целый ряд редкометальных месторождений.

К. А. Ненадкевичем разработаны оригинальные методы анализа и извлечения из руд бериллия, цезия, висмута и других редких элементов. Им было положено начало изучению ванадия в России, открыты новые минералы редких элементов.

Среди зарубежных работ в области изучения редких элементов нужно отметить крупные исследования В. М. Гольдшмидта (1932, 1933, 1938), Г. Хевеши (1935), В. и И. Ноддак (1935) и др. Эти ученые основное внимание уделяли изучению геохимии отдельных редких элементов и определению их кларков в земной коре в целом и в различных типах горных пород.

В настоящее время в области изучения геологии, минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов работает большое число исследователей как у нас, так и за рубежом. В Советском Союзе в дело изучения редких элементов большой вклад внесли: А. П. Виноградов (1950, 1956, 1962 и др.), Н. В. Белов (1939, 1950, 1954, 1958, 1959, 1960, 1961 и др.), К. А. Власов (1957, 1959, 1960 и др.), В. И. Герасимовский (1959, 1960 и др.), В. В. Щербина (1939, 1949, 1959 и др.), А. И. Гинзбург (1957, 1958, 1961), А. А. Беус (1956, 1960 и др.) и др. Из зарубежных ученых в этой области следует отметить работы К. Ранкамы (Rankama, 1944, 1947, 1948; Rankama a. Sahama, 1950), Д. Шоу (1959), М. Флейшера (Fleischer, 1953, 1955), Л. Аренса (Ahrens, 1954, 1957 и др.), Х. Дегенхардта (1957, 1959), К. Турекьяна и Д. Калпа (Turekian a. Kulp, 1956) и др.

Как показывают результаты исследований, изучение редких элементов существенно важно не только для промышленности, но и для развития геологических наук, особенно геохимии и минералогии. Редкие элементы в познании геологических и минералообразующих процессов приобретают примерно такую же роль, какую играют меченые атомы в биологии, химической технологии и других отраслях техники.

Правильную оценку роли редких элементов в понимании химизма интрузивных пород дал еще Е. С. Федоров (1899). Для химической характеристики горных пород,— писал он,— «имеют значение не только химические составные части, которые входят в них в значительном процентном отношении и притом с довольно постоянным содержанием, но и те, которые иногда составляют весьма незначительную часть одного процента и могут быть выражены словом «следы». Особый интерес возбуждает присутствие в породе редких минералов, хотя бы и в виде весьма ничтожной примеси».

Не менее четко охарактеризовал роль редких элементов Ф. Ю. Левинсон-Лессинг (1915): «Не подлежит сомнению, что второстепенные и третьестепенные составные части могут оказаться существенными и незаменимыми подспорьями для характеристики отдельных петрографических провинций и для установления той генетической связи, того кровного родства между различными породами какой-нибудь области, которая одна может дать фактический материал для суждения о дифференциации уже не теоретически, а по реальным продуктам».

В настоящее время данные о распространенности редких элементов и их количественных соотношениях в магматических, метаморфических и осадочных породах, в рудах и минералах широко используются для установления парагенетических и генетических взаимосвязей между различными породами, с одной стороны, и между породами и рудными месторождениями — с другой. Однотипные горные породы более четко различаются между собой по наличию в них редких элементов и их минералов, чем по обычным породообразующим элементам и породообразующим минералам.

Изучение содержания редких элементов в различных породах, их фациях и фазах, а также в месторождениях той или иной геологической провинции позволяет прослеживать пути и процессы дифференциации магматических очагов.

На примере редких элементов легче выявляются геологические и физико-химические факторы концентрации и рассеяния вещества, пути образования промышленных месторождений как редких элементов, так и месторождений полезных ископаемых вообще.

Значение редких элементов для науки хорошо определяется тем, что в область исследования вовлекаются свыше сорока новых элементов, каждый со своими специфическими свойствами, которые в сравнительном анализе позволяют осветить геохимические свойства других элементов и их поведение в различных процессах.

Сейчас становится совершенно ясно, что минералогия и геохимия не могут дальше успешно развиваться без тщательного изучения редких элементов, так как на материалах по этим элементам наиболее удачно решается ряд основных вопросов минералогии, геохимии и генезиса месторождений. Так, например, изучение процессов концентрации и рассеяния редких элементов позволяет успешно разрабатывать такой важный вопрос генетической минералогии и геохимии, как изоморфизм.

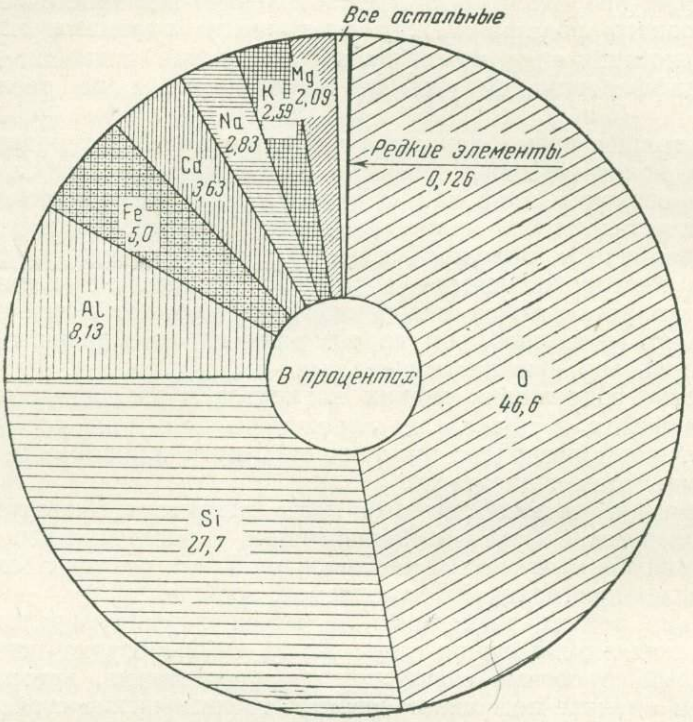
Изучение редких элементов способствует более полному выявлению геохимической истории элементов и установлению их роли в развитии земной коры.

Открытие и описание минералов редких элементов выявляет новые и расширяет существующие представления об уже известных парагенезисах, что позволяет более точно характеризовать условия минералообразования.

В процессе изучения редких элементов и определения их средних содержаний в различных типах изверженных пород и в земной коре в целом, несомненно, будут уточняться и кларки главных породообразующих элементов.

Выявление особенностей распределения редких элементов в осадочных породах будет играть большую роль при установлении областей сноса и характера пород, подвергшихся разрушению в процессе осадкообразования, а также обнаружении коренных редкометальных месторождений и т. д.

Как указывалось выше, редкие элементы в совокупности составляют примерно 0,1% от веса земной коры (фиг. 2). Нет сомнения, что по мере изучения редких элементов количественная роль их в земной коре будет переоценена.



Фиг. 2. Распространение элементов в земной коре

Современные данные по средним содержаниям химических элементов не дают полного представления о распространенности их в различных типах пород и в земной коре в целом. Главной причиной такого неудовлетворительного положения в этом вопросе является отсутствие целеустремленного подхода к сбору и обработке материала по данной проблеме.

Изучение среднего химического состава земной коры привлекало и привлекает внимание многих исследователей, однако систематических работ по этой проблеме до сих пор не проводится.

Начало исследованиям в этом направлении было положено в конце прошлого столетия Кларком (Clarke, 1898). В дальнейшем эта работа была продолжена им совместно с Вашингтоном (Clarke, Washington, 1924). Было дано первое представление о среднем химическом составе земной коры (для пятидесяти элементов). Хотя за прошедшие десятилетия после Кларка и Вашингтона накопился обширный дополнительный фактический материал, который позволил некоторым исследователям (Хевеши и др., 1935; И. и В. Ноддаки, 1935; Ферсман, 1955; Goldschmidt, 1954; Rankama a. Sahama, 1950; Виноградов, 1956, 1962; Fleischer, 1953, 1955; Mason, 1958; Дегенхардт, 1959; Krishnan, 1956; Turekian, Wedepohl, 1961 и др.) уточнить среднее содержание отдельных элементов и особенно редких, к сожалению, он недостаточен и

отображает отсутствие единого систематического подхода к решению этой важной проблемы.

Наиболее существенными недостатками исследований в области изучения химического состава земной коры являются отсутствие учета площадного распределения пород и характера распределения элементов в различных породах. Используемые цифровые данные многочисленных исследователей нередко получены ими при выполнении самых разнообразных работ и с применением различных методов. Кроме того, эти данные в целом ряде случаев относятся к породам подчас случайных районов, в то время как обширные территории остаются не исследованными. Следовательно, тот фактический материал, который кладется в основу выведения средних содержаний химических элементов, является в значительной степени разнородным, что обусловливается также применением различных методов отбора проб и анализа. Эти недостатки в полной мере свойственны и обширным основополагающим работам Кларка и Вашингтона. Исследователи не учитывали количественного различия в распределении типов пород на земной поверхности, полагая, что наиболее распространенные породы должны быть представлены и наибольшим числом анализов. Однако это положение нельзя признать верным, так как, например, для пород в районах старых рудных областей, понятно, имеется больше анализов, чем для пород в районах мало исследованных. Средние содержания элементов были выведены Кларком и Вашингтоном на основании шести тысяч наиболее достоверных анализов пород как среднее арифметическое. При этом Кларк и Вашингтон считали, что земная кора состоит на 95% из изверженных пород и только 5% земной коры слагают породы осадочные.

Позже появлялся другой метод, широко использованный Гольдшмидтом, Ноддаками и Хевеши. Вместо того чтобы анализировать отдельные образцы горных пород и затем высчитывать средний состав, эти исследователи брали искусственно составленные смеси из 300—400 отдельных образцов в соотношениях, которые отвечали среднему составу земной коры. На основе анализов этих смесей получали кларковые величины для отдельных элементов.

Значительно позже Н. Н. Разумовский (1941) и Аренс (Ahrens, 1954) обратили внимание на то, что для правильного вычисления средних, наиболее часто встречающихся содержаний элемента необходимо учитывать характер распределения его в породе. Действительно, в большинстве случаев средние арифметические значения оказываются неверными и имеют завышенное значение.

Проблема кларков является международной и может быть удовлетворительно решена только в результате совместных усилий научных организаций ряда стран, работающих по единой программе, предусматривающей единую схему сбора каменного материала в поле и подготовки его к химическому анализу, единые методы анализов при наличии межлабораторных стандартов, единые методы последующей обработки цифрового материала. Естественно, отбор проб должен производиться с учетом распространенности пород, их разнообразия и фациальных разновидностей, а также возраста. Только в этом случае полученные цифры будут сопоставимы, будут характеризоваться относительно большой точностью и могут лечь в основу крупных научных обобщений.

Такой подход к решению проблемы, несомненно, даст серьезные научные и практические результаты. Точная оценка распространенности и выяснение законов распределения химических элементов,

Таблица 1

Среднее содержание редких элементов в главных типах пород
(По А. П. Виноградову, 1962)

Элемент	Породы					2 части кислых пород + 1 часть основных пород
	ультраосновные	основные	средние	кислые	осадочные	
Li	$5\cdot10^{-5}$	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	$6\cdot10^{-3}$	$3{,}2\cdot10^{-3}$
Be	$2\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-5}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$5{,}5\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$3{,}8\cdot10^{-4}$
Sc	$5\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-3}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-3}$
V	$4\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-2}$	$9\cdot10^{-3}$
Ga	$2\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$1{,}9\cdot10^{-3}$
Ge	$1\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-4}$
Se	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$
Rb	$2\cdot10^{-4}$	$4{,}5\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$	$1{,}5\cdot10^{-2}$
Sr	$1\cdot10^{-3}$	$4{,}4\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-2}$	$4{,}5\cdot10^{-2}$	$3{,}4\cdot10^{-2}$
Y	—	$2\cdot10^{-3}$	—	$3{,}4\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-3}$	$2{,}9\cdot10^{-3}$
Zr	$3\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$	$1{,}7\cdot10^{-2}$
Nb	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$
Ru	—	—	—	—	—	—
Rh	—	—	—	—	—	—
Pd	$1{,}2\cdot10^{-5}$	$1{,}9\cdot10^{-6}$	—	$1\cdot10^{-6}$	—	$1{,}3\cdot10^{-6}$
Cd	$5\cdot10^{-6}$	$1{,}9\cdot10^{-5}$	—	$1\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	$1{,}3\cdot10^{-5}$
In	$1{,}3\cdot10^{-6}$	$2{,}2\cdot10^{-5}$	—	$2{,}6\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-6}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$
Te	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1{,}10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-7}$
Cs	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	—	$5\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$3{,}7\cdot10^{-4}$
La	—	$2{,}7\cdot10^{-3}$	—	$6\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	$4{,}9\cdot10^{-3}$
Ce	—	$4{,}5\cdot10^{-3}$	—	$1\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-3}$
Pr	—	$4\cdot10^{-4}$	—	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$	$9\cdot10^{-4}$
Nd	—	$2\cdot10^{-3}$	—	$4{,}6\cdot10^{-3}$	$2{,}3\cdot10^{-3}$	$3{,}7\cdot10^{-3}$
Pm	—	—	—	—	—	—
Sm	—	$5\cdot10^{-4}$	—	$9\cdot10^{-4}$	$6{,}5\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{-4}$
Eu	$1\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-4}$	—	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$
Gd	—	$5\cdot10^{-4}$	—	$9\cdot10^{-4}$	$6{,}5\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{-4}$
Tb	—	$8\cdot10^{-5}$	—	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$9\cdot10^{-5}$	$1{,}9\cdot10^{-4}$
Dy	$1\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-4}$	—	$6{,}7\cdot10^{-4}$	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$
Ho	—	$1\cdot10^{-4}$	—	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1{,}7\cdot10^{-4}$
Er	—	$2\cdot10^{-4}$	—	$4\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$3{,}3\cdot10^{-4}$
Tu	—	$2\cdot10^{-5}$	—	$3\cdot10^{-5}$	$2{,}5\cdot10^{-5}$	$2{,}7\cdot10^{-5}$
Yb	—	$2\cdot10^{-4}$	—	$4\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$3{,}3\cdot10^{-4}$
Lu	—	$6\cdot10^{-5}$	—	$1\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-5}$	$8\cdot10^{-5}$
Hf	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Ta	$1{,}8\cdot10^{-6}$	$4{,}8\cdot10^{-5}$	$7\cdot10^{-5}$	$3{,}5\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$
Re	—	$7{,}1\cdot10^{-8}$	—	$6{,}7\cdot10^{-8}$	—	$7\cdot10^{-8}$
Ir	—	—	—	$6{,}3\cdot10^{-7}$	—	—
Pt	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	—	—	—	—
Tl	$1\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Th	$5\cdot10^{-7}$	$3\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$
U	$3\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-5}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$3{,}5\cdot10^{-4}$	$3{,}2\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$

в частности редких, в земной коре будут способствовать решению самых разнообразных геологических проблем: выявлению условий концентрации тех или иных элементов в различных комплексах пород, выяснению эволюции во времени вещественного состава земной коры, выявлению редкоэлементных геохимических провинций, играющих важную роль при поисках месторождений редких элементов, и т. д.

В настоящей работе за основу взяты средние содержания редких элементов в различных породах и в земной коре в целом, по А. П. Виноградову (1962), обобщившему все имеющиеся сведения по данному вопросу в мировой литературе. Несомненно, эти цифры (табл. 1) только в первом приближении отвечают истинному содержанию редких элементов в породах и в земной коре и будут в процессе дальнейших исследований неоднократно изменяться и уточняться. Тем не менее и в таком виде они дают представление о характере распределения редких элементов в земной коре и различных типах пород, о соотношении их друг с другом.

Из анализа приведенных цифр видно, что наиболее распространенными из редких элементов являются рубидий, цирконий и редкие земли. В наименьших количествах содержатся в земной коре селен, теллур, кадмий, индий, таллий.

Если принять содержание всех редких элементов в земной коре за 100%, то содержание циркония составит 22,37, рубидия — 19,74, ванадия — 11,84, церия — 10,53, лантана — 6,58, неодима — 4,86, лития — 3,94, иттрия — 3,94, ниобия — 2,63, галлия — 2,63%, т. е. десять элементов составляют около 90% (фиг. 3) от суммы всех редких элементов в земной коре и только примерно 10% приходится на остальные редкие элементы.

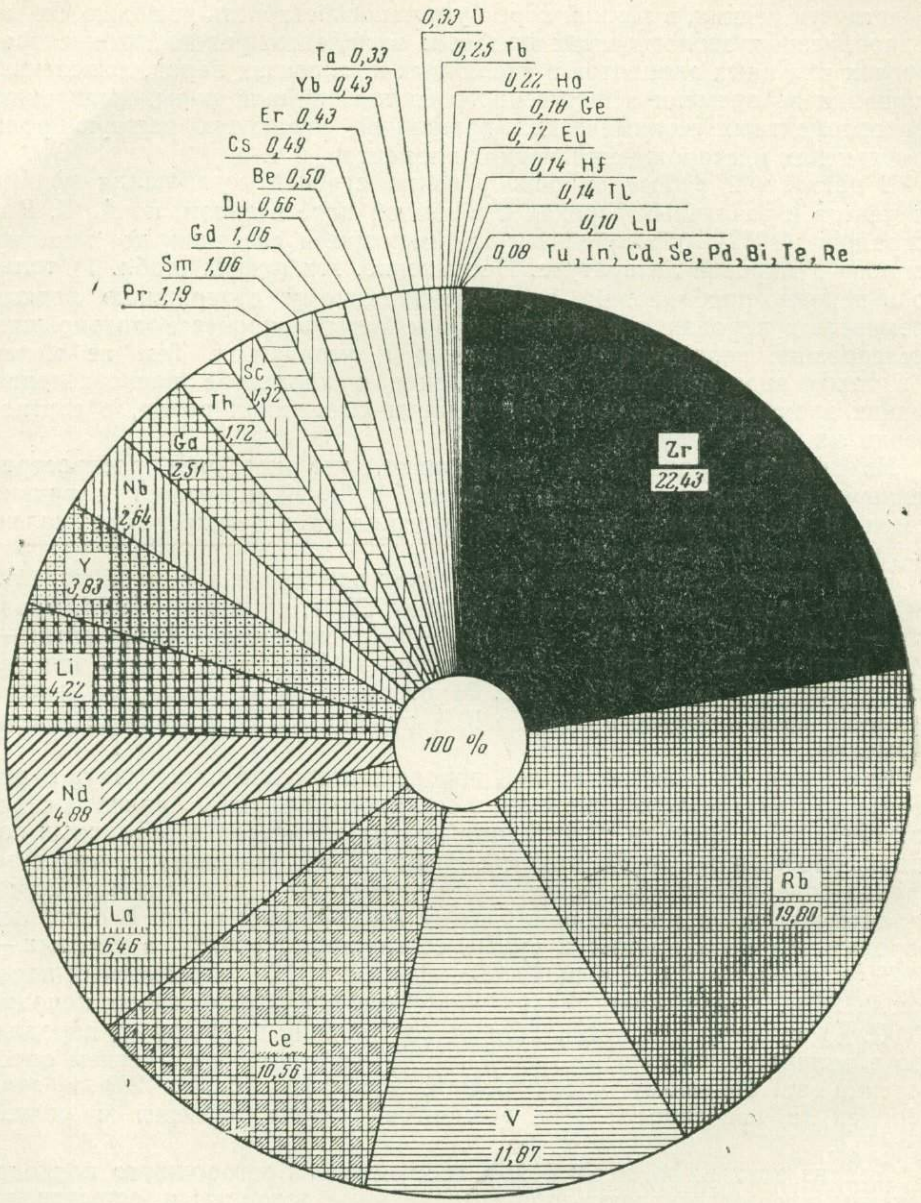
Как известно, в любой горной породе в принципе присутствуют все элементы менделеевской системы, в том числе и редкие. Анализ последних сведений о среднем содержании редких элементов в различных породах, обобщенных А. П. Виноградовым (1962), показывает, что суммарное содержание этих элементов в различных типах горных пород характеризуется примерно одним и тем же порядком цифр. В основных породах редкие элементы в сумме составляют 0,097%, в средних — 0,135, в кислых — 0,117, в щелочных сиенитах 0,15[1], в осадочных породах 0,124%. Содержание редких элементов в ультраосновных породах (0,009%) существенно отличается от содержания их в других породах, что в значительной степени, по-видимому, связано с отсутствием определений по большому числу редких элементов (около 20) в этих породах (в особенности для элементов группы платины и редких земель).

Анализ этих цифр, несомненно, требует очень осторожного подхода, так как они представляют собой усредненные величины и, естественно, не улавливают всей специфики разнообразных пород одного и того же класса.

Изучение количественных соотношений редких элементов в различных типах горных пород показывает, что каждому типу пород присуща своя парагенетическая ассоциация редких элементов.

В ультраосновных породах к настоящему времени определено примерно 25 элементов из группы редких. Все они содержатся в этих породах в количествах, меньших, чем кларковые их величины для земной коры, и меньших, чем в кислых породах. Типичной ассоциацией редких элементов в ультраосновных породах является группа

[1] Вычислено по данным Турекьяна и Ведеполя.



Фиг. 3. Диаграмма относительных содержаний редких элементов в земной коре (при сумме редких элементов, равной 100%)

платины, о чем свидетельствуют тесная связь этих элементов с указанными породами, наблюдаемая в природе, а также среднее содержание палладия в этих породах, в десять раз превышающее содержание его в основных породах и в земной коре в целом. Следует принять во внимание, что только в связи с этими породами известны месторождения платины.

Наиболее характерными редкими элементами для основных пород являются ванадий, стронций, кадмий, скандий, а также элементы группы

платины. Содержание ванадия, кадмия, скандия, стронция в основных породах в несколько раз выше величин их кларков для земной коры в целом и значительно превышает их содержание в гранитах. Из месторождений в связи с этими породами известны только ванадиевые. Некоторые редкие элементы (цирконий, гафний, иттрий, редкие земли, ниобий, тантал, галлий, индий) находятся в основных породах в количествах, близких к кларковым, остальные редкие элементы (литий, рубидий, цезий, таллий и др.) присутствуют в них в резко пониженных количествах.

Типичные редкие элементы — литий, рубидий, иттрий, группа редких земель, цезий, бериллий и тантал — содержатся в гранитоидах в повышенных количествах по сравнению с кларками земной коры, а с дериватами и постмагматическими образованиями гранитоидов (пегматитами, грейзенами, альбитизированными гранитами) часто связаны месторождения этих элементов. Такие элементы, как скандий и ванадий, характерные для основных пород, в кислых породах присутствуют в резко пониженных количествах. Остальные редкие элементы (цирконий, гафний, ниобий) содержатся в этих породах в количествах, близких к величинам их кларков для земной коры. Однако в дериватах гранитов и эти элементы (редкие земли, ниобий, тантал) иногда дают повышенные (до промышленных) концентрации.

Наиболее типичными редкими элементами для щелочных пород являются цирконий, галлий, гафний, ниобий, бериллий, стронций и редкие земли цериевой группы. Содержание этих элементов в щелочных породах в несколько раз превышает их кларки для земной коры. С щелочными породами, их фациями и фазами связаны крупные месторождения указанных элементов. Остальные редкие элементы для пород щелочного комплекса не характерны и содержатся в них в количествах, равных или меньше кларковых для земной коры.

Таким образом, каждой группе магматических пород свойственны свои месторождения редких элементов. С ультраосновными породами связаны месторождения группы платины, а с пироксенитами — повышенные концентрации скандия, с основными породами — месторождения ванадия. В связи с гранитами известны месторождения практически всех редких элементов, за исключением платиноидов. Щелочные породы характеризуются месторождениями циркония, гафния, ниобия, тантала, редких земель цериевой группы.

Породы переходного ряда от гранитов к щелочным, от основных к кислым и т. д. по характеру ассоциаций редких элементов занимают промежуточное положение между главными типами пород. Так, например, щелочным гранитам и щелочным сиенитам свойственны повышенные концентрации редких земель иттриевой группы, циркония, ниобия, тантала и др., т. е. смешанные ассоциации редких элементов, содержащихся, с одной стороны, в гранитах, с другой — в нефелиновых сиенитах.

Среди осадочных пород редкие элементы в наибольшем количестве содержатся в глинах и глинистых сланцах. По данным А. П. Виноградова (1962), в них накапливаются бор, селен, цезий, литий, отчасти рубидий, галлий, германий, скандий. Содержание бора и селена в десять раз, а лития и цезия в полтора-два раза превышает среднее содержание этих элементов в кислых магматических породах. Среднее содержание таких элементов, как рубидий, галлий, германий и скандий, очень близко к содержанию этих элементов в тех магматических породах, где оно достигает максимального значения. Особое место по содержанию редких элементов среди глинистых отложений занимают

глинисто-углистые, или «горные», сланцы, резко обогащенные органическим веществом. В них концентрируются уран, ванадий, селен, редкие земли.

В песчаниках средние содержания редких элементов распределяются очень неравномерно. В особо благоприятной обстановке в них (в виде скоплений терригенного монацита, циркона, бадделеита, колумбита, танталита и др.) присутствуют скандий, иттрий и редкоземельные элементы, цирконий, гафний, ниобий, тантал, значительно реже — теллур. Кроме того, некоторые разновидности песчаников могут быть обогащены редкими элементами, не связанными с акцессорными минералами. Это медистые песчаники, в которых концентрируются кадмий, скандий, редкие земли, таллий, германий, ванадий, селен и рений, тесно ассоциирующие с медной минерализацией; урансодержащие песчаники, в которых с органическим веществом парагенетически связаны концентрации урана, селена и редких земель.

В карбонатных породах (известняки, доломиты, сидериты) содержание редких элементов незначительно. По сравнению с кларковыми количествами в этих породах чаще всего накапливается стронций. Концентрация этого элемента в них в полтора-два раза превышает кларк его в земной коре (Graf, 1960). Накопление редких элементов в карбонатных породах зависит от их минералогического состава и содержания в них рассеянного органического вещества. Так, например, сильно битуминозные известняки Ферганской долины содержат повышенное количество галлия; сидериты накапливают в себе бериллий, индий и редкие земли и т. п.

Менее распространенные типы осадочных пород, такие как угли, фосфориты, соли, бокситы и железные гидроокисные руды, содержат в себе более определенный набор концентрирующихся редких элементов. Для углей характерны скопления германия, ванадия, молибдена, урана, бора, лития, галлия, редких земель и висмута. В фосфоритах накапливаются уран, редкие земли, бор, стронций, скандий, йод, цирконий, селен и др. В солях (сульфатолитах и галолитах) установлены повышенные количества стронция, рубидия и изредка селена (?); остальные редкие элементы в этих образованиях не накапливаются. В бокситах концентрируются галлий, ванадий, ниобий, цирконий, стронций, скандий и др. редкие элементы. Наконец, гидроокисные железные руды содержат в повышенном количестве германий, мышьяк, ванадий, скандий, редкие земли и некоторые другие редкие элементы.

Редкие элементы встречаются в природе как в типичном рассеянном состоянии, так и в виде значительных концентраций. Однако в последнем случае доля концентрированного вещества по сравнению с общим — валовым содержанием редких элементов незначительна. Так, например, согласно А. А. Беусу (1959), количество атомов бериллия, сконцентрированных в составе бериллиевых минералов, составляет не более тысячной доли процента от общего количества его атомов в земной коре.

Большинство редких элементов образует собственные минералы, и только для двух из них (рубидия и гафния) пока такие минералы неизвестны. Близость кристаллохимических свойств указанных элементов свойствам главных породообразующих (Rb—K) или рудообразующих элементов (Hf—Zr) приводит к сильному рассеянию их в минералах-носителях, что не способствует образованию собственных минералов. Так, рубидий концентрируется в сотни раз по сравнению с его кларком в земной коре в микроклине — амазоните — до 3, мусковите — 1,6, лепидолите — до 2,4% и др. Это свидетельствует о том, что минералы

указанных элементов могут образоваться в земной коре только в исключительно благоприятно сложившихся условиях. Видимо, одним из решающих факторов, способствующих концентрации редких элементов, является летучесть их соединений. Это свойство позволяет многим редким элементам обособиться от массы остальных элементов.

Всего известно свыше 400 минералов редких элементов и их разновидностей, в то время как минералов-носителей насчитывается около 1000. От общего числа минеральных видов минералы редких элементов составляют около 10%. Надо, однако, учесть, что в связи со все возрастающим интересом к редким элементам со стороны промышленности и расширением исследований в области геологии и минералогии этих элементов список редкометальных минералов все время пополняется. Из всех открытых за последнее время (1954—1961 гг.) новых минералов около 25% приходится на редкометальные. При этом сотрудниками ИМГРЭ открыто 26 новых минералов редких элементов.

В. И. Вернадский неоднократно подчеркивал, что число известных минералов в земной коре исключительно мало, особенно по сравнению с числом органических соединений. И это совершенно верно. Уже сейчас становится ясно, что число минералов редких элементов в природе должно быть значительно больше. К этому выводу мы приходим исходя из следующих соображений.

Если проанализировать ход процессов минералообразования, то можно представить, что многие минералы редких элементов образуются в этих процессах в таких выделениях, которые нами сейчас не диагносцируются из-за малой разрешающей способности имеющихся оптических приборов. В подтверждение этого положения рассмотрим основные особенности геохимической истории редких элементов в процессе кристаллизации магмы и ее производных.

1. Часть из них благодаря изоморфизму с главными породообразующими элементами входит на правах изоморфной примеси в породообразующие минералы (рубидий, цезий, литий и др.).

2. Часть редких элементов, помимо вхождения в виде изоморфной примеси в породообразующие минералы, концентрируется в остаточных растворах и на определенной стадии образует собственные редкометальные минералы, наблюдаемые с помощью современной аппаратуры.

3. В процессе кристаллизации тот или иной редкий элемент на определенной стадии начинает формировать кристаллическую структуру собственного минерала, но вследствие низкой концентрации в растворе или большой вязкости среды и быстрой потери тепла прекращает свой рост и остается в зародышевом состоянии в виде выделения исключительно малого размера. Такие тонкораспыленные агрегаты различных минералов (минералогические пыли) пока что не улавливаются нашими приборами и выпадают из поля зрения исследователей.

Совершенно ясно, что присутствие ряда элементов в породообразующих и других минералах мы приписываем изоморфизму, в то время как эти элементы находятся здесь в виде очень мелких выделений самостоятельных минералов, не улавливаемых при исследовании современными приборами.

4. И, наконец, часть редких элементов, не достигнув соответствующей концентрации, необходимой для образования их собственных минералов, и не войдя по той или иной причине в виде изоморфной примеси в другие минералы, остается в распыленном состоянии в той форме, в какой они существовали к концу процесса минералообразования.

По-видимому, они находятся в рассеянном молекулярном состоянии. Также не исключена возможность нахождения ряда редких элементов в форме атомов. В сущности молекулярные редкометальные соединения представляют собой также минералы.

В связи со сказанным возникает необходимость создания новой ветви минералогии — микроминералогии, чему уже благоприятствует уровень современной научно-исследовательской аппаратуры. Имеются все основания надеяться на то, что при развитии этой отрасли знаний нам откроется новый мир — мир микроминералов. Открытие этих минералов заполнит пробел в наших знаниях о форме нахождения редких элементов в магматических породах и минералах, расширит список минеральных видов, что будет способствовать дальнейшему развитию как минералогии, так и геохимии.

Из всех известных в настоящее время редкометальных минералов наибольшее число минеральных видов характерно для ниобия и тантала — 86, редких земель — 55, бериллия — 40, селена — 39, теллура — 42 и циркония — 27, наименьшее — для галлия — 1, скандия и цезия — по 2, таллия и кадмия — по 5 и т. д. По классам минералы редких элементов распределяются следующим образом. На окислы и гидроокислы приходится 98 минеральных видов, на силикаты — 137, на сульфиды, селениды и теллуриды — 76, на фосфаты — 39, на карбонаты и фтор-карбонаты — 23, на сульфаты, бораты и др.— 39. Остальные классы имеют небольшое число представителей. Так, из самородных редкометальных минералов известно три вида, из галлоидов — семь и т. д.

Наибольшее количество минералов редких элементов связано с кислыми и щелочными комплексами пород и их дериватами. Надо сказать, что только небольшое число минералов редких элементов образует промышленные скопления. Чаще же они встречаются в незначительных количествах и представляют минералогическую редкость. В ряде же случаев элементы, такие как селен, теллур, германий, галлий, таллий, хотя и образуют собственные минералы, извлекаются из минералов-носителей.

Распределение редких элементов и их минералов в земной коре подчиняется определенным закономерностям. Наибольшие их концентрации, как правило, приурочены к апикальным частям интрузивов, к поздним фазам многофазных массивов, к хорошо дифференцированным интрузивам, постмагматическим образованиям, в том числе и жильным. Основная масса редких элементов в процессе магматического минералообразования концентрируется на конечных стадиях процесса.

Образование месторождений редких элементов происходит только в особых местах земной коры в результате процессов дифференциации вещества, процессов, зарождающихся и протекающих в специфических участках магм и пород, в условиях, где создаются предпосылки для проявления специфических физико-химических свойств редких элементов и их соединений, отличающих их от общей массы главных элементов. При этом в образовании любого генетического типа месторождения принимает участие разнообразный комплекс факторов: эманационный, кристаллизационный, гравитационный, ассимиляционный, фактор экстракции и др.

ЛИТИЙ

Литий открыт в 1817 г. шведским химиком Арфведсоном при анализе минерала петалита (Li, Na)[$AlSi_4O_{10}$]. Название элемент получил от греческого слова «литос» — камень. Арфведсон изучил свойства соединений лития и установил принадлежность его к щелочным металлам.

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева литий находится в подгруппе щелочных металлов первой группы. Его порядковый номер 3, атомный вес 6,94. В природе известно два устойчивых изотопа — Li^6 и Li^7, распространенность которых соответственно составляет 7,52 и 92,48%. Изучение относительной распространенности изотопов лития в сподумене, лепидолите, циннвальдите и петалите из различных месторождений (Орджоникидзе, 1960) указывает на постоянство его изотопного состава.

Атомы лития имеют сферическую симметрию типа атомов благородных газов. Электронная структура атома $(1s)^2$ $(2s)^1$.

Литий — металл серебристо-белого цвета, мягкий, легко режется ножом, очень пластичный. Самый легкий из всех известных в природе металлов: удельный вес его 0,534 *г/см*^{3}. Температура плавления 180°, кипения 1330° (при 1 *атм*).

Характерной особенностью лития является его исключительная реакционная способность. Он легко образует окислы, гидраты и нитриды. На воздухе быстро покрывается темно-серым налетом Li_2O и нитрида Li_3N. В сухом кислороде при нагревании до 200° С не окисляется. При дальнейшем нагревании горит ослепительно белым пламенем, превращаясь в окись. Разлагает воду с выделением водорода. При нагревании образует с водородом гидрид LiH, а с углеродом — карбид Li_2C_2. При комнатной температуре энергично соединяется с фтором и хлором. Легко образует комплексные соединения, особенно с аммиаком и углеводородами. Хорошо растворяется во всех кислотах. В концентрированной азотной кислоте плавится и загорается.

Большинство солей лития сравнительно хорошо растворимо в воде, а также в органических растворителях (спирте, эфире и др.). Исключением являются Li_2CO_3 и особенно Li_3PO_4, которые плохо растворимы в воде.

По химическим свойствам литий очень близок к натрию, калию, рубидию и цезию. Однако по кристаллохимическим свойствам (табл. 2) и главным образом по размеру радиуса иона он резко отличается от других щелочных элементов и в особенности от калия (1,33 Å), рубидия (1,49 Å) и цезия (1,65 Å). Ближе всего в ряду щелочных металлов литий по размеру ионного радиуса стоит к натрию (Na 0,98 Å), из элементов других групп — к двухвалентному железу (Fe^{2+} 0,80 Å) и магнию (Mg 0,74 Å), в меньшей степени — к алюминию (Al 0,57 Å).

Таблица 2

Некоторые свойства лития, рубидия, цезия и других близких к ним элементов

Элемент	Порядковый номер	Атомный вес	Координационное число	Радиус атома, Å	Радиус иона, Å	Температура плавления, °C	Ионный потенциал, *в*	Потенциал ионизации, *в*	Электроотрицательность, *ккал/г-атом*
Li	1	6,940	6	1,56	0,68	186	1,47	5,39	125
Be	4	9,013	4	1,12	0,34	1284	2,94	18,14	210
Na	11	22,997	6	1,91	0,98	97,5	1,02	5,14	118
Mg	12	24,32	6	—	0,74	—	—	14,97	174
Al	13	26,97	6	—	0,57	—	5,26	28,31	220
K	19	39,100	12	2,38	1,33	62,3	0,75	4,34	100
Fe^{+2}	26	55,84	6	—	0,80	—	4,50	16,24	185
Rb	37	85,48	12	2,5	1,49	38,5	0,67	4,16	97
Cs	55	132,91	12	2,70	1,65	28,5	0,60	3,88	89
Tl	81	204,39	12	1,71	1,49	303	0,67	6,11	140
Исследователь	—	—	Green (1959)	Н. В. Белов, Г. Б. Бокий (1954)		М. П. Славинский (1952)	Кэй, Лэби (1949)	Green (1959)	

В природных соединениях литий, как правило, находится в шестерной координации, изоморфно замещая Mg, Fe^{2+} и Al, находящиеся также в шестерной координации. И только в петалите он в четверной координации. В этом случае конфигурация его тетраэдра несколько изменена (Zemann — Hedlick, Zemann, 1955).

Литий применялся еще в прошлом столетии, но только для нужд медицины. В настоящее время литий и его соединения используются во многих важнейших областях современной техники: в ядерной энергетике, в производстве специальных топливных материалов высокой эффективности, в стекольной и керамической промышленности, в производстве смазочных масел, баббитов и специальных сплавов, в установках для кондиционирования воздуха и др. (Коган, 1959, 1960; Лившиц, 1956; Нейман, Садиленко, 1958; Шамрай, 1952; Landolt, 1961; Schreck, 1959 и др.). Железо-никелевые и кадмиево-никелевые щелочные аккумуляторные батареи с добавками едкого лития нашли применение на железнодорожном транспорте, в шахтных электровозах, рудничных лампах, тягачах, автокарах, автомашинах, в радиоустановках.

Природные соединения лития — лепидолит, амблигонит, петалит, частично сподумен, а также карбонат лития и др.— широко используются в производстве опаловых, легкоплавких и теплоустойчивых боросиликатных и других стекол, флинтгласа, стекол для изготовления катодно-лучевых трубок и телевизионных кинескопов, специальных стекол с электроизоляционными свойствами, светочувствительных стекол, фарфора, фаянса, жаростойкой и термостойкой керамики, огнеупорных и диэлектрических материалов, глазурей и эмалей. Применение лития в стекольной и керамической промышленности непрерывно расширяется.

Металлический литий и различные литиевые соединения нашли применение в производстве пластмасс, синтетического каучука и консистентных смазок для высокоточных приборов и механизмов, работающих в условиях резкого изменения температур.

Литийалюминийгидрид — ценный реагент для многочисленных реакций органического синтеза.

В металлургии литий и его соединения служат в качестве дегазаторов, раскислителей и модификаторов, для придания меди и медным сплавам высокой электропроводности; они вводятся в составы антифрикционных подшипниковых сплавов. В последнее время получен новый сплав алюминия с литием, применяемый в авиастроении (по сообщению американской печати).

Исключительная гигроскопичность бромистого и особенно хлористого лития используется в системах кондиционирования воздуха (регулирование его влажности и температуры) на промышленных предприятиях, в учреждениях и в жилых домах.

Едкий литий активно поглощает CO_2. На этом основано применение его для очистки воздуха в подводных лодках, самолетах (респираторы).

Соединения лития используются в производстве катализаторов, люминофоров, отбеливающих веществ, сухих электрических батарей, антиобледенителей для самолетов, типографских и других красок, холодильников, в пищевой промышленности, в пиротехнике. Недавно освоено применение литий-цинковых ферритов.

В настоящее время на водородные и другие соединения лития обращается особое внимание в связи с проблемой создания высококалорийного, так называемого химического топлива.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Литий относится к числу элементов, сравнительно широко распространенных в природе. В метеоритах, по Ранкама и Сахама (Rankama, Sahama, 1950), содержится 0,0004% лития. Для хондритов Штрок указывает 0,00035% лития (Strock, 1936), Ранкама и Сахама — 0,0005, Пинсон — 0,00027 (Pinson a. oth., 1953), Хорстман (1959) — 0,00040%.

Различные исследователи приводят разные значения для среднего содержания лития в земной коре (табл. 3). Дальнейшие исследования, несомненно, приведут к уточнению значения кларка лития.

Таблица 3

Среднее содержание лития в земной коре

Li, %	Исследователь	Li, %	Исследователь
0,004	Clarke, Washington (1924)	0,005	А. П. Виноградов (1956)
0,005	А. Е. Ферсман (1939)	0,003	Mason (1958)
0,0065	А. П. Виноградов (1949)	0,0032	А. П. Виноградов (1962)

В земной коре литий находится как в рассеянном, так и в концентрированном состоянии. Как и для большинства редких элементов, для него характерно преобладание рассеянной формы. Однако в некоторых грейзеновых образованиях и особенно в литиевых гранитных пегматитах он встречается главным образом в виде самостоятельных минералов.

В настоящее время насчитывается 24 собственных минералов лития, из которых пятнадцать относится к классу силикатов, семь относятся к классу фосфатов, один является боратом и один — галоидом (табл. 4).

Таблица 4

Минералы лития

Минерал	Формула	Содержание Li_2O, %
Галоиды		
Криолитионит	$Na_3Li_3Al_2F_{12}$	11,5—12
Бораты		
Родицит	$KNaLi_4Al_4\ [Be_3B_{10}O_{27}]$	7,8
Силикаты		
Сподумен	$LiAl\ [SiO_3]_2$	5,9—7,6
Бикитаит	$LiAl\ [SiO_3]_2 \cdot H_2O$	6,5
Гольмквистит	$Li_2(Mg,Fe^{2+})_3(Fe^{3+},Al)_2Si_4O_{11} \cdot 2(OH,F)_2$	2,1—3,5
Циннвальдит	$KLiFe^{2+}Al[AlSi_3O_{10}]\ (OH,F)_2$	2,9—4,5
Протолитионит	$K(Li,Fe,Al,Mg)_3\ [Al,Si_3O_{10}]\ (F,OH)_2$	1,44
Криофиллит	$K(Li,Fe,Al)_3[Al,Si_3O_{10}](F,OH)_2$	5,0—5,5
Лепидолит	$KLi_m(Fe,Mg)_nAl_p[Al_qSi_{4-q}O_{10}]\ (F,OH)_2$	3,19—5,7
Полилитионит	$KLi_2Al[Si_4O_{10}](F,OH)_2$	3,7—7,7
Тайниолит	$KLiMg_2[Si_4O_{10}]F_2$	2,4—3,8
Сподиофиллит	$K(Li,Mg)_3[AlSi_3O_{10}](F,OH)_2$	0,22—0,68
Кукеит	$LiAl_4[Si_3AlO_{10}](OH)_8$	0,8—4,3
Манандонит	$LiAl_4[Al,BSi_2O_{10}](OH)_8$	4,0
Петалит	$Li[AlSi_4O_{10}]$	2,0—4,1
Эвкриптит	$Li[AlSiO_4]$	6,1
Сянхуалит	$Li_2Ca_3[BeSiO_4]_3F_2$	5,8
Фосфаты		
Трифилин—литиофиллит	$Li(Fe,Mn)PO_4$—$Li(Mn,Fe)\ PO_4$	5,51—8,62
Сиклерит	$Li_{>1}(Mn^{2+},Fe^{3+})\ PO_4$	0,6—3,8
Литиофосфат	$Li_3[PO_4]$	37,1
Амблигонит—монтебразит	$LiAl(PO_4)F$—$LiAl(PO_4)(OH)$	6,4—9,0
Гебронит	$LiAl\ [PO_4)(F,OH)$	9,09—9,24
Таворит	$LiFe^{3+}(PO_4)(OH)$	7,6
Бастинит	$5(Mn,Fe,Li)O \cdot 2P_2O_5 \cdot nH_2O$	?

Обычно низкое весовое содержание окиси лития в собственно литиевых минералах (0,6—12%) объясняется главным образом очень малым атомным весом лития, а также тем, что его минералы, как правило, представляют собой двойные соли. Образование литием двойных солей, по-видимому, обусловлено малыми значениями его энергетических показателей, вследствие чего он не может строить самостоятельных кристаллических структур и «нуждается в помощи» энергетически более «сильных» элементов. Простой состав литиофосфата не опровергает этого предположения, поскольку данный минерал образуется по амблигониту в специфических, гипергенных или позднегидротермальных условиях (Матиас, 1957).

Преобладающее число литиевых минералов встречается в пегматитах и постмагматических образованиях гранитного комплекса пород. И только полилитионит и тайниолит характерны для пегматитов нефелиновых сиенитов.

В гранитных пегматитах широко развиты сподумен, петалит, амблигонит, лепидолит и другие литиевые минералы. При этом сподумен,

петалит и амблигонит обычно характерны для ранних парагенетических ассоциаций минералов. В отличие от них лепидолит образуется, как правило, на заключительных стадиях пегматитового процесса и встречается обычно в ассоциации с клевеландитом, рубеллитом, иногда поллуцитом и другими нелитиевыми минералами.

Менее развита литиевая минерализация в грейзенах, в которых установлены только циннвальдит, лепидолит, реже амблигонит.

В катионной части минералов лития совместно с ним преимущественно находятся алюминий, железо, реже калий и магний, а иногда бериллий, кальций, натрий и марганец. С большинством из этих элементов литий изоморфен как в собственных минералах, так и в других (нелитиевых) минералах.

Близость кристаллохимических свойств лития с рядом других элементов позволяет ему входить в качестве изоморфной примеси в состав многих породообразующих минералов. К настоящему времени количественными методами на литий проанализировано свыше 150 минеральных видов, из них литий обнаружен более чем в 80 в количествах 0,0002 или 0,001% (в зависимости от точности метода анализа, табл. 5).

Содержание лития в галогенидах, карбонатах, сульфатах и боратах обычно составляет тысячные доли процента и лишь в отдельных случаях достигает сотых долей процента. Форма нахождения лития в этих минералах не совсем ясна. Наряду с изоморфными примесями лития здесь возможно наличие его соединений в жидких включениях.

Относительно высоким содержанием лития (до сотых долей процента) отличаются вольфрамиты. Литий присутствует в них, по-видимому, в виде изоморфной примеси, замещая двухвалентное железо.

Высокие содержания лития (до десятых долей процента), отмечаемые во вторичных фосфатах, развивающихся по минералам изоморфных рядов литиофиллит — трифилин и амблигонит — монтебразит, скорее всего объясняются присутствием в них реликтов первичных литиевых минералов, а в отдельных случаях новообразованием литиофосфата.

В большинстве проанализированных силикатов содержание лития составляет сотые и тысячные доли процента. Наибольшие количества его (десятые доли процента) обнаружены в слюдах, амфиболах, пироксенах, минералах группы галлуазита (в керолите — до 1%), нептуните, шизолите лампрофиллите, эккерманите, турмалине и др. Повышенные содержания лития в вышеперечисленных минералах объясняются, с одной стороны, благоприятной для его вхождения кристаллической структурой этих минералов, и с другой — наиболее широким проявлением изоморфного замещения магния и двухвалентного железа литием (пироксены, амфиболы и другие минералы).

В собственно литиевых минералах и минералах-носителях для лития особенно характерен гетеровалентный изоморфизм. В природе наиболее широко проявлено изоморфное замещение магния и двухвалентного железа литием по схеме $2Mg^{2+}_{VI}$ или $2Fe^{2+}_{VI} \leftarrow Li^{1+}_{VI}\ Al^{3+}_{VI}$. Этод вид изоморфизма наблюдается в широких пределах в изоморфном ряду биотит — циннвальдит — лепидолит, а также в литиевых хлоритах, роговой обманке и турмалине.

В слюдах В. Л. Барсуков (1957) допускает изоморфное замещение литием магния по схеме $Mg^{2+}_{VI}Fe^{3+}_{VI} \leftarrow Li^{1+}_{VI}Sn^{2+}$. Кроме того, В. М. Кузьменко (1961) предполагает изоморфное замещение литием магния в биотитах,

Таблица 5

Содержание лития в минералах-носителях

№ п/п	Минерал	Li, %	Исследователь
	Галоиды		
1	Галит	До 0,007	Данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ
2	Полигалит	0,0004—0,0008	» » »
3	Сильвин	Не обн.	» » »
	Окислы		
4	Кварц	0,042	» » »
5	Варнадит	0,074	» Е. И. Семенова, ИМГРЭ
6	Криптомелан	0,001—0,195	» » »
7	Литиофорит	0,13—0,70	А. Г. Бетехтин (1950)
	Карбонаты		
8	Бастнезит	0,004	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
9	Паризит	0,037	» » »
	Сульфаты		
10	Ярозит	0,0002	» Л. И. Агаповой »
	Вольфраматы		
11	Вольфрамит	0,003—0,05	Данные химической и спектральной лабораторий ИГЕМ АН СССР
	Фосфаты		
12	Арроядит	0,005—0,36	То же
13	Гедденит	0,5	» »
14	Бериллонит	0,005	» »
15	Варулит	0,215—0,73	» »
16	Филловит	0,04—0,07	» »
17	Диккинсонит	0,17—0,22	» »
18	Цинковый рокбриджеит	0,01	» »
19	Пурпурит	0,25—1,58	Данные Н. С. Самсоновой, ИМГРЭ
20	Апатит	До 0,015	» Н. А. Солодова »
21	Гетерозит	0,19	» » »
22	Аллюодит	0,01	» » »
23	Натрофиллит	0,04	» » »
	Бораты		
24	Ашарит	0,002	» Т. Ф. Бойко »
25	Гидроборацит	До 0,0003	» » »
26	Улексит	» 0,0003	» » »
27	Калиборит	» 0,0002	» » »
	Силикаты		
28	Ортоклаз	Не обн.—0,1	» Е. В. Власовой »
29	Микроклин	Не обн.—0,085	Данные Ю. С. Слепнева, Н. А. Солодова, Н. Н. Мартьянова, В. Г. Хрюкина и др., ИМГРЭ
30	Амазонит	0,0002—0,1	То же
31	Альбит	Не обн.—0,025	» »
32	Клевеландит	0,0003—0,089	» »
33	Олигоклаз	0,0002—0,0015	» »
34	Биотит	0,002 —0,905	» »
35	Флогопит	0,002 —0,03	» »
36	Лепидомелан	0,06 —0,121	» »

Таблица 5 (окончание)

№ п/п	Минерал	Li, %	Исследователь
37	Мусковит	Не обн.—0,885	Данные Ю. С. Слепнева, Н. А. Солодова, Н. Н. Мартьянова, В. Г. Хрюкина и др., ИМГРЭ
38	Розовый мусковит	0,01	То же
39	Фуксит	0,008	» »
40	Серицит	0,086	» »
41	Жильбертит	0,047—0,43	» »
42	Онкозин	0,023	» »
43	Эфесит	0,2—0,7	» »
44	Хлорит	0,04	К. А. Власов и др. (1959); данные Е. И. Семенова и др., ИМГРЭ
45	Галлуазит	0,002—0,5	То же
46	Ферригаллуазит	0,017—0,22	» »
47	Лампрофиллит	0,5	» »
48	Куплетскит	0,022—0,045	» »
49	Лабунцовит	0,01 —0,022	» »
50	Селадонит	0,002	» »
51	Пироксен	0,0096	» »
52	Эгирин	0,005—0,079	» »
53	Нептунит	0,32 —0,67	» »
54	Шизолит	0,24	» »
55	Юкспорит	0,003 —0,007	» »
56	Лавровит	0,0001—0,001	Данные Е. И. Семенова и др., ИМГРЭ
57	Тремолит	0,001 —0,08	То же
58	Роговая обманка	0,0004—0,5	» »
59	Рибекит	0,02 —0,32	» »
60	Эккерманит	0,56	» »
61	Арфведсонит	0,11	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
62	Mg-арфведсонит	0,11 —0,23	Ю. С. Слепнев (1962)
63	Берилл	0,003—0,64	Н. А. Солодов (1960)
64	Топаз	0,029	Данные Г. Б. Мелентьева и др., ИМГРЭ
65	Гранат	Не обн.—0,026	Данные Ю. С. Слепнева, Г. Б. Мелентьева и др., ИМГРЭ
66	Турмалин	0,001—0,643	То же
67	Шерл	0,005—0,26	» »
68	Рубеллит	0,65	» »
69	Турмалин (полихромный)	0,50	» »
70	Верделит	0,35	К. А. Власов и др. (1959)
71	Содалит	0,017	То же
72	Анальцим	Не обн.—0,004	Е. И. Семенов (1960) и др.
73	Нефелин	0,017	То же
74	Гекманит	Не обн.—0,1	» »
75	Лазурит	0,0001—0,001	» » »
76	Натролит	Не обн.—0,005	» » »
77	Монтмориллонит	0,015	» » »
78	Нонтронит	0,0009	» » »
79	Гекторит	0,50	» » »
80	Керолит	До 1%	» » »
81	Чкаловит	0,002	» » »
82	Уссингит	0,0001—0,001	» » »
83	Ненадкевичит	0,022	» »

при соответствующей компенсации валентностей вследствие одновременного замещения титана ниобием ($Mg^{2+}Ti^{4+} \leftarrow Li^{1+}Nb^{5+}$), и алюминия литием в мусковитах с компенсацией валентностей за счет одновременного замещения алюминия ниобием и танталом ($2Al^{3+}_{VI} \leftarrow Li\,(Nb, Ta)^{5+}$).

В биотите известно также изоморфное замещение магния в шестерной координации и алюминия в четверной координации литием и кремнием по схеме $Mg^{2+}_{VI}\ Al^{3+}_{IV} \longrightarrow\!\!\!\!\leftarrow Li^{1+}_{VI}\ Si^{4+}_{IV}$ (Семенов, 1959). В железисто-магнезиальных слюдах возможен изоморфизм путем замещения MgO на LiF или Li (OH). Установлено, что соединения MgO и LiF кристаллизуются в сходных формах и являются изоструктурными.

При отсутствии в слюдах магния и двухвалентного железа — ряд мусковит — лепидолит — изоморфное замещение литием алюминия проявляется более широко по схеме $Al^{3+}_{VI}\ 2Al^{3+}_{IV} \leftarrow Li^{1+}_{VI}\ 2Si^{4+}_{IV}$ и ограниченно — по схеме $2Al^{3+}_{VI}\ 3Al^{3+}_{IV} \leftarrow 3Li^{1+}_{VI}\ 3Si^{4+}_{IV}$, т. е. при одновременном замещении части алюминия кремнием (Гинзбург и Берхин, 1953).

В хрупких слюдах — маргарит — битиит — часть алюминия замещается литием и бериллием. В этом случае образуются Li—Be маргарит — битиит (Кутукова, 1959). При замещении же в них части кальция натрием и литием образуется эфесит. Такой вид изоморфизма может иметь место только в особо благоприятных для этого структурах типа хрупких слюд, характеризующихся большими расстояниями между слоями (пакетами) и могущими в связи с этим вмещать добавочный катион.

Некоторыми авторами допускается сильно ограниченное и по существу еще недостаточно обоснованное изоморфное замещение лития натрием, например, в сподумене, литиевых слюдах и амблигоните. При этом форма нахождения лития в натриевых минералах также пока окончательно не выяснена.

В берилле, по Н. В. Белову (1959), литием замещается бериллий, а по А. А. Беусу ($1959_{1,2}$) — алюминий. В нептуните и вольфрамите можно предполагать замещение литием двухвалентного железа. При этом в нептуните компенсация валентностей происходит за счет одновременного замещения титана ниобием ($Fe^{2+}Ti^{4+} \leftarrow Li^{1+}Nb^{5+}$) или двухвалентного железа трехвалентным железом ($2Fe^{2+} \leftarrow Li^{1+}Fe^{3+}$) (Семенов, 1959), в вольфрамите — по последней схеме.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Литий в магматическом процессе

Особенности распределения лития в магматических породах изучались многими исследователями. Большая работа по геохимии лития была проведена за рубежом В. М. Гольдшмидтом и его сотрудниками, Л. Штроком, Л. Уэйджером и Р. Митчеллом, Т. Сахамой, С. Нокколдсом, В. Пинсоном, Э. Хорстманом, К. Турекьяном, К. Ведеполем; в СССР аналогичные работы осуществлялись Ю. М. Толмачевым и А. М. Филипповым, А. П. Виноградовым, В. В. Ляховичем и др.

Среднее содержание лития в ультраосновных, основных и средних породах обычно составляет десятитысячные и тысячные доли процента, а в кислых породах (по большинству авторов) — тысячные или сотые доли процента (табл. 6). Гольдшмидт и З. Штрок приводят для гранитов более высокие содержания лития (свыше

0,01%), что, по-видимому, объясняется сильной грейзенизацией гранитов Германии, использованных этими авторами для вывода среднего содержания.

Таблица 6

Среднее содержание лития (%) в магматических породах

Породы				Исследователь
ультраосновные	основные	средние	кислые	
0,0002 (3)	0,0010 [21]	0,0020 [20]	0,0180 [14]	Goldschmidt (1933, 1954)
0,0002	0,0009	0,0020	0,0150 (?)	Strock (1936)
0,00015 (7)	0,0015 (6)	—	0,0050 (12)	Sahama (1945)
0,0002	0,0002	0,0003	0,0020	Wager, Mitchell (1951)
0,0010 [1]	0,0030 [1]	0,0035 [1]	0,0020 [1]	Nockolds, Mitchell (1948)
0,0002	0,0015	0,0020	0,0070	А. П. Виноградов (1956)
0,0026	0,0017	0,0024	0,0040	Хорстман (1959)
—	0,0016	0,0032	0,0043	Л. В. Таусон (1961)
0,0000 *n*	0,0017	0,0024	0,004	Turekian, Wedepohl (1961)
0,00005	0,0015	0,002	0,004	А. П. Виноградов (1962)

Примечание. Здесь и далее в таблицах раздела «Литий» в круглых скобках указывается число анализов пород, в квадратных — число анализов смесей однотипной породы.

Резкое возрастание содержания лития в кислых породах связано с накоплением его к концу магматического процесса, причем величина отношения Mg/Li изменяется следующим образом (Виноградов, 1962): 518 000 — ультраосновные, 3000 — основные, 1090 — средние и 140 — кислые породы.

Таблица 7

Содержание лития (%) в магматических породах различных регионов

Регион	Габбро	Диорит и тоналит	Гранодиорит и гранит	Исследователь
Западная Шотландия	0,0034 (5)	0,0032 (9)	0,0030 (12)	Нокколдс и Митчелл (1952)
Югославия	—	—	0,0030 (12)	Deleon, Ahrens (1957)
США	—	—	0,0044	Ahrens (1954)
Южная Калифорния (батолит комагматических пород)	0,0011 (7)	0,0032 (8)	0,0043 (13)	Nockolds, Allen (1953)
Финляндия	0,0008 (2)	—	0,0047 (7)	Sahama (1945)
Германия	0,0011 (10)	—	0,0052 (2)	Strock (1936)
СССР (разные районы)	0,0003—0,00035	—	0,004—0,006(18)	Ю. М. Толмачев, А. Н. Филиппов (1936)
Гренландия	0,0003 (20)	0,0013 (6)	0,0013 (6)	Wager, Mitchell (1951)
Швеция	0,0030 (3)	0,0057 (4)	0,0055 (15)	Landergren (1948)

Постепенное увеличение содержания лития от ультраосновных и основных пород к средним и кислым находит подтверждение в особенностях распределения его в комагматических сериях пород интрузивов сложного состава и отдельных регионов (табл. 7). Несмотря на то, что содержание лития в одних и тех же типах пород различных регионов мира варьирует в широких пределах (это связано, очевидно, с различным исходным содержанием его в магматическом расплаве), общая

тенденция к накоплению лития в породах гранитоидного комплекса остается четкой для всех рассматриваемых регионов. Исключением являются данные, приводимые Нокколдсом и Митчеллом для пород Западной Шотландии, где содержания лития в основных, средних и кислых породах примерно одинаковые.

Наиболее полные сведения по содержанию лития в изверженных породах СССР имеются по кислым породам и их жильным производным (табл. 8). Эти данные показывают, что содержание лития в различных типах гранитоидов близко к кларку его для кислых пород.

Таблица 8

Содержание лития в различных гранитоидах

Порода	Местонахождение	Li, %	Исследователь
Гранитоид	Калбинский хребет	0,004	Данные С. Г. Шавло
Чудно-бердичевские граниты	Украинский кристаллический щит	0,003	» М. Н. Ивантишина
Гранит	Восточный Саян	0,004—0,012	Ю. С. Слепнев (1959)
Гранитоид	Восточное Забайкалье	0,002—0,011	Н. Е. Залашкова (1960)
Пегматоидный гранит	Юго-Восточная Тува	0,024—0,137	Данные Н. Н. Мартьянова, ИМГРЭ
Гранодиорит и гранит	Северная Киргизия	0,0034	Л. В. Таусон (1961)
То же	Урал	0,0018	Л. Н. Когарко (1961)
Гранит	Западная Тува	0,0008—0,024	В. В. Ляхович ($1963_{1,2}$)
Аплит	» »	0,0003—0,006	» »
Гранит	Якутия	0,08	Ю. С. Слепнев (1958)
Гранит-аплит (турмалинизированный)	»	0,14	То же
Адамеллит	»	0,09	» »
Аляскит	»	0,44	» »
» (дайки)	»	0,51	» »

Повышенные содержания окиси лития отмечаются для пегматоидных гранитов (Юго-Восточная Тува), что обусловило присутствие в них акцессорного сподумена (по Н. Н. Мартьянову и И. П. Тихоненкову), и для пород, измененных послемагматическими процессами. Так, в гранитоидах Якутии (Слепнев, 1958) содержание лития увеличивается примерно в шесть раз от более ранних гранитов и адамеллитов к грейзенизированным аляскитам и аляскитовым дайкам, что привело к образованию в них акцессорных амблигонита и лепидолита.

Наблюдается повышение содержания лития также в апикальных частях некоторых массивов (Калбинский и др.). Для Калбинского массива (табл. 9) О. Д. Ставров и С. Б. Знаменский (1961) объясняют этот факт не ассимиляцией песчано-сланцевых пород (0,005—0,008% Li) гранитной магмой, а привносом лития совместно с летучими, в том числе с фтором, в форме комплексных соединений.

Увеличение содержания лития в турмалинизированных гранит-аплитах связано с обогащением породы турмалином, содержащим повышенные количества окиси этого элемента (до 0,26%).

Л. В. Таусоном (1961) при изучении распределения лития в гранитоидах Сусамырского батолита установлено закономерное возрастание

Таблица 9

Содержание лития в породах Калбинской интрузии
(Ставров и Знаменский, 1961)

Интрузивная фаза, фация		Порода	Li, %
I интрузивная фаза	Фация эндоконтакта (апикальные части интрузива)	Среднезернистый биотитовый гранодиорит	0,0077—0,0102
		» » гранит	0,0165—0,0195
		Порфировидный » »	0,0102—0,0200
		Среднее . . .	0,014
	Главная фация	Среднезернистый биотитовый гранит	0,0067—0,0100
		Среднее . . .	0,0085
II интрузивная фаза		Крупнозернистый биотитовый гранит	0,0100—0,0150
		Среднее . . .	0,0123
III интрузивная фаза		Мелкозернистый биотитовый гранит	0,0022—0,017
		» двуслюдяной »	0,0028
		Среднее . . .	0,0077
Аплиты		Аплит	0,0003—0,0067
		Среднее . . .	0,0026

среднего его содержания от пород первой интрузивной фазы к лейкократовым гранитам третьей фазы (табл. 10). При этом наблюдаются существенные колебания в содержании лития в различных породах отдельных фаз. Наиболее низкое содержание лития (0,0005—0,0008%) установлено для пород жильной фазы. Аналогичные данные были получены Нокколдсом и Митчеллом (1952), определившими для аплитов Западной Шотландии 0,0002% лития, в то время как гранитоиды в среднем содержали его 0,003%.

Уменьшение содержания лития в аплитах по сравнению с гранитами отмечает и В. В. Ляхович для районов Западной Тувы и Урала. В этих районах лития в гранитах содержится в пределах 0,0004—0,024%, а в аплитах приблизительно в три раза меньше.

Аплиты Калбинского массива также характеризуются более низким содержанием лития (см. табл. 9).

Данные по содержанию лития в аплитах подтверждают точку зрения А. Н. Заварицкого (1950), рассматривавшего их как инъекции гранитной магмы, кристаллизовавшиеся при резком изменении условий, по сравнению с материнскими породами, связанном с быстрым удалением летучих из магматического расплава. При этом аплиты обеднялись литием, цезием, бором и фтором.

Сведения по распределению лития в минералах изверженных пород очень ограничены и имеются только для гранитоидов.

Л. В. Таусоном (1961) проделана большая работа по выяснению количественного распределения лития в минералах гранитоидов на примере Сусамырского батолита (табл. 11).

Основное количество лития в породах этого интрузива (примерно 50 и 64%) сосредоточено в биотите, при этом концентрация его в этом минерале приблизительно в пять и пятнадцать раз выше, чем общее содержание лития в породе. Содержание же лития в роговых

Таблица 10

Содержание лития в породах Сусамырского батолита
(Таусон, 1961)

Фазы процесса	Порода	Местонахождение	Li, %
I интрузивная	Диорит	Хребет Сусамыр	0,0029
	Габбро-диорит	» Джумгол	0,0026
	Диорит	» »	0,0029
II интрузивная	Порфировидный гранодиорит	» Северный Кавактау	0,0061
	То же	Разные районы	0,0015—0,0038
	Тоналит	» »	0,0023—0,0041
	Порфировидный гранит	» »	0,0023—0,0048
	Неравномернозернистый гранит	» »	0,0026—0,0056
	Порфировидный адамеллит	Хребет Джумгол	0,0044
		Среднее . . .	0,0032
III интрузивная	Лейкократовый гранит (розовый)	Хребет Джумгол	0,0026—0,0076
	То же (слабоизмененный)	» »	0,0059
	» » (серый)	» »	0,0040
	» » (красный)	» Сарыкамыш	0,0043—0,0069
		Среднее . . .	0,0055
Жильная	Аплит	Хребет Северный Кавактау	0,0005—0,0007
	Гранит-аплит	» Джумгол	0,0007—0,0008

Таблица 11

Содержание лития в минералах гранитоидов Сусамырского батолита (Северный Кавактау)
(Таусон, 1961)

Минерал	Содержание минерала в породе, вес. %	Содержание лития в минерале, %	Количество лития (%), приходящееся на минерал при пересчете на 1 *г* породы	Общее содержание лития в породе, %
Тоналит				
Кварц	19,0	0,0003	0,00006	
Плагиоклаз	55,0	0,0019	0,00041	
Калиевый полевой шпат	12,0	0,00005	0,00001	
Биотит	10,0	0,00495	0,00109	
Роговая обманка	4,2	0,0002	0,00005	
Сумма . . .		0,0074		0,0022
Биотитовый гранит				
Кварц	34,0	0,0007	0,0001	
Плагиоклаз	25,0	0,0012	0,00018	
Калиевый полевой шпат	36,0	0,00045	0,00007	
Биотит	3,6	0,0064	0,00096	
Роговая обманка	1,0	0,00015	0,00002	
Сумма . .	—	0,0089	0,00133	0,0015

обманках (1,5—2%) оказалось в среднем в десять раз ниже, чем в биотитах. Таким образом, основным минералом—носителем лития в рассматриваемых породах является биотит, т. е. литий связан не со всем магнием породы, а только с той частью его атомов, которая входит в состав биотита.

Аналогичный характер распределения лития по минералам гранитоидов устанавливается также рядом других исследователей (Нокколдс, Митчелл, 1952; Залашкова, 1960; Sen, Nockolds, Allen, 1959). Так, для гранитоидов Западной Шотландии и Южно-Калифорнийского батолита показано, что на равное количество атомов магния в биотитах этих пород приходится в 25 раз больше атомов лития, чем в роговых обманках.

Повышенное содержание лития в биотитах можно объяснить, с одной стороны, особенностью его кристаллической структуры (большие расстояния между слоями-пакетами), а с другой — выпадением его в твердую фазу на заключительных этапах кристаллизации пород, характеризующихся более высокими содержаниями лития.

Как уже отмечалось, наряду с рассеянием в породообразующих минералах литий в гранитоидах на поздних стадиях их формирования образует иногда собственные минералы. Амблигонит и лепидолит присутствуют в гранитоидах Якутии (Слепнев, 1958), сподумен — в гранитах Юго-Восточной Тувы (данные Н. Н. Мартьянова и И. П. Тихоненкова) и Восточного Саяна (Ляхович, 1963).

Геохимия лития в щелочных породах изучена далеко недостаточно. Кларк лития в них, вычисленный из средних содержаний его в этом типе пород различных регионов мира, составляет 0,0025% (Злобин, Лебедев, 1960). Содержание лития в щелочных породах различных регионов колеблется от 0,0007 до 0,0052% и в большинстве случаев составляет тысячные доли процента (0,002—0,003%). По содержанию этого элемента щелочные породы близки к средним, а по сравнению с кислыми породами в них лития примерно в полтора-два раза меньше (см. табл. 6).

В СССР наиболее полные сведения по содержанию лития имеются для щелочных пород Ловозерского и Хибинского массивов, Урала, Центрального Алдана и Северной Киргизии (табл. 12). В породах этих массивов содержание лития варьирует в широких пределах 0,0001—0,05%.

Как и в гранитоидах, самые высокие концентрации лития в щелочных массивах приурочены к наиболее поздним фазам их формирования. Согласно В. И. Герасимовскому и В. И. Лебедеву (1959), породы III фазы Ловозерского массива в 2,5—3 раза богаче литием по сравнению с породами I и II фаз. Б. И. Злобиным и В. И. Лебедевым (1960) такая же закономерность подмечена и для более поздних и жильных пород II фазы массива Сандык (Киргизия).

В некоторых случаях аплиты щелочных пород так же, как и аплиты гранитоидов, характеризуются более низкими содержаниями лития (Вишневые горы, Урал).

Литий в щелочных породах связан с темноцветными минералами (биотитом — 0,002%, роговой обманкой — 0,0004%, эгирином — 0,005%). Незначительная часть его рассеяна в кристаллических структурах микроклина, ортоклаза и нефелина. Собственно литиевые минералы в щелочных породах не установлены.

Таким образом, приведенный выше фактический материал по распределению лития в различных типах горных пород и их минералах показывает, что основная масса его в процессе образования

Таблица 12

Содержание лития в щелочных породах СССР

Породы	Местонахождение	Li, %	Исследователь
Равномернозернистые, порфировидные, пойкилитовые и др. разновидности нефелиновых сиенитов I фазы	Кольский п-ов, Ловозерский массив	0,0032	В. И. Герасимовский, В. И. Лебедев (1959)
Луявриты, фойяиты и уртиты II фазы	То же	0,0024	То же
Эвдиалитовые луявриты III фазы	» »	0,0078	» »
Среднее для массива	» »	0,0037	» »
Миаскиты	Урал, Вишневые горы	0,0015	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Биотитовые сиениты	» » »	0,0030	То же
Миаскит-аплиты	» » »	0,0007	» »
Миаскиты	Урал, Ильменские горы	0,0001	» »
Биотитовые сиениты	» » »	0,0020	» »
Миаскиты	Урал, Борсуксайский массив	0,0200	» »
Либнеритовые сиениты	То же	0,0060	» »
Миаскиты	Урал, Карасыр	0,0100	» »
Нефелиновые сиениты	Алдан	0,0500	Данные С. М. Кравченко и Е. В. Власовой, ИМГРЭ
Щелочные сиениты	»	0,0010	То же
» трахиты	»	0,0020	» »
Нефелиновые сиениты (среднее)	Кольский п-ов, Хибинский массив	0,0024	Б. И. Злобин, В. И. Лебедев (1960)
Массивные хибиниты	То же	0,0011	То же
Грихитоидные »	» »	0,0037	» »
Уртит-ийолиты	» »	0,0028	» »
Массивные фойяиты	» »	0,0020	» »
Щелочные габброиды, щелочноземельные сиениты I фазы	Киргизия, массив Сандык	0,0021	» »
Щелочные и нефелиновые сиениты II фазы	» » »	0,0037	» »
Жильные породы:			
пространственно связанные с I фазой	» » »	0,0017	» »
пространственно связанные со II фазой	» » »	0,0052	» »

магматических пород рассеивается в кристаллических структурах темноцветных минералов — биотите, роговой обманке, эгирине и др.

В связи с заметным уменьшением к концу магматического процесса содержания Mg и Fe^{2+} происходит относительная (по отношению к этим элементам) концентрация лития вплоть до образования самостоятельных его минералов — лепидолита, амблигонита, сподумена, которые встречаются в кислых породах гранитного комплекса.

Содержание лития в процессе магматической дифференциации постепенно увеличивается от ультраосновных пород к кислым. Возрастает также его содержание от ранних фаз интрузивных тел к поздним в процессе формирования комагматичных комплексов пород.

Литий в пегматитовом процессе

Для пегматитового процесса литий является характерным редким элементом. Наиболее широко он распространен в гранитных пегматитах, в меньшей степени — в щелочных, связанных с нефелиновыми сиенитами. А. Е. Ферсман для *гранитных пегматитов* приводит среднее содержание лития $1{,}5 \cdot 10^{-3}\%$. Произведенные ориентировочные подсчеты содержания лития в гранитных пегматитах с учетом литературных данных по крупнейшим пегматитовым месторождениям мира и СССР показывают, что эта величина занижена примерно на один порядок. По сравнению с материнскими гранитами литий в пегматитах концентрируется в десятки и сотни раз. Наибольшие концентрации лития приурочены к редкометальным гранитным пегматитам, в слюдоносных, керамических и десилицированных пегматитах он присутствует в незначительном количестве.

В редкометальных гранитных пегматитах содержание лития закономерно возрастает от ранних типов к поздним: от слабо дифференцированных пегматитов (I—II типы) через полнодифференцированные и редкометальнозамещенные (III—IV типы) к альбит-сподуменовому V типу пегматитов (Власов, 1961) — табл. 13.

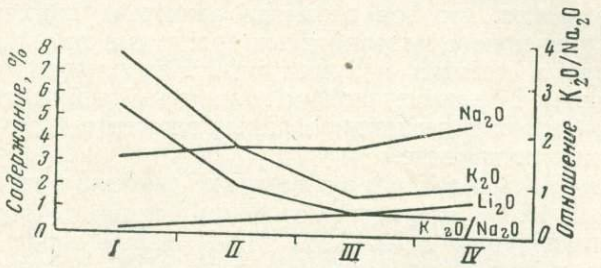
Таблица 13

Содержание щелочных элементов (%) в различных типах редкометальных пегматитов

Компоненты	Блоковые и полнодифференцированные микроклиновые пегматиты	Редкометально-замещенные пегматиты		Альбит-сподуменовые пегматиты
		альбит-микроклиновые	альбитовые	
Li_2O	0,01—0,05	0,1 —0,6	0,1—0,9	1,1—1,5
Na_2O	2,7 —3,5	3,0 —4,0	3,0—4,0	~4,5
K_2O	5,5—10,1	4,0 —3,0	2,0—1,0	~2,0
Rb_2O	0,10	0,70—0,30	0,30—0,08	0,12—0,19
Cs_2O	0,005	0,450—0,100	0,044—0,009	0,004—0,006
K_2O/Rb_2O	50—100	5—10	8—12	13—18
K_2O/Cs_2O	1000—5000	7—30	50—150	400—550
Rb_2O/Cs_2O	~20	1,6—3	7—12	25—40

В ранних слабо дифференцированных пегматитах содержание лития обычно мало отличается от его содержания в материнских гранитах. Собственно литиевых минералов здесь, как правило, не наблюдается. В полнодифференцированных пегматитах (III тип) появляется уже сподумен, который совместно с бериллом, танталитом и другими редкометальными минералами приурочивается к контакту мономинеральных зон калиево-натриевых полевых шпатов и кварцевого ядра, находясь чаще в последнем. В редкометальнозамещенных пегматитах (IV тип) литиевые минералы представлены уже более разнообразно. Здесь встречаются сподумен, лепидолит, амблигонит, литиофиллит и петалит, обычно располагающиеся в периферических частях ядер кварца и в зонах замещения. В пегматитах этого типа в ряде случаев развита самостоятельная кварц-сподуменовая зона, в которой присутствуют также амблигонит, литиофиллит и другие литиевые минералы. Зона замещения, сложенная клевеландитом, поздним кварцем, полихромным турмалином, обычно содержит лепидолит, петалит, литиевые фосфаты, ниоботанталаты (колумбит, танталит) и иногда поллуцит.

К альбит-сподуменовым пегматитам (V тип) приурочена основная масса лития и с ними связаны наиболее крупные литиевые месторождения мира. Зональность в пегматитах этого типа практически отсутствует, и сподумен, в котором здесь главным образом концентрируется литий, обычно приурочен к альбит-кварцевому агрегату или к кварцу. Содержание лития в пегматитах альбит-сподуменового типа по сравнению с пегматитами блокового и полнодифференцированного типов возрастает в 50—100 раз (фиг. 4).



Фиг. 4. График изменения содержания лития и других щелочей в различных типах редкометальных пегматитов (Солодов, 1959):

I — микроклиновые пегматиты; *II* — микроклин-альбитовые пегматиты; *III* — альбитовые пегматиты; *IV* — альбит-сподуменовые пегматиты

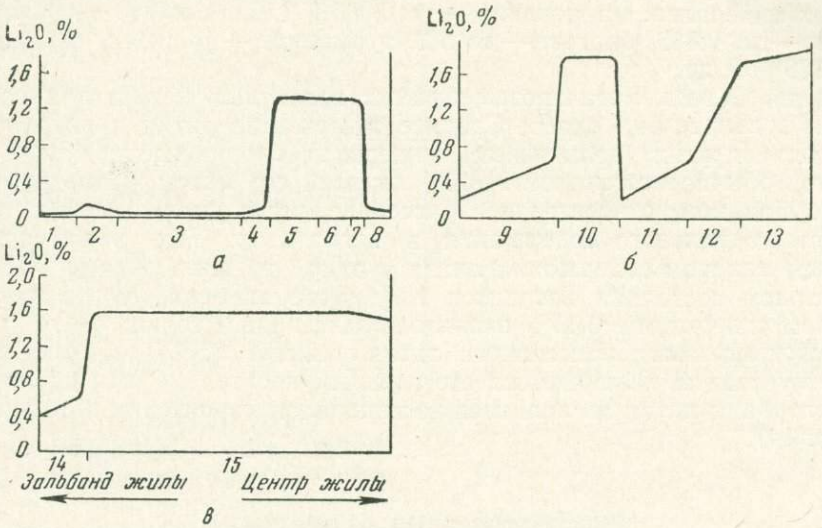
Увеличение содержания в редкометальных гранитных пегматитах от ранних типов к поздним, наряду с литием, натрия свидетельствует о парагенетической связи этих элементов. Однако если пегматиты, богатые литием, без высоких концентраций натрия неизвестны, то довольно часто встречаются существенно натриевые пегматиты почти без лития.

Обогащение литием поздних типов пегматитов, по-видимому, связано с особенностями геохимической эволюции магматических очагов, генерирующих пегматитовые расплавы-растворы. Есть основания предполагать, что качественный состав этих расплавов-растворов в магматическом очаге изменяется во времени от существенно калиевого к существенно натриевому и затем обогащенному литием (Солодов, 1961). Таким образом, в ходе эволюции пегматитового расплава-раствора литий так же, как и в породах гранитного и щелочного ряда, накапливается к концу процесса минералообразования.

Основная масса лития в хорошо дифференцированных пегматитах сосредоточена в кварц-альбит (или клевеландит)-сподуменовой зоне, а также в зонах мелкопластинчатого альбита и чешуйчатого лепидолита (Солодов, 1962), которые обычно располагаются в центральных частях пегматитовых тел. Кварц-альбит-сподуменовая зона в пегматитовых телах альбит-сподуменового типа занимает до 80—90% объема.

Распределение лития в пределах пегматитовых тел зависит от степени концентрации этого элемента в исходном расплаве-растворе. Так, в редкометальнозамещенных пегматитах IV типа при относительно незначительном среднем содержании окиси лития (0,1—0,35% в целом на жилу) главный литиевый минерал — сподумен находится лишь во внутренних зонах, тогда как при содержании в том же типе пегматитов Li_2O до 1% сподумен наблюдается как во внутренних, так и во внешних их частях. В альбит-сподуменовых пегматитах V типа, в которых концентрация лития достигает 1,8% Li_2O, сподумен часто встречается

у самого зальбанда пегматитовых тел и развит почти по всей их мощности (фиг. 5). Таким образом, чем выше исходная концентрация лития, тем раньше, т. е. тем в более внешних частях жил, начинают образовываться литиевые минералы.



Фиг. 5. Характер изменения содержания лития по мощности пегматитовых тел от его концентрации в жиле (Солодов, 1962)

Среднее содержание Li_2O в жиле: *а* — 0,35%; *б* — 0,96%; *в* — 1,50%.

Зоны: *1* — графическая кварц-микроклиновая; *2* — гнезд мелкозернистого альбита; *3* — блокового микроклина I; *4* — кварц-мусковитовых гнезд; *5* — клевеландит-сподуменовая; *6* — кварц-сподуменовая; *7* — мелкопластинчатого альбита; *8* — блокового кварца; *9* — таблитчатого альбита; *10* — кварц-альбит-сподуменовая; *11* — блокового микроклина; *12* — псевдографическая кварц-альбитовая; *13* — пространственно неразграниченные зоны мелкопластинчатого альбита, чешуйчатого лепидолита и блокового кварца; *14* — мелкозернистая кварц-альбитовая; *15* — кварц-альбит-сподуменовая

Основная масса лития в редкометальных гранитных пегматитах концентрируется в собственных его минералах. Большинство литиевых минералов (сподумен, амблигонит, петалит и др.) выделяется на ранних стадиях пегматитового процесса, несколько позже микроклина, но раньше кварца и альбита. Наибольший интервал образования и распространения по мощности пегматитовых тел устанавливается дли литиевых фосфатов, часто встречающихся во всех зонах пегматитовых тел, в том числе и во внешних зонах, в которых отсутствует сподумен. Сподумен имеет более узкий интервал кристаллизации, будучи приурочен главным образом к промежуточным зонам, обычно расположенным вблизи кварцевых ядер. Эмпирически устанавливается, что при незначительном содержании лития и соответствующем содержании фосфора в жилах из его минералов появляются только фосфаты, главным образом из группы трифилина—литиофилита, которые весьма обычны в микроклин-альбитовых и альбитовых пегматитах без сподумена, а нередко встречаются и в микроклиновых пегматитах. Сподумен же появляется лишь в тех пегматитах, в которых содержание окиси лития составляет не менее 0,05—0,1%. Лепидолит образуется в пневматолито-гидротермальную стадию пегматитового процесса и встречается лишь в центральных частях хорошо дифференцированных пегматитовых тел. Это вполне

понятно, так как для образования лепидолита необходимы повышенные количества воды, фтора и других летучих, которые наивысших концентраций достигают к концу процесса кристаллизационной дифференциации.

Помимо собственно литиевых минералов, литий в гранитных пегматитах присутствует в качестве примеси в ряде главных и второстепенных минералов: микроклине — до 0,085% Li_2O, альбите — 0,025, мусковите — до 0,885, биотите — до 1,3, турмалине — до 0,643, сериците — до 0,086% и др.

Литий в редкометальнозамещенных гранитных пегматитах рассеивается сравнительно слабо. Среднее содержание лития в породообразующих и других (нелитиевых) минералах сподуменсодержащих пегматитов обычно составляет 4—13% от всей его массы (Солодов, 1958, 1960). При этом относительное рассеяние лития уменьшается с увеличением его валового содержания в пегматитах. Так, например, при среднем валовом содержании лития в одной из жил, равном 0,18%, в рассеянном состоянии находится 13% этого элемента, тогда как при валовом содержании 0,45% оказалось рассеянным только 4%.

Основная масса рассеянного лития (свыше 65%) приходится на долю мусковита, являющегося его главным носителем, хотя наивысшая концентрация лития из нелитиевых минералов характерна для берилла (табл. 14).

Таблица 14

Распределение лития по минералам* в редкометально-замещенных пегматитах со сподуменом

Минерал	Содержание минерала в жиле, %	Среднее содержание Li в минерале, %	Доля Li, приходящаяся на минерал, %
Микроклин	44,5	0,006	12,4
Кварц	29,5	0,003	4,1
Альбит	19,0	0,015	13,4
Мусковит	6,3	0,221	65,8
Берилл	0,3	0,275	4,1
Гранат	0,2	0,032	0,03
Другие	0,2	—	0,17
Сумма	100	—	100

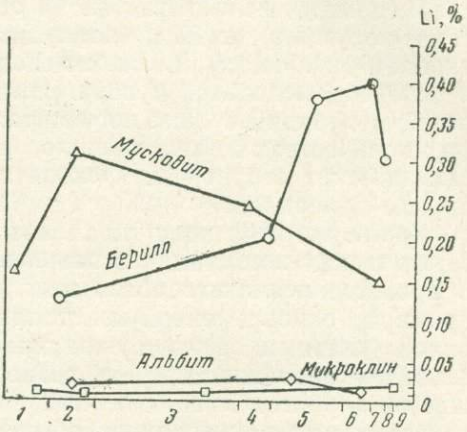
* Исключая собственно литиевые.

Интересно проследить характер изменения содержания рассеянного лития в одном и том же минерале в зависимости от его положения в различных зонах пегматитового тела. Содержание лития в одних и тех же минералах колеблется в значительных пределах, причем в части из них (берилл, в меньшей мере микроклин) наблюдается увеличение его к центру жилы; для других минералов такой закономерности не устанавливается (фиг. 6). Отсутствие единообразия в изменении содержания лития в различных минералах по мере приближения к центру жилы можно объяснить сложностью геохимических свойств этого элемента. С одной стороны, к центру жилы, т. е. к концу процесса пегматитообразования, концентрация лития в расплаве-растворе в целом возрастает, из-за чего должно было бы увеличиваться и содержание лития в отдельных минералах. С другой стороны, с ходом процесса понижает-

ся температура расплава-раствора, вследствие чего уменьшается изоморфная емкость минералов. Последняя должна уменьшаться также и из-за обеднения к концу кристаллизационной дифференциации пегматитового расплава-раствора железом и магнием, с которыми наблюдается тесная геохимическая связь лития.

В отличие от вышеохарактеризованных пегматитов, образующихся в относительно замкнутой системе, в редкометальных гранитных пегматитах V типа, формировавшихся в неспокойной тектонической обстановке и отличающихся интенсивным развитием натриевого метасоматоза (Слепнев, 1959, 1962), отчетливо выраженная зональность, за исключением маломощной приконтактовой оторочки, отсутствует.

Однако некоторая дифференциация вещества и здесь имела место, что привело к образованию ряда минералогических комплексов: кварц-микроклинового, кварц-сподуменового, кварц-мусковитового, кварц-турмалинового и кварц-альбитового. Среднее содержание окиси лития в этих комплексах (по средним и групповым пробам) показано в табл. 15.



Фиг. 6. Характер распределения рассеянного лития в минералах из различных зон редкометальных пегматитов (Солодов, 1960)

Зоны: *1* — графического пегматита; *2* — мелкозернистого альбита; *3*—блокового микроклина I; *4* — кварц-мусковита; *5* — клевеландит-сподумена; *6* — кварц-сподумена; *7* — мелкопластинчатого альбита; *8* — блокового микроклина II и чешуйчатого лепидолита; *9* — блокового кварца

В кварц-микроклиновом комплексе основная масса лития связана с микроклином (до 0,026% Li_2O) и частично со сподуменом, присутствующем в незначительном количестве; в кварц-сподуменовом — в основном со сподуменом и в меньшей степени с микроклином; в кварц-турмалиновом и кварц-мусковитовом — с турмалином (0,26% Li_2O) или мусковитом (0,039—0,885% Li_2O). Повышенное содержание окиси лития в кварц-альбитовом комплексе (в альбите 0,021% Li_2O) объясняется наличием в нем реликтов сподумена.

Таблица 15

Среднее содержание лития в минералогических комплексах редкометальных гранитных пегматитов

Комплексы	Li_2O, %	Комплексы	Li_2O, %
Кварц-микроклиновый	0,039	Кварц-мусковитовый . . .	0,007
Кварц-сподуменовый	2,17	Кварц-альбитовый	0,045
Кварц-турмалиновый	0,040		

В процессе более поздней альбитизации литий выносится за пределы пегматитовых тел и его валовое содержание по сравнению с менее замещенными участками значительно понижается. Литий частично концентрируется во вновь образующихся биотите и гольмквистите, на

контакте пегматитов с вмещающими породами или в самих вмещающих породах.

В разных типах пегматитов парагенезис лития с другими редкими элементами неодинаков. В полнодифференцированных и редкометальнозамещенных пегматитах литий обычно ассоциирует с танталом (танталит-колумбит), цезием (поллуцит), рубидием, бериллием (берилл) и ниобием (колумбит). В альбит-сподуменовых пегматитах V типа литий в основном находится в парагенезисе с бериллием и ниобием. Тантал, цезий и рубидий в этих пегматитах установлены в очень незначительных количествах и, как правило, в виде изоморфной примеси в кристаллических структурах мусковита, касситерита (тантал) и некоторых других минералов.

Кроме того, во всех типах литиевых пегматитов для лития характерна тесная ассоциация с натрием. Однако поведение этих элементов в процессе пегматитообразования имеет свои особенности. В случае примерно одновременной кристаллизации литиевых и натриевых минералов (главным образом сподумена и альбита) замещение сподумена альбитом проявляется очень незначительно. При этом сподумен замещается альбитом лишь с периферии кристаллов и по трещинам. В этих условиях альбит выполняет обычно свободное пространство в объеме пегматита, кристаллизуясь подобно микроклину, кварцу и другим ранним минералам.

В ряде пегматитовых тел при весьма высоких содержаниях лития сподумен кристаллизуется значительно раньше основной массы альбита. В этом случае альбит образуется не путем выполнения свободного пространства, а замещением первичных минералов — микроклина и сподумена. При замещении сподумена значительная часть лития, как указывалось выше, выносится за пределы пегматитовых тел (Слепнев, 1962).

Литий также тесно ассоциирует с бором, входя совместно с ним в кристаллическую решетку некоторых минералов (литиевого турмалина—эльбаита, родицита, манандонита). В то же время он содержится и в минералах бора — турмалине, габергите и др.

Следует отметить, что В. В. Ляховичем (1963_1) были установлены низкие содержания лития (0,0024% среднее значение) в редкометальных пегматитах Урала и Тувы. По сравнению с материнскими гранитами содержание лития в них обычно на порядок ниже.

Распределение лития в слюдоносных и керамических пегматитах изучено крайне слабо. Среднее содержание его в слюдоносных пегматитах Карелии составляет 0,0004—0,0020%, т. е. ниже его кларка для гранитов (Рябчиков, Соловьева, 1961). Собственных минералов литий в этих пегматитах не образует и концентрируется в биотите — 0,026—0,30, мусковите — 0,0014—0,0120, микроклине— 0,0003—0,0007 и плагиоклазе — 0,0017%. При этом отмечается уменьшение его содержания в позднем мусковите по сравнению с ранним.

В десилицированных пегматитах литий распространен относительно широко. По данным К. А. Власова и Е. И. Кутуковой (1960), он рассеивается в кристаллических структурах флогопита — 0,12—0,49% Li_2O, бериллийсодержащего маргарита — 0,36—0,78, берилла — 0,024—0,30, фуксита — 0,25 и плагиоклаза — 0,013. Самостоятельные минералы лития в этом типе пегматитов неизвестны, что объясняется высоким содержанием в них магния (флогопит, фуксит и др.).

В пегматитах, промежуточных между гранитными пегматитами чистой линии и десилицированными, литий присутствует в турмалине — 0,048—0,076, микроклине — 0,001, мусковите — 0,036—0,173, альбите —

0,001 и берилле — 0,033% (данные И. Егорова, ИМГРЭ). По сравнению с десилицированными пегматитами содержание лития в них более низкое, о чем свидетельствует меньшая степень концентрации его в главных минералах-носителях (слюда, берилл и др.).

Литий в *щелочных пегматитах* встречается обычно в рассеянном состоянии и редко образует собственные акцессорные минералы — тайниолит и полилитионит. В Ловозерском массиве эти минералы обнаружены только в полнодифференцированных пегматитах наиболее молодого комплекса пород — пойкилитовых сиенитов и образуются в гидротермальную стадию пегматитового процесса. При этом тайниолит, являющийся более ранним минералом стадии замещения, содержит меньше Li_2O (2,4—3,8%), чем более поздний полилитионит (3,7—7,7%).

Помимо собственных минералов, литий в пегматитах комплекса пойкилитовых сиенитов широко рассеивается в кристаллических структурах таких весьма распространенных породообразующих минералов, как гакманит (0,1% Li_2O), натролит (0,1%) и альбит (0,02%). В пегматитах более ранних комплексов пород этого массива литий находится исключительно в рассеянном состоянии в нефелине, микроклине, эгирине (0,005% Li_2O), арфведсоните (0,05—0,5%), уссингите, шизолите (0,5%), галлуазите (0,5%) и др. Его положение в алюмосиликатах натрия не совсем ясно. По мнению Ранкама и Сахама (Rankama, Sahama, 1950), литий в алюмосиликатах может замещать Al^{3+} и, возможно, в некоторых случаях натрий.

В миаскитовых пегматитах Урала среднее содержание лития (средние пробы) колеблется от 0,0008 до 0,002%, причем в большинстве случаев оно ниже среднего его содержания в материнских породах (0,0015% — в миаскитах; данные Е. М. Еськовой и Г. Н. Мухитдинова). Наиболее высокие содержания лития (несколько выше кларка для миаскитов) отмечаются в щелочных пегматитах, залегающих в экзоконтакте щелочной интрузии. Усиление интенсивности процесса альбитизации как автометасоматической, так и наложенной, обычно снижает среднее содержание этого элемента в пегматитовых телах.

В названных пегматитах литий не образует собственных минералов и концентрируется в основном в биотите (до 0,015%). В других главных породообразующих минералах пегматитов — нефелине и микроклине — он содержится в количествах (0,0005—0,001%), близких к среднему валовому содержанию в пегматитовых жилах. При этом содержащие литий минералы относятся к ранней стадии кристаллизации; в главных минералах более поздних стадий пегматитообразования литий не обнаружен.

Литий в пневматолито-гидротермальном процессе

Наиболее детально поведение лития в процессе постмагматического метасоматоза изучено группой сотрудников ИМГРЭ под руководством А. А. Беуса для пород гранитного ряда и несколько менее подробно — Е. М. Еськовой, Р. П. Тихоненковой и др. для пород щелочных комплексов.

В постмагматических образованиях гранитного комплекса литий является характерным элементом метасоматически измененных гранитов: грейзенизированных и альбитизированных. В метасоматически измененных гранитах и, в частности, литионит-амазонит-альбитовых, рибекит-альбитовых и альбит-мусковитовых разновидностях он концентрируется в пять — десять раз по сравнению с нормальными гранитами (Беус и др., 1963):

Тип измененных гранитов	Li, %
Мусковит-альбитовый с минералами бериллия	0,0090
Литионит-амазонит-альбитовый с минералами тантала и ниобия	0,052
Биотит-альбитовый с минералами циркония и ниобия .	0,017
Рибекит-альбитовый с минералами циркония, ниобия и редких земель	0,017

В литионит-амазонит-альбитовых гранитах литий накапливается в литиевых слюдах, главным образом в криофиллите (табл. 16).

Таблица 16

Распределение лития по минералам литионит-амазонит-альбитовых апогранитов (%)

Минерал	Количество минерала в породе	Содержание лития		
		в минерале	в апограните за счет минерала	
			весовое	относительное
Кварц	20	—	—	—
Амазонит	21	0,002	0,0004	1
Альбит	56	0,004	0,0024	5
Криофиллит . . .	2,8	1,450	0,0406	94
Топаз	0,2	—	—	—
Итого . . .	—	—	0,0434	—
Содержание в пробе	—	—	0,0396	—

В мусковит-альбитовых гранитах он содержится преимущественно в мусковите (0,025—0,4%) и альбите (0,001—0,008%).

А. А. Беус рассматривает грейзенизацию гранитов как закономерное сочетание во времени и пространстве двух стадий метасоматоза — высокотемпературного выщелачивания и переотложения вынесенных компонентов. По данным Н. Е. Залашковой (1960), на ранних стадиях постмагматического метасоматоза (стадия мусковитизации) происходит

Таблица 17

Содержание лития в измененных разностях гранитов и их минералах, Восточное Забайкалье

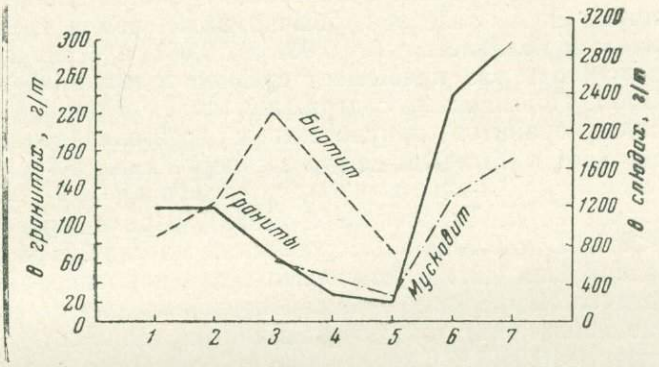
(Беус, 1961)

Интрузив	Li, %		
	биотитовые граниты	мусковитизированные граниты	грейзенизированные граниты
Дурулгуевский	0,0120	0,0020—0,0040	0,0240—0,030
Биотит	0,090 —0,124	0,070 —0,2120	—
Мусковит	—	0,0230	0,1340—0,1700
Олдандинский	0,0050—0,0070	0,0020	0,0130
Биотит	0,2130	—	—
Мусковит	—	0,0450	0,000013

вынос лития из перерабатываемых пород. Подсчитано, что из 1 $м^3$ биотитового гранита в результате мусковитизации было вынесено 400 $г$ этого элемента. Литий в этом процессе тесно связан с фтором и выносится из магматического очага, очевидно, в форме LiF или, при наличии бериллия, что экспериментально доказано А. А. Беусом и Б. П. Соболевым (1962), в виде комплексного соединения типа $LiBeF_3$.

Валовое содержание лития по мере перехода от неизмененных биотитовых гранитов к мусковитовым сначала понижается, а в грейзенизированных снова возрастает, при этом образуются литийсодержащие слюды, развивающиеся по полевому шпату и кварцу (табл. 17). Та же закономерность характерна и для главных носителей лития в этих породах — слюд.

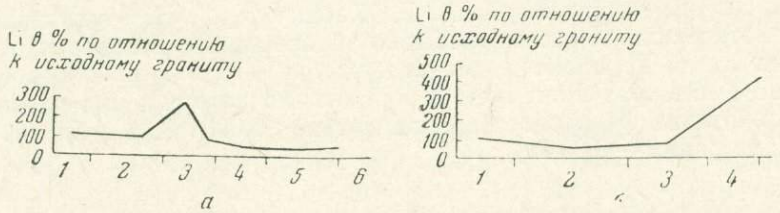
Вынос лития из гранитов в стадию выщелачивания и заметное накопление его в стадию переотложения проявляются как при грейзенизации самих гранитов (фиг. 7), так и в околотрещинных грейзеновых образованиях, причем в последних это наблюдается даже более отчетливо (фиг. 8).



Фиг. 7. Вариационная диаграмма изменения содержания лития в фациях и фазах генетически связанной серии гранитоидов. Восточное Забайкалье, Дурулгуевский массив (Н. Е. Залашкова):

1, 2 — ранние биотитовые разности — гранодиорит, порфировидный гранит; *3—5* — мусковитизированные разности — двуслюдяные граниты; *6—7* — поздние грейзенизированные разности.

В кварц-касситеритовых и кварц-топазовых жилах выполнения литий накапливается в основном в виде циннвальдита. Циннвальдита в таких жилах обычно не больше 2%. В ассоциации с ним находятся топаз, касситерит и другие минералы.



Фиг. 8. Изменение содержания лития в различных зонах грейзенов (Беус, 1961):

а — с преобладанием зон выщелачивания: *1* — гранит; *2* — грейзенизированный гранит; *3* — кварц-слюдяной грейзен; *4* — кварцевый грейзен; *5* — кварц-топазовый грейзен; *6* — жильное выполнение (кварц-топазовое); *б* — с преобладанием зон накопления: *1* — гранит; *2* — грейзенизированный гранит; *3* — кварц-слюдяной грейзен; *4* — слюдяной грейзен

При развитии процесса грейзенизации в обстановке, обедненной железом, появляется акцессорный лепидолит, как это имеет место в аляскитах Якутии. Содержание лития в этом случае в грейзенизированных аляскитах составляет 0,56% Li_2O, а в негрейзенизированных — 0,44%. Высокое содержание этого элемента в обоих разностях пород объясняется присутствием в них наряду с лепидолитом и акцессорного амблигонита (Слепнев, 1958). В случае же развития грейзеново-пневматолитового процесса в карбонатных породах на границе с массивами грейзенизированных гранитов образуются зоны флюоритизации. Литий в этих зонах наиболее распространен и содержится в повышенных количествах в слюдисто-флюоритовых комплексах, где встречаются литиевый маргарит и даже лепидолит. При наличии фосфора может образоваться амблигонит. Содержание окиси лития в литиевом маргарите достигает 0,6%. В ассоциации с литиевыми слюдами обычно находятся фенакит, хризоберилл, таффеит, сянхуалит и др.

В грейзенизированных гранитоидах литий чаще всего ассоциирует с танталом, рубидием, оловом, бериллием и ураном.

Содержание лития в рибекит-альбитовых и биотит-альбитовых гранитах, по данным Э. А. Северова, обычно ниже, чем в грейзенизированных гранитах, и колеблется от 0,001 до 0,067, а в редких случаях в десять — пятнадцать раз превышает среднее содержание этого элемента в гранитах. Повышенные содержания лития в данной разновидности измененных гранитов приурочены к грейзенизированным участкам, где встречается литиевая слюда с содержанием 5,4% Li_2O.

В метасоматитах щелочного комплекса содержание лития, по данным Р. П. Тихоненковой (1959), в различных типах колеблется от <0,0001 до 0,0004% (Ловозерский массив). При этом максимальные содержания лития установлены для наиболее ранних членов метасоматической колонки — меланократовых олигоклазитов (до 0,01%), обогащенных биотитом, микроклинитов (до 0,007%). Полное отсутствие лития (<0,0001%) характерно для наиболее молодых метасоматических образований — альбититов. В процессе формирования альбититов происходит вынос лития из фенитов нефелиновых сиенитов эндоконтактных зон, по которым развиваются альбититы. Содержание лития в неальбитизированных породах составляет 0,004%.

Таким образом, среднее содержание лития в контактовых метасоматических образованиях ниже его содержания в Ловозерском щелочном массиве (Герасимовский и др., 1959—0,0037%; Власов и др., 1959—0,0046%), но выше содержания лития во вмещающих массив породах. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о выносе некоторого количества лития из интрузива постмагматическими растворами.

Согласно Е. М. Еськовой, А. Г. Жабину и Г. Н. Мухитдинову в постмагматических метасоматических образованиях Вишневых гор накопления лития не происходит. Содержание его в этих образованиях примерно в пять раз ниже, чем в породах, по которым они развиваются. В альбититах фенитового ореола лития <0,0001%, а в биотит-кальцитовых породах — 0,0010%.

Литий в гидротермальном процессе

Литий, являясь типично литофильным элементом, не характерен для гидротермального сульфидного процесса. В большинстве рудных месторождений этого генезиса он отсутствует или отмечается в очень незначительных количествах (в сотых и тысячных долях процента) преимущественно в нерудных минералах. Так, в рудах Депутатского

месторождения В. В. Ивановым литий обнаружен в мусковите — 0,020% Li_2O, литиевом хлорите — 0,020, биотите — 0,038, турмалине — 0,002 и вольфрамите — 0,001—0,002. Наличие лития в вольфрамитах хорошо согласуется с данными Хорстмана (1959), утверждающего, что при уменьшении в процессе минералообразования магния распределение лития должно контролироваться двухвалентным железом.

Для лития в гидротермальном процессе присуща ассоциация с оловом, вольфрамом, свинцом, цинком и другими элементами.

Согласно Е. И. Семенову, литий в незначительных количествах установлен в магнетитовой — 0,001, гематитовой — 0,0005—0,0008 и гематит-флюоритовой — 0,0007% минерализациях редкоземельных бастнезит-паризитовых месторождений, обычно генетически связанных с щелочными сиенитами (Маунтин Пас и др.). Основная масса его здесь приурочена к слюдам ряда флогопит — тайниолит (1,1 и 0,53% Li_2O). Кроме слюд, литий установлен в арфведсоните (0,0*n*%).

Литий в процессах гипергенеза

В геохимической литературе стало уже традицией говорить о плохой изученности поведения лития в процессах гипергенеза. Однако имеющийся фактический материал позволяет, как нам кажется, в общих чертах представить пути миграции и условия накопления этого элемента в поверхностной зоне.

При систематизации фактического материала по содержанию лития в различных типах образований зоны гипергенеза видно, что только в глинах и глинистых породах (глубоководных и прибрежных морских илах, сланцах, аргиллитах) среднее содержание этого элемента превышает кларковую величину (табл. 18). Содержаниями, близкими к кларку, характеризуются также и другие осадочные образования, в состав которых в тех или иных количествах входят глинистые минералы: почва, некоторые железные руды и бокситы, зольные угли и др. Третью группу составляют породы с количеством лития обычно ниже кларка: песчаники, фосфориты, большинство чистых железных и марганцевых руд и бокситов. К ним же примыкают нефти, селитры и, возможно, бораты.

Карбонатно-сульфатные породы, хлоридные соли, большинство растений, морские и речные воды, рапа подавляющего большинства соляных озер обладают небольшими содержаниями лития.

Следует специально отметить концентрацию лития в некоторых глауконитах, необычно высокое содержание лития в гекторитах (литиевый монтмориллонит) и в некоторых соединениях марганца (вады).

Повышенное содержание лития обнаружено также и в хлор-кальциевом типе подземных вод. Широко известна концентрация этого элемента в межкристальных рассолах оз. Сёрлс (Калифорния) и озер Цайдамской впадины (КНР).

Весьма любопытно, что седиментационные процессы способствуют еще большему рассеянию лития, чем это наблюдается в эндогенных условиях. В зоне гипергенеза не встречено значительных концентраций этого элемента по сравнению с процессами минералообразования магматического цикла. Максимальное содержание лития для осадочных образований — 0,6% отмечается в гекторите и в литиевом ваде.

Как известно, глинистые породы составляют около 60—65% от всей массы осадочных пород. Поэтому, принимая во внимание, что содержание в них лития значительно выше, чем в других главных типах осадочных образований, можно заключить, что основное количество

Таблица 18

Распределение лития в различных типах образований зоны гипергенеза

Тип образования	Среднее содержание Li, %	Максимальное содержание Li, %	Коэффициент концентрации		Исследователь
			средний	максимальный	
Морская вода	$2 \cdot 10^{-5}$	—	0,006	—	Green (1959)
Речная »	$7 \cdot 10^{-8}$—$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$	0,00002—$7 \cdot 10^{-5}$	0,001	Durum a. Haffty (1961)
Глубоководная океаническая глина	0,0057—0,0085	—	1,6—2,4	—	Strock (1936); Хорстман (1959); Wedepohl (1961)
Глина и глинистый сланец	0,0066	—	1,9	—	Turekian, Wedepohl (1961)
Черный сланец	0,0017	0,0330?	0,5	~10?	Сахама (1952), Strock (1936)
Гекторит	0,3—0,5	0,56	86—143	160	Ames a. oth. (1958), Foshag a. Woodford (1936)
Песчаник	0,0015	—	0,4	—	Turekian, Wedepohl (1961)
Почва	0,003	0,05?	0,8	14?	А. П. Виноградов (1957); Д. Н. Иванов (1956)
Боксит	0,003	0,045?	0,8	13	Бардоши (1957); Хорстман (1959); Landergren (1948); Pearson (1955)
Железная руда	0,0035?	0,03?	1,0?	8,0?	Landergren (1948); Strock (1936)
Марганцевая руда	0,0007—0,01	0,6	0,2—3	171	Strock (1936), Landergren (1948); Дэна и др. (1951); данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ
Глауконит	0,00*n*	0,12(?)	1,0	34	П. П. Пилипенко (1928)
Селитра из Чили ($NaNO_3$)	0,0028	—	0,8	—	Strock (1936)
Известняк и доломит	0,0002	0,0026?	0,06	0,7?	Гольдшмидт (1938); Хорстман (1959); Сахама (1952)
Сульфатолит и галолит	$<1 \cdot 10^{-4}$	0,002?	—	0,8?	Данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ; Н. И. Забродин и др. (1960)
Карналлит	$<2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	—	0,01	То же
Бораты	<0,0002—0,003?	—	<0,06—0,8?	—	Данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ
Фосфорит	0,0001—0,002	—	0,03—0,6	—	А. Н. Смирнов (1959); Hebert (1947)
Уголь (зола)	0,02	0,05	6	14	Strock (1936); Headlee (1953); Nicholls, Loring (1962); Shirey (1931)
Нефть (зола)	0,075	—	21	—	
Растения (зола)	0,007?	—	2	—	Strock (1936)
Рассол соляных озер	$n \cdot 10^{-6}$—$n \cdot 10^{-5}$	0,009	0,00*n*—0,0*n*	2,6	Н. И. Забродин и др. (1960); данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ
Ил соляных озер	$n \cdot 10^{-3}$?	0,0*n*?	—	—	То же
Минеральная вода	$n \cdot 10^{-7}$—$n \cdot 10^{-3}$	0,1	0,000*n*—1,0	28	Данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ
Среднее содержание для осадочных пород	0,0053	—	1,5	—	Хорстман (1959)
Среднее содержание для изверженных пород	0,0029	—	0,8	—	» »

этого элемента в осадочном цикле связано с глинистыми породами. Это важная, наиболее характерная особенность геохимии лития в седиментационных процессах.

Причина подобного распределения лития и возможность образования в ряде случаев значительных его концентраций становятся понятными при рассмотрении поведения лития в процессах выветривания. Оно было изучено Хорстманом (1959) и Батлером (Butler, 1953, 1954) на образцах, представлявших последовательные серии выветривания различных пород от свежих разновидностей к наиболее разложившимся. Исследовались риолиты, граниты, гранодиориты, гранито-гнейсы, андезиты, лампрофиры, диабазы, амфиболиты, алевролиты, песчаники разной степени изменения и продукты их разрушения. Анализы показали, что содержание лития в процессе выветривания породы обычно не меняется, а отношение Mg/Li изменяется без определенной закономерности. Такое поведение лития в процессе выветривания объясняется коренной перестройкой в поверхностных условиях структур силикатов и алюмосиликатов, являющихся основными носителями лития в изверженных и метаморфических породах и составляющих более 95% от объема любого типа пород. Алюмосиликатная часть этих минералов в некоторой мере переходит в раствор, но наиболее существенное изменение происходит в укладке атомов Al, Si и O_2. Вместо эндогенных минералов, которые построены с нарушением законов плотнейшей упаковки, в процессе выветривания образуются алюмосиликаты: каолин, монтмориллонит, гидрослюды и другие образования с наиболее плотной укладкой атомов внутри пакетов кристаллических решеток, при общей рыхлости в укладке самих пакетов. Слоистые решетки этих минералов имеют нескомпенсированные отрицательные заряды и легко образуют коллоидальные фракции.

Глинистые минералы, образовавшиеся в результате выветривания, способны сорбировать не только литий, но и Mg^{2+} и Fe^{3+}, отличающиеся малыми ионными радиусами, благодаря чему они умещаются в октаэдрических пустотах кристаллических решеток глинистых минералов. Особенно легко литий входит в трехслойные пакеты минералов группы гидрослюд — монтмориллонит (Лебедев, 1957).

В результате явлений сорбции и вхождения лития в кристаллические решетки глинистых минералов основная масса его в зоне гипергенеза оказывается прочно связанной с глиной. Подавляющая масса лития, как показал Хорстман (1959), входит в глины при их формировании непосредственно в зоне выветривания.

Активная миграция лития в поверхностных условиях очень ограничена. Поверхностные воды содержат его в ничтожном количестве ($7 \cdot 10^{-8}$—$2{,}5 \cdot 10^{-7}$%). Таким образом, только небольшая часть лития поступает в море в виде растворов, где происходит его относительное накопление (до $2 \cdot 10^{-5}$%). Основная же масса лития лишь «пассивно» мигрирует в глинистых взвесях поверхностных вод. Учитывая новые данные по содержанию элементов в морской воде (Green, 1959) и беря за основу подсчеты Гольдшмидта по круговороту веществ в осадочном цикле, можно показать, что в океане содержится лишь 1,0% лития от его количества в выветривающихся «средних» породах.

Поведение лития в процессе поверхностного изменения его эндогенных месторождений принципиально не отличается от намеченных путей миграции этого элемента в зоне гипергенеза. Литий, сорбирующийся из вод коллоидальными частичками глин, затем прочно входит в их кристаллические решетки. Следует заметить, что то количество элемента, которое вносят в седиментационный процесс эндогенные

месторождения, совершенно ничтожно по сравнению с общим его количеством, высвобождающимся при выветривании пород. Поэтому они не могут послужить основой создания концентрации лития в осадочных образованиях и вызывают лишь локальную концентрацию данного элемента в близлежащих глинистых породах.

Незначительное содержание лития в породах и большинстве минералов зоны гипергенеза, помимо глин, можно объяснить отсутствием благоприятных структур для вхождения его в кристаллические решетки соединений и условий для изоморфизма. Сорбирующие способности этих образований, как правило, меньшие, чем у глинистых минералов. Кроме того, необходимо учитывать, что ион лития, обладающий сравнительно высокой энергией гидратации, должен вытесняться из сорбента другими щелочными и щелочноземельными элементами.

Невысокие содержания лития в зоне гипергенеза, незначительная энергия кристаллических решеток его соединений и широкое рассеивание в глинах не позволяют ему формировать собственные минералы в осадочных породах. Лишь в зоне окисления эндогенных месторождений литий образует собственные минералы — фосфаты. Наиболее распространенным из них является сиклерит.

Глауконит и Li-вад представляют собой чуть ли не единственные неглинистые минералы зоны гипергенеза, в которых установлены повышенные концентрации лития. Среднее содержание лития в глауконите, по многочисленным данным полуколичественного спектрального анализа (Пилипенко, 1928, 1934, 1940) и количественным определениям, произведенным Т. Ф. Бойко в ИМГРЭ, составляет 0,00*n*%, максимальное 0,12% (?) (Пилипенко, 1928). Такая концентрация лития в глауконите объясняется, по-видимому, очень благоприятной для его вхождения слюдоподобной (типа биотита) кристаллической структурой этого минерала, способной не только к широкому катионному обмену, но и допускающей вхождение в нее лития. На содержание лития в глауконите оказывают также влияние и условия его образования. Глауконит формируется в морских глинистых илах, богатых железом, обычно за счет подводного разложения слюд и главным образом биотита, в свою очередь отличающегося повышенным содержанием лития. В структуре этого минерала литий занимает, по-видимому, место магния или железа с привлечением для компенсации заряда алюминия.

Некоторые гидроокислы группы псиломелана, так называемые «литиестые вады», содержат необычно высокие концентрации лития (до 0,6%, Дэна, 1951) по сравнению с его содержанием в основной массе марганцевых соединений в осадочных породах. Фактический материал по содержанию лития в вадах зоны гипергенеза свидетельствует о том, что литий ассоциирует непосредственно с минералами марганца только в том случае, когда присутствует в повышенных количествах в среде, где эти соединения образуются. Захват элемента вадами скорее всего происходит в зоне выветривания материнских пород.

Свойства отрицательного коллоида у гидроокиси Mn, способного сорбировать катионы щелочей, в какой-то мере объясняют такую парагенетическую связь лития с марганцевыми минералами. Более проблематична возможность изоморфизма лития с марганцем (ионный радиус Li^{1+} 0,68, а Mn^{2+} 0,91 и Mn^{4+} 0,52). В. В. Щербина (1957) склонен объяснять концентрацию лития в некоторых псиломеланах и вадах сорбционными процессами, приводящими к своеобразному парагенезису элемента с Co, Cu, Ba, W, Th, Ra, Tb, хотя катион Li обладает высокой гидратированностью и должен вытесняться из этих соединений натрием, калием и щелочноземельными металлами.

А. И. Гинзбург (1957) выделяет Li-псиломелан-вад в самостоятельный минеральный вид — литиофорит, где литий входит в структуру соединения $m(Mn, Li_2)O \cdot MnO_2 \cdot H_2O$. Литиевый псиломелан весьма широко распространен в зонах окисления эндогенных и гипергенных марганец- и литийсодержащих месторождений. Его проявления известны в Силезии, Саксонии, Бельгии, США (Дэна, 1951).

Необходимо отметить значительное содержание лития в отдельных типах подземных минеральных вод. Наибольшей концентрацией лития характеризуются хлоридно-кальциевые рассолы (до 0,1% Li) и углекислые воды различного химизма (0,016% Li, данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ). Высокое среднее содержание лития в хлоридно-кальциевых и хлоридно-кальциево-натриевых рассолах не нашло пока удовлетворительного объяснения. Вероятно участие в формировании этих вод глубинных магматогенных процессов. Делаются также попытки отождествить их с остаточными метаморфизованными маточными рассолами эвапоритовых бассейнов и реликтовыми метаморфизованными морскими водами. Наблюдается тесная связь между повышенным содержанием лития в хлоридно-кальциевых нефтяных водах и в нефтях одних и тех же районов. Такое же положение отмечено и для других элементов: стронция, ванадия, бора, йода. Концентрация лития в некоторых углекислых водах скорее всего объясняется связью их с эндогенными процессами.

Минеральные воды, обогащенные литием, могут явиться причиной формирования в зоне гипергенеза ряда месторождений этого элемента. К подобным образованиям, по-видимому, относится широко известное оз. Сёрлс (Калифорния) и озера Цайдамской впадины (КНР). Бесспорно участие в питании водоемов Цайдама горячих источников и рассольных хлоридно-кальциевых нефтяных вод, богатых калием, бором и литием (Юань Цзянь-ци, 1959; Лепешков, 1959).

Питание оз. Сёрлс, находящегося в районе недавней вулканической деятельности, происходило, вероятно, за счет фумарольно-сольфатарных продуктов. Подтверждением недавнего существования в районе озера литиеносных источников является месторождение гекторитовых глин (Li-монтмориллонит) в 150 *км* от оз. Сёрлс, которое может служить хорошим примером влияния содержания лития в среде, где происходит кристаллизация глинистых минералов, на его концентрацию в них. Эймс и др. (Ames a. oth., 1958), изучавшие эти глины, содержащие до 0,5% Li, пришли к выводу, что они являются продуктом изменения туфов в результате действия на них горячих растворов, богатых литием и фтором.

Распределение лития в различных осадочных образованиях зоны гипергенеза неоспоримо свидетельствует о том, что основной чертой геохимии этого элемента в зоне гипергенеза является связь подавляющего его количества с глинами. Подобной ассоциации способствует очень благоприятная для вхождения лития структура минералов, их хорошие сорбционные свойства, более высокие, чем у большинства остальных соединений осадочных образований. Присутствие заметных содержаний лития в других осадочных породах, как правило, обусловлено примесью глинистых минералов. Только концентрация лития в глауконите и в некоторых псиломеланах вызвана действием иных факторов.

Процессы, протекающие в поверхностной зоне, ведут к еще большему рассеиванию лития, чем те, которые мы наблюдаем в эндогенных образованиях. И лишь в том случае, когда литий был предварительно сконцентрирован в минеральных водах или продуктах поствулканической

деятельности, седиментационные явления могут привести к формированию месторождений в осадочных образованиях — месторождений «скрещивания» (оз. Сёрлс, водоемы Цайдама, Li-монтмориллониты Гектора).

Изучение форм миграции лития в поверхностных водах свидетельствует о том, что только очень незначительная часть его находится в активной, ионной форме. В большинстве же случаев этот элемент мигрирует «пассивно», находясь в глинистых взвесях речных вод. Эти факты, а также анализы продуктов изменения первичных пород дают право утверждать, что литий ассоциирует с глинами еще в пределах зоны выветривания и в морскую воду попадает уже в «связанной» форме. Очевидно, нельзя говорить «о выносе лития в моря» в том понимании, которое подразумевают А. И. Гинзбург (1957), К. Ф. Терентьева (1959) и др.

В морской воде происходит относительное накопление до определенного предела того небольшого количества лития, которое привносится реками в ионной форме. Содержание этого элемента в морях «регулируется», вероятно, сорбцией его глинистыми минералами донных осадков при превышении ими определенного уровня ($\sim 2 \cdot 10^{-5}\%$), а также процессами жизнедеятельности организмов.

В осадочных породах не наблюдается той относительно четкой корреляции между содержаниями магния и лития, которая установлена для эндогенных процессов. В общих чертах поведение лития в зоне гипергенеза близко к путям миграции рубидия, цезия и калия. Делать вывод о тесной связи в зоне гипергенеза лития с натрием (Гинзбург, 1957) нет оснований. А. И. Гинзбург в качестве примера такой ассоциации приводит содовые озера, имея в виду, очевидно, месторождение Сёрлс. Но специфика озер типа Сёрлс не в присутствии натрия, а в больших количествах бора, калия и различных микроэлементов.

Близость путей миграции рубидия, цезия, калия и лития в поверхностных условиях определяется их общей ассоциацией с глинистыми минералами. Для рубидия, цезия, калия она вызвана в основном сорбционными явлениями, а для лития — как сорбцией, так и вхождением его в кристаллическую решетку некоторых минералов.

Повышенные количества бора и лития, при одновременном присутствии их в ряде месторождений (озера Сёрлс, Цайдам), являются отражением близкой геохимической судьбы этих элементов в магматическом цикле. В зоне гипергенеза бор, подобно литию, в значительной мере рассеивается в глинистых минералах, глауконитах.

Седиментационные процессы не приводят к созданию значительных концентраций лития в осадочных образованиях. И только в том случае, если они выполняют функции вторичного обогащения, возможно образование месторождений «скрещивания».

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Приведенный выше фактический материал по распределению лития в продуктах различных процессов минералообразования позволяет выделить следующие основные генетические типы месторождений лития, связанные с пегматитовым, пневматолито-гидротермальным и осадочным процессами (табл. 19).

Редкометальные гранитные пегматиты являются важнейшим источником получения лития. Главный промышленный минерал их — сподумен. Гораздо реже добываются лепидолит, амблигонит, петалит. Наибольшее практическое значение из всех типов редкометальных

Таблица 19

Главные генетические типы месторождений лития

Процесс минералообразования	Тип образования	Типоморфный парагенезис минералов	Ассоциации элементов	Примеры
		Эндогенные		
Пегматитовый	Редкометальные гранитные пегматиты «чистой линии»			
	1. Редкометальнозамещенные	Сподумен, амблигонит, литиофиллит, лепидолит, рубеллит, поллуцит, Mn-берилл, ниоботанталит, клевеландит и др.	Li, Rb, Cs, Be, Nb, Ta	Дакота и Северная Каролина (США); Винипег и Берник-Лейк (Канада); Карибиб (Юго-Западная Африка)
	2. Альбит-сподуменовые	Сподумен, берилл, амблигонит, петалит, колумбит, касситерит и др.	Li, реже Be, Nb, Ta, Sn	
Пневматолито-гидротермальный	Грейзены «чистой линии» в гранитах			
	1. Грейзенизированные граниты (литионит-амазонит-альбитовые с минералами тантала и ниобия)	Криофиллит, циннвальдит, лепидолит, мусковит и др.	Li, Rb, Ta, Nb, U	Сибирь (СССР)
	2. Грейзенизированные аляскиты	Лепидолит, амблигонит, касситерит, мусковит и др.	Li, Rb, Ta, Nb, Sn, P	Кацерес (Испания)
	3. Кварц-касситеритовые и кварц-топазовые жилы	Касситерит, топаз, кварц, циннвальдит и др.	Sn, Li, Rb, Cs, Be	Циннвальдитовые месторождения Саксонии и Богемии (ФРГ)
	Грейзены «линии скрещения» в карбонатных породах			
	Зоны флюоритизации на границе с массивами грейзенизированных гранитов	Литиевый маргарит, эфесит, мусковит, флюорит, хризоберилл, тааффеит, сянхуалит, фенакит и др.	Li, Rb, F, Be, Ta, Nb, Sn	Дальний Восток (СССР)
		Экзогенные		
Осадочный (хемогенный)	Рассолы и минеральные воды	Сода, бура и др. соли	Li, Na, B, K, W	Рапа оз. Сёрлс (США)

пегматитов имеют альбит-сподуменовые пегматиты (V тип, по К. А. Власову). Для этого типа пегматитов из литиевых минералов промышленное значение имеет лишь сподумен. Среднее содержание окиси лития в альбит-сподуменовых пегматитах колеблется в пределах 1,1—1,8%. Наряду с литием некоторое практическое значение в них иногда могут иметь бериллий, тантал и ниобий, реже олово. Содержание этих элементов низкое, но запасы их исчисляются десятками тысяч тонн. Поэтому необходима разработка схемы обогащения для комплексного использования альбит-сподуменовых пегматитов.

Полнодифференцированные и редкометальнозамещенные пегматиты в отличие от альбит-сподуменовых пегматитов характеризуются более низким содержанием окиси лития (0,3—0,8% Li_2O). Они обладают чрезвычайно разнообразным минеральным составом и исключительно сложным внутренним строением. В отдельных жилах насчитывается до восьми — одиннадцати зон. Практический интерес на литий представляет кварц-клевеландит-сподуменовая зона и зона чешуйчатого лепидолита. Главный литиевый минерал здесь — сподумен; из отдельных жил добываются также лепидолит, реже амблигонит и петалит.

Помимо лития, практическую ценность в них представляют также цезий, рубидий, тантал, ниобий и бериллий. Содержание этих элементов обычно более высокое, чем в альбит-сподуменовых пегматитах, и запасы их исчисляются десятками тысяч тонн. Эти месторождения комплексно разрабатываются на литий, цезий, рубидий и другие элементы.

Месторождения лития пневматолито-гидротермального типа имеют второстепенное значение и почти не разрабатываются. При комплексной отработке на редкие элементы они могут представлять также некоторый практический интерес и на литий. Запасы лития в отдельных месторождениях этого типа составляют десятки тысяч тонн.

В настоящее время осадочные месторождения лития, представленные рассолами морских заливов, озерами типа Сёрлс, по масштабам являются мелкими. Они дают около 3% общей мировой добычи лития (оз. Сёрлс). В дальнейшем их значение на литий, очевидно, возрастет в связи с расширением комплексного использования этого сырья на соду, буру, бром и другие компоненты.

РУБИДИЙ

Рубидий открыт в 1861 г. немецкими учеными Кирхгофом и Бунзеном при спектральном анализе образца лепидолита из Роны. Название получил от латинского rubidis — красный, темно-красный по двум характерным линиям в темно-красной области спектра.

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева находится в первой группе, в подгруппе щелочных металлов. Его порядковый номер 37, атомный вес 85,48.

В природных условиях известно два устойчивых изотопа рубидия: Rb^{85} и Rb^{87}. В количественном отношении преобладает Rb^{85} (72,15%). Rb^{87} (27,85%) слабо радиоактивен, для него характерны β-излучение и период полураспада около $6{,}1 \cdot 10^{10}$ лет (превращается в Sr^{87}). Кроме того, известно большое число (около 20) искусственных короткоживущих радиоактивных изотопов рубидия.

Электронная структура атома рубидия следующая: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(5s)^1$.

Рубидий очень мягкий металл серебристо-белого цвета. Так же как и все щелочные металлы, он характеризуется небольшим удельным весом (1,5 *г/см*^{3}), малой твердостью (0,3), низкой температурой плавления (39°С), хорошей электропроводностью (8). В отличие от лития он имеет значительно больший размер радиуса иона, в то время как величины потенциала ионизации и электроотрицательности более низкие, чем у лития. Основные физические и кристаллохимические константы рубидия по сравнению с литием и другими близкими к ним химическими элементами приведены в табл. 2 в разделе «Литий». Более крупная величина размера радиуса иона рубидия, по сравнению с литием, геохимически сближает его с широко распространенным в природе калием, а меньшие величины потенциала ионизации и электроотрицательности свидетельствуют о его большей реакционной способности и большей подвижности в процессах минералообразования.

Рубидий, в отличие от лития, характеризуется большей летучестью и принадлежит к числу наиболее активных химических элементов: на воздухе и в присутствии галоидов он воспламеняется, а его взаимодействие с серой и фосфором сопровождается взрывом. При температуре —108° он вытесняет водород из воды; при обыкновенной температуре эта реакция протекает очень бурно, выделяющийся водород тут же воспламеняется. При температуре 300° рубидий разрушает стекло, вытесняя кремний. Известны многочисленные простые, двойные и комплексные его соли (RbCl, RbBr, RbJ, $Rb_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$), почти все они хорошо растворимы в воде. С металлами рубидий дает большое число интерметаллических соединений.

В природных процессах рубидий ведет себя как одновалентный элемент. Обычно он тесно ассоциирует с калием, цезием, таллием, литием

и натрием. По своим кристаллохимическим свойствам и прежде всего по размеру радиуса иона (1,49 Å) рубидий очень близок к K(1,33 Å), Tl(1,49 Å) и в меньшей степени к Cs (1,65 Å), резко отличаясь в этом отношении от лития (0,68 Å) и натрия (0,98 Å).

Рубидий и его соли пока еще в промышленных масштабах широко не используются. Вместе с тем довольно широко развернулись уже исследования по изучению возможных областей применения рубидия и вскоре можно ожидать практических результатов.

Изучается влияние окиси рубидия на свойства стекол, действие рубидия и его соединений в качестве катализаторов. Вполне вероятно использование рубидия совместно с цезием или для частичной его замены в ионных двигателях и плазменных процессах. Велись опыты по использованию рубидия в атомной технике.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Рубидий, в отличие от лития, более широко распространен в природе. В тех или иных количествах он встречен в солнечной атмосфере и метеоритах. В солнечной атмосфере рубидий определен в количестве $0{,}004 \cdot 100$ *мг/м*$^{-2}$, что более чем в шесть раз превышает это содержание для лития (Rankama a. Sahama, 1950). Содержание его в хондритах составляет 0,0005—0,0009% (Хорстман, 1959); Аренс, Либенберг, 1952; Виноградов, 1962 и др.).

Среднее содержание рубидия в земной коре, по данным исследований последних лет (Виноградов, 1956, 1962; Mason, 1958), колеблется незначительно (табл. 20). Отношение K/Rb в земной коре принимается равным 100 (Аренс, Либенберг, 1952) или 150 (Edwards, Urey, 1953).

Таблица 20

Среднее содержание рубидия в земной коре

Rb, %	Исследователь	Rb, %	Исследователь
0,001	Clarke, Washington (1924)	0,03	А. П. Виноградов (1956)
0,003	А. Е. Ферсман (1939)	0,012	Mason (1958)
0,03	А. П. Виноградов (1949)	0,015	А. П. Виноградов (1962)

Особенности распространения рубидия в природе свидетельствуют о его литофильном характере. Это типичный рассеянный элемент. Собственных минералов рубидия в природе не известно. Он рассеивается в кристаллических структурах целого ряда минералов и особенно минералов калия (табл. 21). Основная масса его в земной коре находится именно в калиевых минералах.

Наиболее высокие содержания рубидия отмечаются также в калиевых минералах — мусковите, лепидолите, циннвальдите, биотите, жильбертите, амазоните и микроклине (до 2—3%). Впервые на такую особенность распределения рубидия указал В. И. Вернадский (1909, 1914). Позже Гольдшмидт (1938) с сотрудниками пришел к выводу о тесной геохимической связи этих элементов, что подтверждается всеми дальнейшими исследованиями (Stevens, Schaller, 1942; Nockolds, Mitchell, 1944—1948 и др.).

По сравнению со средним содержанием в земной коре в калиевых минералах рубидий концентрируется в десятки и сотни раз. В этих

Таблица 21

Содержание рубидия в минералах-носителях

№ п/п	Минерал	Rb, %	Исследователь
	Галоиды		
1	Карналлит	0,001—0,18	Данные Н. И. Забродина; данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ
	Окислы		
2	Кварц	Не обн.—0,042	Данные Ю. С. Слепнева, Н. А. Солодова и др., ИМГРЭ
3	Вернадит	0,016	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
4	Криптомелан	0,02	То же
5	Лопарит	0,005	» »
	Сульфиды		
6	Галенит	0,001	В. В. Иванов (1961)
	Сульфаты		
7	Ярозит	0,02	Данные Л. И. Агаповой, ИМГРЭ
8	Ангидрит	0,001	» Т. Ф. Бойко, »
	Фосфаты		
9	Амблигонит (монтебразит)	0,001	» Ю. С. Слепнева »
10	Пурпурит	Не обн.—0,01	То же
	Силикаты		
11	Ортоклаз	0,01—0,27	Данные Е. В. Власовой, ИМГРЭ
12	Микроклин	0,01—2,88	Данные Ю. С. Слепнева, Н. А. Солодова и др., ИМГРЭ
13	Амазонит	0,1 —3,0	В. И. Вернадский и др. (1954)
14	Альбит	Не обн.—0,039	Данные Ю. С. Слепнева, Н. А. Солодова и др., ИМГРЭ
15	Клевеландит	Не обн.—0,02	Ю. С. Слепнев (1962)
16	Олигоклаз	0,081	То же
17	Биотит	0,012—0,64	» »
18	Флогопит	0,02 —0,55	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
19	Лепидомелан	До 0,312	Е. И. Семенов (1959)
20	Мусковит	0,014—1,6	Данные Ю. С. Слепнева, Н. А. Солодова и др., ИМГРЭ
21	Фуксит	Не обн.—0,288	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
22	Серицит	0,034—0,44	Данные Ю. С. Слепнева, Н. А. Солодова и др., ИМГРЭ
23	Жильбертит	0,2—0,5	То же
24	Онкозин	0,172	» »
25	Лепидолит	0,2—4,5	Ю. С. Слепнев, Г. Б. Мелентьев (1963)
26	Циннвальдит	0,64—1,63	Данные А. А. Беуса, А. А. Ситнина и др., ИМГРЭ
27	Розовый мусковит	0,25	Ю. С. Слепнев (1961)
28	Литиевый маргарит	0,001—0,30	Данные И. Н. Говорова и В. Г. Фекличева, ИМГРЭ
29	Тайниолит	0,195—0,3	Е. И. Семенов (1960)
30	Протолитионит	До 0,62	К. А. Власов и др. (1960)
31	Полилитионит	0,049	Е. И. Семенов (1960)
32	Галлуазит	0,006—0,01	То же
33	Ферригаллуазит	0,01 —0,02	» »
34	Монтмориллонит	0,007—0,174	» »

Таблица 21 (окончание)

№ п/п	Минерал	Rb, %	Исследователь
35	Куплетскит	0,372	Е. И. Семенов (1960)
36	Лабунцовит	0,029—0,3	Е. И. Семенов (1960); К. А. Власов и др. (1959)
37	Лейцит	0,134	Данные К. А. Жук-Почекутова, ИМГРЭ
38	Селадонит	0,035	Е. И. Семенов (1960)
39	Актинолит	0,01	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
40	Хлорит	0,003	В. В. Иванов (1961)
41	Пироксен	0,04	Данные С. Ф. Соболева, ИМГРЭ
42	Сподумен	Не обн.—0,36	Ю. С. Слепнев (1962)
43	Нептунит	0,034	Е. И. Семенов (1960)
44	Юкспорит	0,284	То же
45	Роговая обманка	Не обн.—0,03	» »
46	Рибекит	0,06	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ
47	Эпидот	0,0009	» С. П. Гавриловой »
48	Берилл	0,002—0,42	Данные А. А. Беуса. Ю. С. Слепнева и др., ИМГРЭ
49	Изумруд	0,005	Данные Е. И. Кутуковой, ИМГРЭ
50	Топаз	0,011	А. А. Ситнин, Л. И. Сажина (1959)
51	Гранат	Не обн.—0,007	Ю. С. Слепнев (1962)
52	Рубеллит	Не обн.—0,05	То же
53	Шерл	0,005	» »
54	Бавенит	0,08	» »
55	Поллуцит	0,14—0,85	Г. Б. Мелентьев (1961)
56	Нефелин	0,212	Е. И. Семенов (1960)
57	Лазурит	0,0001—0,001	То же
58	Уссингит	0,0001—0,001	» »
59	Ненадкевичит	0,026	Данные Р. П. Тихоненковой, ИМГРЭ
60	Сфен	0,007	То же
	Бораты		
61	Калиборит	0,0023(?)	Данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ

минералах он изовалентно замещает калий. Содержание его в одном и том же калиевом минерале закономерно возрастает к наиболее поздним стадиям минералообразования. При этом, чем выше валовое содержание рубидия, например в пегматитовой жиле, тем выше содержание его в калиевых минералах.

Наряду с широко проявленным изоморфизмом калия и рубидия в природе известно изовалентное замещение рубидием цезия в поллуците (десятые доли процента). Во всех остальных минералах, особенно в калиевых, в которых одновременно присутствуют рубидий и цезий, нет оснований говорить об их изоморфизме, так как, по-видимому, они в этих минералах одновременно замещают калий. В этом случае можно говорить только о парагенетической связи между этими элементами. То же самое можно сказать о взаимоотношении рубидия с литием, таллием и натрием.

Наиболее высокие содержания рубидия и цезия устанавливаются обычно в микроклине, мусковите и берилле, кристаллизующихся на поздних стадиях пегматитового процесса и приуроченных, как правило, к центральным частям пегматитовых тел (Солодов, 1959).

Наряду с рубидием отмечается также повышенное количество тал-

лия в мусковите (0,0018% Tl) и микроклине поздних генераций (0,0017%) по сравнению с его содержанием в этих же минералах более ранних стадий процесса (в микроклине — 0,0005%, в мусковите — 0,0004% Tl) (Слепнев, 1961).

Парагенетическая связь рубидия с литием и натрием проявлена менее четко. Наиболее богатые литием и натрием альбит-сподуменовые пегматиты содержат, как правило, незначительные количества рубидия (0,12—0,19% Rb_2O) по сравнению с редкометальнозамещенными пегматитами (до 0,7% Rb_2O; см. табл. 13 в разделе «Литий»).

Форма нахождения рубидия в кварце, галените и некоторых других минералах не выяснена.

Анализ фактического материала по содержанию рубидия в минералах показывает, что количество его, которое может быть допущено в структуру того или иного минерала, зависит прежде всего от концентрации ионов рубидия в расплаве-растворе, от характера изоморфизма рубидия в главных минералах-носителях и от времени образования последних.

Наиболее высокое содержание рубидия отмечается обычно в минералах (микроклин и калиевые слюды) пегматитового и постмагматического процессов минералообразования. В продуктах этих процессов наблюдается и наиболее высокое валовое содержание рубидия.

Накопление рубидия в калиевых минералах пегматитового и пневматолито-гидротермального процессов Гольдшмидт (1938) объясняет тем, что наиболее крупные по размеру ионы, в том числе и ионы рубидия, в ходе кристаллизации накапливаются к концу процесса. К аналогичному выводу пришли Аренс и Либенберг (1952), которые считают, что рубидий, концентрируется в несколько больших количествах относительно калия в остаточных магматических (пегматитовых) расплавах.

Повышенные количества рубидия обычно характерны для слюд, кристаллизующихся на поздних этапах пегматитового процесса. Слюды, в частности лепидолит (до 4,5% Rb), обладающие специфической кристаллической структурой, характеризующейся большими расстояниями между слоями-пакетами, могут вмещать в себя значительные количества более крупного иона рубидия вместо калия.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Рубидий в магматическом процессе

Распространение рубидия в магматических породах изучалось многими исследователями (Аренс, Либенберг, 1952; Nockolds, Allen, 1953, 1954; Сажина, 1958; Слепнев, 1958; Хорстман, 1959; Власов и др., 1959; Герасимовский, Лебедев, 1959; Таусон, 1961 и др.). Некоторыми исследователями получены средние содержания рубидия для различных типов пород (табл. 22). Содержание рубидия в ультраосновных породах колеблется в пределах десятитысячных долей процента, а в основных и средних породах — в пределах тысячных и сотых долей процента. Наиболее высокие количества его (до 0,12% Rb) установлены в кислых породах. По мнению большинства авторов, замечается общая тенденция увеличения содержания рубидия от ультраосновных пород к кислым. По данным А. П. Виноградова (1962), среднее отношение K/Rb для горных пород составляет 167. При этом в различных типах пород

Таблица 22

Среднее содержание рубидия (%) в магматических породах

Породы				Исследователь
ультраосновные	основные	средние	кислые	
—	—	—	0,017—0,12	Хорстман (1959)
0,0001—0,0002	0,012	—	—	Аренс, Либенберг (1952)
—	0,0013	—	—	Sahama (1945)
—	—	0,01—0,004	—	Nockolds, Allen (1953)
0,0002	0,0045	0,007	0,04	А. П. Виноградов (1956)
0,00002	0,003	—	0,011—0,017	Turekian, Wedepohl (1961)
0,0002	0,0045	0,01	0,02	А. П. Виноградов (1962)

оно варьирует от 75 до 230. Наблюдается закономерное увеличение отношения K/Rb от ультраосновных и основных пород к средним: от 75 в ультраосновных породах до 184 в основных и до 230 в средних. Уменьшение величины отношения K/Rb от средних пород к кислым (K/Rb = =167) и осадочным (K/Rb=114), несмотря на высокое содержание в них калия (2,3% в средних, 3,34% в кислых и 2,28% в осадочных породах), связано с относительным накоплением в этом направлении рубидия (в два раза) по сравнению с калием (в полтора раза).

Величина отношения Rb/Tl для горных пород в среднем составляет 150 (Виноградов, 1962). Для различных типов пород, кроме кислых, оно очень выдержано и колеблется в незначительных пределах. В ультраосновных, основных и средних породах это отношение соответственно равно 200, 225 и 200. В кислых породах оно составляет 133, что связано с бóльшим накоплением в них рубидия (0,02%) по сравнению с таллием (0,0015%).

Таблица 23

Содержание рубидия в различных типах гранитов СССР

Тип гранитов	Количество исследованных проб из разных районов СССР	Пределы содержания, %	Среднее содержание, %
Биотитовые	54	0,003 —0,09	0,025
Двуслюдяные и мусковитовые	21	0,003 —0,007	0,031
Щелочные	6	0,01 —0,041	0,031
Аплитовидные	6	0,0087—0,044	0,018
Плагиограниты	3	0,007 —0,012	0,009
Среднее . . .	90	0,003 —0,09	0,0257

Данные по содержанию рубидия в отдельных породах и минералах ультраосновного и основного комплексов практически отсутствуют.

Сведения по содержанию рубидия в различных гранитоидах СССР имеются у Л. И. Сажиной (1958) — (табл. 23).

Полученное Л. И. Сажиной среднее содержание рубидия в гранитоидах СССР довольно близко к кларку рубидия для кислых пород по А. П. Виноградову.

Новейшие данные по содержанию рубидия в гранитоидах различных районов СССР сведены в табл. 24.

Таблица 24

Содержание рубидия в гранитоидах различных районов СССР
(данные ИМГРЭ)

Местонахождение	Тип гранитов	Rb, %	Исследователь
Восточный Саян, протерозой	Биотитовые	0,015	Ю. С. Слепнев (1959), аналитик Г. Н. Попова
	Двуслюдяные	0,025	То же
	Роговообманковые	0,036	» »
Юго-Восточная Тува, докембрий	Нормальные биотитовые	0,026—0,027	По материалам Н. Н. Мартьянова; аналитик Г. Н. Попова
	Гранодиориты	0,03 —0,010	То же
	Микроклиновые	0,010—0,015	» »
	Пегматоидные	0,030—0,046	» »
	Микроклиновые	0,010—0,015	» »
Восточное Забайкалье	Биотитовые порфировидные	0,022	По материалам А. А. Беуса и А. А. Ситнина; аналитик К. С. Исаева
	Двуслюдяные (жильные)	0,024	То же
	Порфировидные	0,022	Аналитик Е. А. Фабрикова
Северо-Восток СССР	Литиеносные	0,015—0,230	В. В. Ляхович (1963)
Урал	»	0,015—0,032	То же
КМА	»	До 0,033	» »
Горный Алтай	»	0,002—0,023	» »
Северный Кавказ	»	До 0,023	» »
Казахстан	—	0,011—0,015	» »
Киргизия	—	0,024	» »

Наиболее высокие содержания рубидия получены для литиеносных гранитов отдельных массивов Северо-Востока СССР, что, повидимому, можно объяснить присутствием в них повышенного количества мусковита, содержащего как литий, так и рубидий. Литиеносные граниты этого района по содержанию рубидия близки к гранитам Восточного Саяна, Тувы и Восточного Забайкалья. Среди них наиболее высокие содержания рубидия характерны для пегматоидных гранитов Юго-Восточной Тувы (до 0,046% Rb), а также для роговообманковых гранитов Восточного Саяна (0,036% Rb). Интересно отметить, что в обоих случаях граниты являются наиболее молодыми и с ними генетически связаны редкометальные пегматиты.

В. В. Ляхович на основании большого количества анализов литиеносных гранитов из различных регионов СССР установил, что грейзенизированные гранитоиды с амблигонитом содержат рубидия в четыре раза больше (0,05% Rb) по сравнению с гранитоидами, содержащими сподумен (0,014% Rb).

А. М. Демин и Д. Н. Хитаров (1958) проследили распределение рубидия по главным интрузивным фазам Мало-Лабинского массива (зона Главного Кавказского хребта). Ими установлено, что содержание рубидия в этом массиве закономерно увеличивается от более ранних тоналитов к более поздним аляскитовым жилам (табл. 25).

Величина отношения K/Rb уменьшается в этом же направлении. Содержание таллия возрастает к аляскитовым жилам. Среднее отношение Rb/Tl в Мало-Лабинском массиве равно 269.

Таблица 25

Распределение K и Rb по главным интрузивным фазам Мало-Лабинского массива

Порода	K, %	Rb·10⁻², %	K/Rb
Тоналиты (I фаза)	1,65	0,88	187
Крупнозернистые двуслюдяные микроклиновые граниты (II фаза)	2,48	1,38	180
Лейкократовые граниты (III фаза) . .	2,82	1,64	172
Аляскитовые жилы (IV фаза)	3,15	1,87	167

При изучении гранитоидов Якутии (Слепнев, 1958) было установлено возрастание содержания рубидия примерно в три раза при переходе от более ранних гранитов и адамеллитов (0,08% Rb_2O) к более поздним аляскитам (0,24% Rb_2O).

Л. В. Таусоном (1961) было также показано увеличение содержания рубидия (табл. 26) в поздних интрузивных фазах гранитоидов Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань).

Таблица 26

Среднее содержание рубидия в гранитоидах Сусамырского батолита

Порода	Интрузивная фаза главного комплекса	Rb, %	Количество проанализированных образцов
Габбро-диорит; диорит	I фаза	0,0070	4
Порфировидный гранодиорит, порфировидный тоналит, кварцевый диорит, неравномернозернистый гранит, порфировидный адамеллит	II фаза	0,0170	18
Лейкократовый гранит	III фаза	0,0250	11
Гранит-аплит	Жильные породы	0,0280	7

Таким образом, в процессе развития единой комагматической серии пород рубидий накапливается относительно калия в поздних дифференциатах, а отношение K/Rb закономерно уменьшается.

Л. В. Таусоном проделана большая работа по выяснению баланса рубидия в минералах гранитоидов. Им установлено, что в меланократовых разностях гранитоидов основная масса рубидия приурочена к биотитам, а в лейкократовых — к калиевым полевым шпатам. При этом содержание рубидия в биотитах, как правило, выше, чем в калиевых полевых шпатах, что можно видеть при сравнении коэффициентов концентрации рубидия в биотите и калиевом полевом шпате (табл. 27).

Предпочтительное накопление рубидия в биотитах по сравнению с калиевыми полевыми шпатами объясняется менее жесткой упаковкой атомов в его кристаллической структуре.

Данных по среднему содержанию рубидия в щелочных породах очень мало. Турекьян и Ведеполь (1962) приводят среднее содержание рубидия для сиенитов, равное 0,011%, что близко к его кларку в кислых породах. По Хорстману, содержание рубидия в средней

Таблица 27

Коэффициенты концентрации рубидия в калиевых минералах некоторых гранитоидов*
(Таусон, 1961)

	Порода	Биотит	Калиевый полевой шпат
Неравномернозернистый гранит, хребет Джумгол			
$Rb_{ат} \times 10\,000/K_{ат}$	19	68	16
Коэффициент концентрации Rb	—	3,59	0,84
Лейкократовый гранит, хребет Джумгол			
$Rb_{ат} \times 10\,000/K_{ат}$	20	69	11
Коэффициент концентрации Rb	—	3,45	0,55
Тоналит, Шотландия**			
$Rb_{ат} \times 10\,000/K_{ат}$	28	62	2
Коэффициент концентрации Rb	—	2,21	0,07
Гранит, Шотландия**			
$Rb_{ат} \times 10\,000/K_{ат}$	54	156	23
Коэффициент концентрации Rb	—	2,89	0,4

* Коэффициент концентрации Rb определялся как отношение $\frac{Rb_{ат}/K_{ат} \text{ минерала}}{Rb_{ат}/K_{ат} \text{ породы}}$.

** Пересчет данных Нокколдса и Митчелла (Nockold, Mitchell., 1948).

пробе из шести сиенитов различных регионов составило 0,013% при отношении K/Rb, равном 410 (Maxwell a. oth., 1949). Гольшмидт (1954), Ранкама и Сахама (1950) для нефелиновых сиенитов дают более высокое среднее содержание этого элемента — 0,044%.

По данным В. И. Герасимовского и В. И. Лебедева (1959), содержание рубидия в Ловозерском щелочном массиве варьирует от 0,0014 до 0,045% при среднем содержании 0,029%. Прямой зависимости между содержанием рубидия и калия не наблюдается. Однако минимальные содержания рубидия 0,0014—0,0045% Rb_2O все же присущи породам, бедным калием (соответственно 1,0 и 1,4% K_2O), а наиболее высокое количество его (0,037—0,040% Rb_2O) установлено для богатых калием фойяитов. Отношение K/Rb в массиве колеблется от 37,7 до 647,6 (среднее ~220).

Указанными исследователями были выведены средние содержания рубидия в породах различных возрастных комплексов массива. Для первого, наиболее раннего комплекса — равномернозернистые, порфировидные, пойкилитовые и другие разновидности сиенитов — оно составило 0,013%, для второго — луявриты, фойяиты и уртиты — 0,026% и для третьего, наиболее позднего — эвдиалитовые луявриты и др.— 0,039%. Таким образом, и здесь, как и в гранитоидах, наблюдается закономерное увеличение содержания рубидия от ранних фаз интрузивной деятельности к поздним. Основная масса рубидия в нефелиновых сиенитах массива сосредоточена в микроклине (0,020% Rb_2O), кроме того, он отмечается в плагиоклазе (0,001% Rb_2O).

Полученные сотрудниками ИМГРЭ данные по содержанию рубидия в щелочных провинциях Урала и центрального Алдана (табл. 28) указывают на значительное колебание этого содержания в одном и том же типе пород одного региона. Например, в миаскитах Мугоджар оно колеблется от <0,001 до 0,06% Rb. Повышенное содержание рубидия

Таблица 28

Среднее содержание рубидия в щелочных породах различных районов СССР

Порода	Местонахождение	Rb, %	Исследователь
Миаскиты	Южный Урал, Вишневые горы	0,001	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Эгирин-авгитовые фениты	То же	0,036	То же
Миаскиты	Южный Урал, Ильменские горы	0,015	» »
»	Мугоджары, Борсук-сай	<0,001	» »
Либенеритовые сиениты	То же	0,005	» »
Биотитовые сиениты	» »	0,004	» »
Миаскиты	Мугоджары, Карасыр	0,06	» »
Трахиты щелочные	Центральный Алдан	0,015	Данные С. М. Кравченко, Е. В. Власовой, ИМГРЭ
Малиньиты	То же	0,004—0,025	То же
Нефелиновые сиениты	» »	0,05	» »
Щелочные сиениты	» »	0,017—0,019	» »
Сельвсбергиты	» »	0,047	» »

в миаскитах Карасырского массива объясняется интенсивной альбитизацией и обогащением их либенеритом, характеризующимся высокими содержаниями лития, рубидия и цезия. В целом же содержание рубидия в щелочных породах Урала и Центрального Алдана варьирует в сотых и тысячных долях процента и довольно близко к содержанию рубидия в различных типах гранитов, по данным Л. И. Сажиной (1958).

Таблица 29

Среднее содержание рубидия в главных типах щелочных пород интрузии г. Сандык*

Порода	Rb,%	K/Rb
Щелочные габброиды (эссексит-монцониты и монцониты)	0,024	184
Щелочноземельные сиениты (монцонитоподобные и нормальные)	0,031	160
Фация лейкократовых щелочноземельных сиенитов	0,035	173
Роговообманковые щелочные сиениты	0,061	124
Нефелиновые сиениты	0,095	102
Среднее для интрузии с учетом распространенности пород	0,040	157

* Значения получены как среднее арифметическое из данных по отдельным образцам и анализам средних проб.

У Б. И. Злобина и В. И. Лебедева (1960) имеются данные (табл. 29) по среднему содержанию рубидия в главных типах щелочных пород интрузии г. Сандык (Тянь-Шань).

Как видно из табл. 29, наиболее высокие содержания рубидия характерны для роговообманковых щелочных и нефелиновых сиенитов, что указанные исследователи объясняют высоким содержанием в породе соответственно роговой обманки (0,03% Rb) и нефелина (0,041 Rb). Этими же исследователями установлено содержание рубидия в породах главных стадий дифференциации интрузии г. Сандык (табл. 30). Доказано, что в щелочных породах так же, как и в кислых, рубидий накапливается к конечным стадиям дифференциации единого интрузивного массива.

Таблица 30

Содержание Rb и Tl в породах главных стадий дифференциации интрузии г. Сандык

Фазы интрузии	Rb, %	Tl·10^{-4}, %	K/Rb	K/Tl	Rb/Tl
Породы I фазы — щелочные габброиды, щелочноземельные сиениты	0,031	1,7	168	3,49	206
Породы II фазы — щелочные и нефелиновые сиениты	0,071	2,5	117	3,33	301
Жильные породы, пространственно связанные со II фазой	0,096	3,1	79	2,53	333

Таким образом, имеющиеся сведения по содержанию рубидия в щелочных породах показывают, что рубидий не менее характерен для щелочной магмы по сравнению с гранитной.

Подводя кратко итоги особенностям распределения рубидия в продуктах магматического процесса, необходимо остановиться на следующем.

Рубидий в породах в основном рассеивается в главных породообразующих минералах — микроклине, мусковите и биотите. Содержание его в этих минералах обычно исчисляется сотыми, реже десятыми долями процента. Повышенные содержания рубидия характерны для пород гранитного ряда и для некоторых щелочных пород, богатых калием (фойяиты).

На основании многочисленных проб, отобранных по гранитным породам различного возраста (в пределах одного региона или батолита), установлено преобладание рубидия в гранитоидах поздних интрузивных фаз. Некоторые исследователи (Goldschmidt, Ahrens, Liebenberg и др.) связывают это с более крупными размерами иона рубидия по сравнению с ионом калия, что приводит к относительному его накоплению в ходе дифференциации магмы.

Распределение рубидия по минералам горных пород зависит от характера кристаллических структур этих минералов. Повышенные содержания рубидия в биотите объясняются менее плотной упаковкой атомов в кристаллической структуре этого минерала по сравнению с калиевым полевым шпатом.

Рубидий в пегматитовом процессе

Рубидий так же, как и литий, является характерным редким элементом пегматитового процесса. Наиболее широко распространен он в гранитных пегматитах, в меньшей степени — в щелочных, связанных с нефелиновыми сиенитами.

Среднее содержание рубидия в *гранитных пегматитах*, по А. Е. Ферсману (1940), равно 0,18%, что близко к полученному нами среднему содержанию рубидия для гранитных пегматитов. Однако по сравнению с материнскими гранитами в пегматитах рубидий концентрируется примерно в пять раз, в то время как литий — в десятки и сотни раз. Более низкая степень концентрации рубидия объясняется тесным кристаллохимическим родством его с калием, являющимся широко распространенным породообразующим элементом пегматитов. Среди гранитных пегматитов наиболее высокая концентрация рубидия отмечается для редкометальных пегматитов; в слюдоносных, керамических и десилицированных пегматитах он присутствует в незначительном количестве.

В редкометальных гранитных пегматитах содержание рубидия закономерно возрастает от слабо дифференцированных типов (I—II типы) к редкометальнозамещенному (IV тип) от 0,10 до 0,70% и затем, в отличие от лития, резко уменьшается до 0,12—0,19% Rb_2O в пегматитах альбит-сподуменового типа (см. табл. 13 в разделе «Литий»).

Такое резкое уменьшение содержания рубидия в пегматитах альбит-сподуменового типа можно объяснить преобладанием в них натрия и лития над калием, в то время как пегматиты IV типа характеризуются более высоким содержанием калия, с которым геохимически тесно связан рубидий.

В слабо дифференцированных пегматитах ранних типов содержание рубидия (~0,02%) практически не отличается от содержания в материнских гранитах. Рубидий в них концентрируется в микроклине, мусковите и биотите.

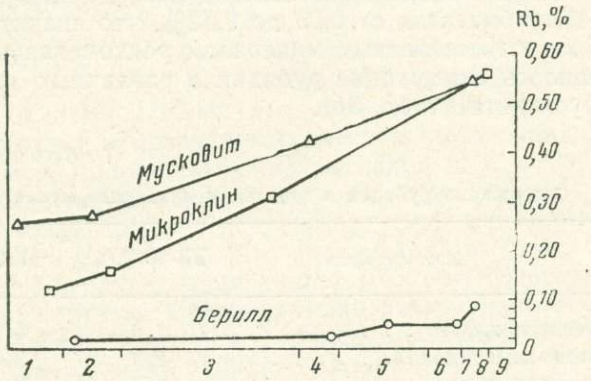
Наиболее высокая концентрация рубидия (до 0,3—0,7%) характерна *для редкометальнозамещенных пегматитов, по классификации* К. А. Власова (1961). Рубидий в этих пегматитах рассеивается как на ранних, так и на поздних стадиях эволюции пегматитового расплава-раствора. На ранних стадиях процесса он фиксируется (см. табл. 21) в основном в микроклине (до 2,88%) и мусковите (до 1,6%). Для него в этом случае наблюдается тесная ассоциация с калием, цезием, литием и бериллием. Повышенные количества рубидия отмечаются в лепидолите (иногда до 4,5%), поллуците (до 0,72%), а также в поздних калиевых слюдах — мусковите, жильбертите, онкозине (до 1,6%) и других минералах, приуроченных к центральным частям пегматитовых тел и образующихся в конце пегматитового процесса в стадию замещения (см. табл. 21). Рубидий в этом случае тесно ассоциирует с калием, литием, цезием, бериллием, танталом, ниобием и др.

Подмечена закономерность, что в отчетливо зональных пегматитовых жилах (Солодов, 1960) содержание рубидия в одном и том же минерале (мусковит, микроклин, берилл) заметно возрастает от зальбанда к центру жилы (фиг. 9), что свидетельствует об увеличении концентрации рубидия к концу пегматитового процесса.

В отличие от редкометальнозамещенных пегматитов в альбит-сподуменовых пегматитах количество рубидия близко к кларковой величине для пегматитов 0,12—0,19% (Солодов, 1959), а в ряде районов даже ниже. Так, например, в альбит-сподуменовых пегматитах Сибири (Слепнев, 1961) содержание Rb_2O колеблется от 0,04 в сильно альбитизированных телах до 0,15% Rb_2O в слабо альбитизированных или в пегматитах, обогащенных мусковитом (данные по пробам девяти пегматитовых жил). Наиболее высокие содержания рубидия установлены в кварц-мусковитовом (0,19%) и микроклиновом комплексах (0,168%).

В кварц-сподуменовом комплексе содержание Rb_2O составляет всего лишь 0,012%, а в альбитовом комплексе рубидий не обнаружен (<0,001% Rb). Рубидий в этих пегматитах сосредоточен главным образом в микроклине (0,17—0,6%) и мусковите (до 0,4%).

При наложении на пегматиты поздних процессов замещения — альбитизации и грейзенизации — рубидий ведет себя по-разному. В процессе поздней альбитизации происходит вынос рубидия и калия из



Фиг. 9. Характер распределения рубидия в минералах из различных зон редкометальных пегматитов. (Солодов, 1960)

Условные обозначения см. фиг. 6.

микроклина (0,6% R_2O) и других минералов за пределы пегматитового тела, при этом рубидий так же, как и калий, частично фиксируется во вновь образующемся биотите (0,2% Rb_2O) вмещающих пород. В процессе грейзенизации рубидий не выносится за пределы пегматитового тела, а перераспределяется, высвобождаясь из микроклина пегматитов и фиксируясь здесь же во вновь образующемся мусковите (0,23% Rb_2O). В случае одновременного развития процессов альбитизации и грейзенизации выноса рубидия за пределы пегматитовых тел также не происходит. Освобождающийся в этом случае из кристаллической структуры микроклина рубидий фиксируется в мусковите (Слепнев, 1962).

В редкометальных гранитных пегматитах рубидий тесно ассоциирует с таллием. Отношение рубидия к таллию в редкометальных пегматитах Саян в среднем составляет 200, варьируя в отдельных жилах от 100 до 250. Наиболее высокое отношение Rb/Tl характерно для богатых калием пегматитов (Слепнев, 1961). В конечных продуктах пегматитового процесса наблюдается также тесная ассоциация рубидия с цезием (в поллуците, лепидолите).

В относительно богатых рубидием пегматитах отношение Rb_2O/Cs_2O изменяется от 7 до 30 (Солодов, 1958, 1959). В редкометальных пегматитах Саян это отношение равно примерно 10.

Наряду с таллием и цезием в редкометальных гранитных пегматитах рубидий тесно ассоциирует также с литием (лепидолит до 4,5% Rb), бериллием (берилл до 0,13% Rb) (Ситнин, Сажина, 1959). В бериллах содержание рубидия увеличивается от ранних бесщелочных (максимальное содержание рубидия 0,006%) к более поздним натро-литиевым (до 0,04%) и литиево-цезиевым разностям (до 0,13%).

Распространение рубидия в слюдоносных и керамических гранитных пегматитах изучено крайне слабо. По данным В. В. Ляховича (1962), содержание рубидия в таких пегматитах некоторых районов Западной Тувы и Урала колеблется в пределах 0,004—0,031%, что примерно отвечает его содержанию в материнских гранитах (0,002—0,047% Rb).

И. Д. Рябчиков и Б. А. Соловьева (1961) приводят данные по содержанию рубидия в различных минералах слюдоносных пегматитов. Для микроклина они указывают колебание от 0,023 до 0,05, в мусковитах от 0,016 до 0,047, в биотитах от 0,03 до 0,52%, что значительно ниже его содержаний в соответственных минералах редкометальных пегматитов. Ими определялось содержание рубидия в различных зонах зонального кристалла мусковита (табл. 31).

Таблица 31

Содержание рубидия в зональном кристалле мусковита

Зона кристалла	$Rb \cdot 10^{-2}$, %	K/Rb
Внешняя желтая	1,6	570
Светло-коричневая	2,3	340
Темно-коричневая	3,2	240
Внутренняя светло-коричневая . .	11	75

Наиболее высокое содержание установлено для внутренней зоны кристалла.

И. Д. Рябчиковым и Б. А. Соловьевой было определено также содержание рубидия в микроклине из различных частей пегматитовой жилы. Наиболее высокое содержание было установлено для микроклина, приуроченного к центральной части жилы (0,024%), в микроклине из периферических зон оно колеблется в пределах 0,017—0,022%. Таким образом, в слюдоносных и керамических пегматитах так же, как и в редкометальных гранитных пегматитах, рубидий накапливается к концу процесса.

Увеличение содержания рубидия в минералах центральных частей нередкометальных пегматитов проявлено менее отчетливо, чем в редкометальных пегматитах.

В амазонитовых пегматитах, как и в амазонитовых гранитах, рубидий концентрируется в амазоните. В амазоните из пегматитов Западных Кейв содержится 1,19% Rb_2O, в то время как розовато-зеленый микроклин из этих пегматитов содержит только 0,12% Rb_2O. В голубовато-зеленом амазоните Ильмен, по данным В. И. Вернадского (1954), содержится 3,12% Rb_2O. В. П. Капустин (1939) указывает на колебания в содержании Rb_2O в амазоните от 0,82 до 1,89%. А. Н. Заварицкий (1943) зеленую окраску амазонитов связывает с повышенным содержанием в них рубидия.

В десилицированных пегматитах рубидий пользуется относительно широким распространением. По данным К. А. Власова и Е. И. Кутуковой (1960), он химическим путем обнаружен в клевеландите — 0,005, альбите — 0,006, плагиоклазе — 0,009—0,047, калиевом полевом шпате — 0,09, берилле — 0,006—0,01, мелкочешуйчатом мусковите — 0,218 и в фуксите — 0,054%. Спектральным методом он установлен также в кварце — 0,02, актинолите — 0,01 и турмалине — 0,014%. Наи-

большее количество рубидия содержится в мусковите и флогопите, являющихся минералами реакционных зон. В этом типе пегматитов рубидий тесно ассоциирует с цезием (калиевый полевой шпат, мусковит), бериллием (берилл), танталом и ниобием.

Щелочные пегматиты. Рубидий в щелочных пегматитах рассеивается преимущественно в калиевых полевых шпатах и слюдах. В пегматитах Ловозерского щелочного массива (Семенов, 1960) он обнаружен, кроме того, в целом ряде калиевых титаносиликатов — юкспорите, нептуните, лабунцовите, астрофиллите, куплетските (см. табл. 21). Так же как и в гранитных пегматитах, слюды щелочных пегматитов содержат рубидия больше, чем встречающиеся совместно с ними калиевые полевые шпаты. Е. И. Семенов (1957) объясняет это тем, что рубидий, имеющий больший ионный радиус по сравнению с калием, преимущественно входит в кристаллические структуры калиевых минералов с большим координационным числом калия, т. е. в слюды.

В миаскитовых пегматитах Урала, по данным Е. М. Еськовой и Г. Н. Мухитдинова, среднее содержание рубидия (средние пробы) колеблется от 0,009 до 0,023%, что значительно выше среднего содержания рубидия в материнских миаскитах (0,001%). В отличие от лития в миаскитовых пегматитах Урала рубидий резко накапливается (в 9—23 раза) по сравнению с его содержанием в миаскитах. При этом наиболее высокие содержания рубидия характерны для пегматитов, содержащих повышенные количества микроклина — 0,017—0,038, биотита — 0,177 и мусковита — 0,044%.

В заключение следует отметить, что в общей цепи эволюции магматической дифференциации содержание рубидия от гранитов к редкометальным пегматитам возрастает примерно в 10—15 раз, и особенно значительно накапливается рубидий к концу пегматитового процесса, фиксируясь в минералах стадии замещения. Слюдоносные и керамические пегматиты и пегматиты щелочных магм характеризуются более низкими содержаниями рубидия по сравнению с редкометально-замещенными, что объясняется, очевидно, различным содержанием этого элемента в исходном пегматитовом расплаве-растворе.

Рубидий в пневматолито-гидротермальном процессе

Особенности распределения рубидия, так же как и лития, в продуктах пневматолито-гидротермального процесса к настоящему времени изучены недостаточно. Наиболее полные сведения по поведению рубидия в процессе постмагматического метасоматоза имеются у группы сотрудников ИМГРЭ для гранитного комплекса пород, в меньшей степени изучены метасоматиты в связи с массивами нефелиновых сиенитов.

В постмагматических метасоматических образованиях гранитного ряда рубидий является характерным элементом и генетически связан: а) с массивами грейзенизированных аляскитов, б) с грейзенизированными гранитами (ранняя стадия послемагматического метасоматоза), в) с зонами флюоритизации в карбонатных породах, г) с жильными телами выполнения (кварц-касситеритовыми и кварц-топазовыми жилами) и д) с альбитизированными гранитами.

В некоторых массивах грейзенизированных аляскитов содержание рубидия составляет 0,33%, а в негрейзенизированных их разностях — 0,24%. Повышенное содержание рубидия в грейзенизированных аляскитах можно объяснить присутствием в них акцессорного лепидолита (Слепнев, 1958).

В метасоматически измененных гранитах рубидий, подобно литию, накапливается в литионит-амазонит-альбитовых разностях (табл. 32), где его содержание обычно в несколько раз выше среднего содержания рубидия, установленного для неизмененных гранитов СССР (Беус и др., 1963).

Таблица 32

Содержание рубидия в измененных гранитах

Тип гранита	Rb, %
Мусковит-альбитовый с минералами бериллия . .	0,0503
Литионит-амазонит-альбитовый с минералами тантала и ниобия	0,151
Биотит-альбитовый с минералами циркония и ниобия	0,125
Рибекит-альбитовый с минералами циркония, ниобия и редких земель	0,082

Рубидий в литионит-амазонит-альбитовых разновидностях грейзенизированных гранитов накапливается в криофиллите, циннвальдите или лепидолите, содержащих 1,2—1,8% Rb_2O. Однако основным носителем рубидия в этом типе измененных гранитов является амазонит (0,90% Rb). На долю криофиллита и других минералов приходится только 12% всего рубидия (табл. 33).

Таблица 33

Распределение рубидия (%) по минералам литионит-амазонит-альбитовых апогранитов

Минерал	Количество минерала в породе	Содержание Rb		
		в минерале	в апограните за счет минерала	
			весовое	относительное
Кварц	20	—	—	—
Амазонит	21	0,868	0,182	82
Альбит	56	0,025	0,014	6
Криофиллит	2,8	1,050	0,029	12
Топаз	0,2	—	—	—
Итого	—	—	0,225	—
Содержание в пробе	—	—	0,180	—

При благоприятных геологических условиях рубидий, подобно литию, выносится растворами за пределы массивов апогранитов и накапливается совместно с литием в экзоконтактовых топаз-слюдяных и других типах грейзенов.

Содержание рубидия в отдельных типах грейзенов и в их минералах из различных месторождений и регионов колеблется в очень широких пределах. Так, в некоторых грейзеновых месторождениях Сибири наиболее высокое среднее содержание рубидия (0,5% Rb_2O) характерно для тонкослюдистого топаз-кварц-циннвальдитового грейзена, где рубидий целиком связан с циннвальдитом, количество которого в

этом грейзене колеблется от 25 до 70%. Содержание рубидия в циннвальдите достигает здесь 1,5% Rb_2O, в амазоните — 1% (Беус, Ситнин, 1960). Повышенные содержания рубидия установлены для слюдяных — 0,083 и кварц-слюдяных — 0,02 грейзенов, а также для жильных выполнений кварц-слюдяного состава — 0,02% (Шерлова гора; Беус, Ситнин, 1960). В меньших количествах рубидий наблюдается в других типах грейзенов: кварцевом (0,005%) и кварц-топазовом (0,008%).

Л. И. Агаповой (1960) при изучении закономерностей распределения рубидия в околожильных измененных породах и жильных образованиях Первомайского участка Джидинского молибдено-вольфрамового месторождения установлено, что рубидий, так же как литий и таллий, концентрируется здесь в грейзеновых образованиях, причем содержание рубидия постепенно возрастает от слабо грейзенизированных гранит-порфиров (0,055% Rb) к мусковитизированным его разностям (0,105—0,186%). Наибольшее содержание рубидия отмечается в флюорит-мусковитовых оторочках микроклин-кварцевых жил выполнения (0,208%). В самих жильных образованиях содержание рубидия следующее: микроклин-кварцевые жилы — 0,014—0,015%, гюбнерит-кварцевые жилы — 0,001%. Мусковит (до 0,340% Rb) и микроклин (до 0,061%) являются основными концентраторами рубидия в метасоматически измененных породах Первомайского участка месторождения.

Рубидий концентрируется также в зонах флюоритизации, образующихся в карбонатных породах на границе с массивами грейзенизированных гранитов. В этих зонах он содержится в повышенных количествах главным образом в литиевом маргарите (до 0,30% Rb_2O) и калиевых полевых шпатах (0,3—0,5%). В ассоциации с рубидием, как правило, находятся литий (слюды) и бериллий (фенакит, хризоберилл и др.).

Присутствует рубидий также и в жильных телах выполнения, представленных кварц-касситеритовыми и кварц-топазовыми жилами с циннвальдитом. В ассоциации с рубидием в этих жилах находятся литий (циннвальдит), олово (касситерит), бериллий (берилл) и др. Содержание рубидия в циннвальдите достигает 1,4%.

Содержание рубидия в альбитизированных гранитах (биотит-альбитовых и рибекит-альбитовых), по данным Э. А. Северова, варьирует от 0,041 до 0,160% и в отдельных случаях значительно (до десяти раз) превышает кларк этого элемента для гранитов по Хорстману. Повышенное содержание рубидия в альбитизированных гранитах объясняется высоким содержанием его в позднем микроклине (0,3—0,4%), образующемся в процессе микроклинизации.

В постмагматических метасоматических образованиях, генетически связанных с массивами нефелиновых сиенитов, наблюдаются значительно более низкие концентрации рубидия по сравнению с метасоматическими образованиями гранитоидов. Так, при развитии метасоматического процесса в агпаитовых нефелиновых сиенитах экзоконтактных зон Ловозерского массива среднее содержание рубидия в метасоматитах, по данным Р. П. Тихоненковой (1959), составляет всего лишь 0,0216%, что близко к среднему содержанию его для нефелиновых сиенитов массива в целом (0,026%). Однако содержание рубидия в метасоматитах в два с лишним раза выше его содержания в фенитах (0,0087% Rb), что свидетельствует о привносе этого элемента пневматолит-гидротермальными растворами.

Наблюдается закономерное распределение рубидия по отдельным членам метасоматической колонки. Максимальное содержание его установлено для наиболее ранних членов колонки — микроклинитов

(0,04%). В альбитизированном микроклините содержание рубидия уменьшается до 0,028%. Полное отсутствие рубидия характерно для более молодых метасоматических образований — альбититов, олигоклазитов и зон окварцевания. Рубидий в микроклинитах концентрируется в главной своей массе в микроклине (0,016—0,096% Rb). В альбите рубидий не установлен.

Данные Е. М. Еськовой, А. Г. Жабина и Г. Н. Мухитдинова по среднему содержанию рубидия в постмагматических метасоматических образованиях Вишневых гор свидетельствуют о том, что в процессе альбитизации и последующей карбонатизации происходит накопление рубидия в 9—23 раза по сравнению с содержанием его в миаскитах. При этом содержание рубидия в альбититах составляет 0,012%, в биотит-кальцитовых породах — 0,014%. Рубидий в этих породах связан главным образом с микроклином — 0,017—0,038, биотитом — 0,177 и мусковитом — 0,044%.

Таким образом, в пневматолито-гидротермальном процессе рубидий накапливается в месторождениях грейзенового типа, приуроченных к породам гранитного ряда. Интересно, что рубидий концентрируется обычно в тех месторождениях грейзенового типа, где отсутствуют проявления пегматитов. В случае же одновременного развития в районе пегматитов и грейзенов рубидий предпочтительно накапливается в пегматитах. В процессе грейзенизации происходит значительная концентрация рубидия (в десятки раз) по сравнению с содержанием его в исходных гранитах. Содержания рубидия в грейзеновых месторождениях и редкометальнозамещенных пегматитах примерно одинаковые. Главными минералами-носителями рубидия в грейзенах являются циннвальдит, мусковит, микроклин, литиевый маргарит. В ассоциации с рубидием находятся литий, бериллий, таллий, олово и некоторые другие элементы.

Рубидий в гидротермальном процессе

Рубидий для гидротермальных рудных месторождений не характерен. В сульфидных рудах он отсутствует или отмечается в очень незначительных количествах. Так, в рудах Депутатского месторождения (Якутия) В. В. Ивановым (1961) рубидий установлен в жильных минералах: мусковите — 0,115 и хлорите — 0,003 и в очень незначительных количествах в галените — 0,001%. Рубидий отмечается также Г. М. Мейтувом в микроклине — 0,076—0,1 и сериците — 0,19% некоторых рудных месторождений Восточного Забайкалья.

По сравнению с пегматитовым и пневматолит-гидротермальным процессом содержание рубидия в калиевых минералах (микроклине, мусковите) из гидротермальных месторождений значительно ниже, что связано с низким содержанием его как литофильного элемента в гидротермальных растворах, богатых серой.

Рубидий в зоне гипергенеза

Поведение рубидия в поверхностной зоне близко к путям миграции лития. Из табл. 34, в которой дано распределение рубидия в различных образованиях зоны гипергенеза, видно, что только в глинах и глинистых породах среднее содержание этого элемента превышает его кларк для осадочных пород. Близкими к кларку содержаниями характеризуются песчаники. Примесью глинистых минералов определяется количество элемента в почвах, бокситах, некоторых железных рудах,

углях. Хемогенные осадки (за исключением карналлитов), рассолы соляных озер, минеральные воды, воды рек и морей, растения обладают низкими содержаниями рубидия.

Помимо глинистых минералов, концентрация рубидия в зоне гипергенеза обнаружена лишь в глауконитах, гидроокислах марганца из зоны окисления пегматитов и некоторых карналлитах. Повышенное содержание рубидия в ряде минеральных вод, о котором сообщает Т. Ф. Боровик-Романова (1946), вызывает сомнение.

Таблица 34

Распределение рубидия в различных типах образований зоны гипергенеза

Тип образования	Среднее содержание Rb, %	Максимальное содержание Rb, %	Коэффициент концентрации		Исследователь
			средний	максимальный	
Морская вода	$1{,}2\cdot10^{-5}$	—	0,001	—	Green (1959)
Речные воды	$n\cdot10^{-8}$—$2\cdot10^{-7}$	$7{,}4\cdot10^{-7}$	$n\cdot10^{-6}$—$2\cdot10^{-5}$	$7{,}4\cdot10^{-5}$	Durum a. Hafity (1961)
Глубоководные океанические глины	0,011—0,016	—	1,0—1,4	—	Хорстман (1959), Wedepohl (1960)
Глины и глинистые сланцы	0,0140	—	1,27	—	Turekian, Wedepohl (1961)
Черные сланцы	0,045 (?)	0,072 (?)	4,0 (?)	~7 (?)	Сахама (1952)
Гекториты	<0,01	—	—	—	Ames a. oth. (1958)
Песчаники	0,006	—	0,5	—	Turekian, Wedepohl (1961)
Почвы	0,010	0,1 (?)	1,0	9,0 (?)	А. П. Виноградов (1957), Д. Н. Иванов (1956)
Бокситы	0,001	0,002	0,09	0,2	Хорстман (1959); Landergren (1948)
Железные руды	0,0007	0,005 (?)	0,06	0,45 (?)	Landergren (1948)
Марганцевые руды и минералы	0,002—0,016 (?)	—	0,2—1,46	—	Данные ИМГРЭ
Глауконiты	0,00*n*	0,055	0,*n*	5,0	П. П. Пилипенко, Н. В. Лизунов (1940); Гольдшмидт (1938)
Известняки и доломиты	0,0003	—	0,03	—	Гольдшмидт (1938); Хорстман (1959); Сахама (1952)
Сульфатолиты и галолиты	$<1\cdot10^{-4}$	0,004 (?)	—	0,4 (?)	Данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ; Н. И. Забродин и др. (1960)
Карналлиты	0,01	0,18	1,0	16	То же
Бораты	<0,0007—$2{,}7\cdot10^{-3}$(?)	—	<0,06—0,24	—	Данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ
Фосфориты	$<1\cdot10^{-5}$ (?)	0,00077	—	0,06	С. С. Смирнов (1959); Hebert (1947)
Угли (зола)	0,02	0,027	2	2,4	Headlee (1953); Nicholls, Loring (1962)
Растения	0,0004 (на живой вес)	—	0,036	—	Т. Ф. Боровик-Романова (1946)
Рассолы соляных озер	$n\cdot10^{-7}$—$n\cdot10^{-6}$ (?)	$5\cdot10^{-3}$	0,0000*n*—0,000*n*	0,45	Н. И. Забродин и др. (1960); данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ
Илы соляных озер	$n\cdot10^{-3}$?	$n\cdot10^{-2}$	—	—	То же
Минеральные воды	$n\cdot10^{-8}$—$n\cdot10^{-5}$	$n\cdot10^{-2}$ (?)	0,00000*n*—0,00*n*	—	» »
Среднее для осадочных пород	0,011	—	1	—	Хорстман (1959)
Среднее для изверженных пород	0,012	—	1	—	То же

Седиментационные процессы способствуют еще большему рассеянию рубидия, чем это наблюдается в эндогенных процессах. В зоне гипергенеза не встречено значительных концентраций элемента, сравнимых с его содержаниями в минералах магматического цикла. Максимальное достоверное значение для осадочных образований — 0,18% рубидия (карналлиты).

Глинистые породы составляют 60—65% от всей массы осадков. Принимая во внимание, что содержание в них редких щелочей значительно выше, чем в других главных типах осадочных образований, можно заключить, что подавляющее количество рубидия в осадочном цикле связано с глинистыми породами. Это наиболее характерная особенность геохимии рубидия в седиментационных процессах.

Причина подобного распределения рубидия становится понятной при рассмотрении его поведения в процессе выветривания. Оно было изучено Хорстманом (1959) и Батлером (Butler, 1954) на образцах, представлявших серии выветривания различных пород — от свежей породы к продуктам ее разложения. При этом содержание рубидия и калия в общем уменьшается незначительно. Обычно калий выносится более интенсивно, чем рубидий. Содержание рубидия и калия почти не меняется при выветривании глинистых минералов этих пород.

Силикаты и алюмосиликаты, являющиеся главными носителями рубидия в изверженных и метаморфических породах, претерпевают в зоне гипергенеза коренную перестройку и превращаются в каолин, монтмориллонит, гидрослюды и другие минералы с наиболее плотной укладкой внутри пакетов кристаллических решеток при общей рыхлости в укладке самих пакетов (Лебедев, 1957). Слоистые решетки этих минералов имеют нескомпенсированные отрицательные заряды и легко образуют коллоидальные фракции. Вследствие этого глины, для которых столь характерна коллоидальная форма, имеют нескомпенсированные заряды и обладают большой сорбционной емкостью. Они активно сорбируют на своих поверхностях и вовлекают в межпакетное пространство в качестве поглощенных оснований рубидий и другие катионы щелочных и щелочноземельных металлов. Эти ионы образуют так называемый «межпакетный цемент». Частично рубидий, по-видимому, может вовлекаться в решетку монтмориллонита и других глинистых минералов, замещая в них калий (Хорстман, 1959). Рубидий в ряду щелочных металлов обладает наибольшей способностью к поглощению и очень легко сорбируется. Причем, как это хорошо известно, рубидий сорбируется лучше, чем калий (Гольдшмидт, 1938).

В результате сорбции и частичного включения рубидия в кристаллические решетки глин основное его количество, освобождающееся при выветривании изверженных и метаморфических пород, оказывается связанным с глинистыми минералами.

Рубидий, который выносится при разрушении пород, очень быстро выводится из раствора в результате поглощения минеральными и органическими сорбентами. Активная миграция этого элемента очень ограничена. Он оказывается связанным в основном с глинистыми минералами уже в непосредственной близости от районов выветривания. Поэтому поверхностные воды содержат ничтожное количество рубидия ($n \cdot 10^{-8}$—$2 \cdot 10^{-7}$%). В результате только небольшая часть элемента поступает в море в виде растворов, где происходит его накопление до $1{,}2 \cdot 10^{-5}$%. Основная же масса рубидия может лишь «пассивно» мигрировать в глинистых взвесях поверхностных вод.

Учитывая новые данные по содержанию элементов в морской воде (Green, 1959) и беря за основу подсчеты Гольдшмидта по круговороту

веществ в осадочном цикле, можно показать, что в океане содержится лишь 0,17% Rb от того количества этого элемента, которое находится в выветривающихся «средних породах».

Низкие содержания рубидия в большинстве типов гипергенных образований объясняются отсутствием возможностей для вхождения элемента в кристаллические структуры их минералов. Сорбционная емкость этих соединений невелика, они зачастую образуют положительные коллоиды (гидроокись железа и алюминия). Широко проявленное рассеяние рубидия в глинах и низкий энергетический уровень решеток соединений этого элемента не позволяют формировать ему собственные минералы.

Гораздо меньшее содержание рубидия в песчаниках по сравнению со средним для изверженных пород объясняется, по-видимому, тем, что в сложении этих образований принимают участие главным образом устойчивые к выветриванию минералы, бедные этим элементом.

Глауконит является единственным известным в настоящее время минералом зоны гипергенеза (исключая глины), который в значительной степени концентрирует рубидий. По данным Гольдшмидта (1938) и Пилипенко и др. (1940), количество рубидия в нем достигает 0,055%. Минерал имеет благоприятную для вхождения рубидия слюдоподобную (типа биотита) кристаллическую структуру. Присутствие в составе глауконита калия позволяет предполагать возможность изовалентного изоморфизма между калием и рубидием. Минерал обладает относительно большой сорбционной емкостью и способен к широкому катионному обмену. Кроме того, морские глинистые илы, обломочный биотит и другие слюды, за счет которых образуется глауконит, обогащены также рубидием.

Присутствие в некоторых гидроокислах марганца из зоны окисления пегматитов несколько повышенных количеств рубидия объясняется, вероятно, способностью этого соединения легко сорбировать катионы щелочей из среды, относительно богатой ими.

Наибольшие достоверные концентрации рубидия зоны гипергенеза встречены в карналлите (0,18%), который одновременно является единственным минералом эвапоритов, где скапливаются значительные количества этого элемента. Факт накопления рубидия в карналлите объясняется тем, что рубидий концентрируется в жидкой фазе при испарении морской воды, не рассеиваясь (в силу отсутствия возможностей для изоморфизма и высокой растворимости его соединений) в образующихся солях на первых стадиях сгущения рассолов. Эта тенденция прослеживается до начала кристаллизации карналлита — конечного этапа испарения рапы. Содержание калия, магния, рубидия увеличивается настолько, что создаются условия для формирования изоструктурных соединений калиевого и рубидиевого ($RbCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) карналлита, образующих непрерывный ряд твердых растворов.

Карналлиты представляют в настоящее время единственное среди осадочных образований перспективное сырье на рубидий.

Таким образом, распределение рубидия в различных гипергенных образованиях наглядно свидетельствует о том, что основной чертой геохимии этого элемента в поверхностной зоне является связь преобладающего его количества с глинами. Подобной ассоциации весьма способствуют их значительная сорбционная емкость, более высокая, чем у остальных осадочных образований, и отрицательный заряд их коллоидов. Присутствие заметных содержаний рубидия в других гипергенных образованиях, как правило, обусловлено примесью глинистых

Таблица 35

Главные генетические типы месторождений рубидия

Процесс минералообразования	Тип образования	Типоморфный парагенезис минералов	Ассоциации элементов	Примеры
		Эндогенные		
Магматический (поздний этап)	Массивы амазонитовых гранитов	Амазонит, мусковит, кварц, и др.	Rb, Cs, K	Амазониты Колорадо (США); Майкульский массив (Сибирь, СССР)
Пегматитовый	Редкометальные гранитные пегматиты чистой линии. Полнодифференцированные и редкометальнозамещенные	Сподумен, амблигонит, лепидолит, рубеллит, поллуцит, берилл, Мп-ниоботанталит, клевеландит и др.	Li, Rb, Cs, Be, Nb, Ta	Берник-Лейк (Канада); Боб Ингерсол, Южная Дакота (США); Карибиб (Юго-Западная Африка); Бикита (Южная Родезия) и др.
Пневматолито-гидротермальный	Грейзены чистой линии в гранитах			
	1. Грейзенизированные граниты (литионит-амазонит-альбитовые с минералами тантала и ниобия)	Криофиллит, циннвальдит, лепидолит и др.	Li, Rb, Ta, Nb, U	Сибирь (СССР)
	2. Грейзенизированные аляскиты	Касситерит, лепидолит, амблигонит, мусковит и др.	Li, Rb, Ta, Nb, Sn, P	Сибирь (СССР); Кацерес (Испания) и др.
		Экзогенные		
Осадочный (хемогенный)	Разнообразные месторождения солей — карналлиты	Карналлит, сильвин и др.	Rb, Li, Cs	Стассфуртские месторождения (Германия) и др.

минералов. Только концентрация элемента в глауконите, карналлите и некоторых марганцевых минералах объясняется иными причинами. Процессы, протекающие в зоне гипергенеза, ведут к еще большему рассеянию рубидия, чем то, которое наблюдается в эндогенных условиях.

Изучение форм миграции рубидия в поверхностных водах свидетельствует о том, что только очень незначительная часть его находится в активной, ионной форме. Основное же количество элемента мигрирует «пассивно», находясь в глинистых взвесях речных вод. Сопоставляя эти данные с поведением рубидия в процессе выветривания пород, можно прийти к выводу, что элемент ассоциируется с глинами еще в пределах зоны выветривания либо в непосредственной близости от нее и в морскую воду попадает уже в «связанной» форме. В морской воде происходит относительное накопление до определенного предела того небольшого количества рубидия, которое привносится реками в ионной форме. Содержание элемента в морях регулируется сорбцией его глинистыми минералами донных осадков при превышении им определенного уровня ($\sim 1{,}2 \cdot 10^{-5}$), а также поглощением организмами.

В осадочных породах не наблюдается четкой корреляции между количествами калия и рубидия, которая обнаружена для магматических образований. Но в общих чертах путь миграции рубидия близок к поведению калия, цезия и лития. Это определяется их общей связью с глинистыми образованиями.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Приведенный выше фактический материал по распределению рубидия в продуктах различных процессов минералообразования позволяет выделить следующие основные генетические типы месторождений рубидия, связанные с магматическим, пегматитовым, пневматолито-гидротермальным и осадочным процессами минералообразования (табл. 35).

Наибольшее практическое значение в настоящее время имеют месторождения рубидия грейзенового и осадочного типов (особенно карналлитовые месторождения). Месторождения грейзенового типа обычно являются комплексными на рубидий, литий, бериллий, тантал, ниобий, фтор, олово и некоторые другие элементы. Из карналлитовых месторождений рубидий попутно извлекается в процессе переработки карналлита (до 0,038% Rb) на хлористый калий и хлор-магниевые щелочи.

Рубидий также извлекается из лепидолитов и некоторых других минералов, главным образом из месторождений пегматитового типа при комплексной их переработке на литий и цезий.

В дальнейшем как источник получения рубидия и его солей практический интерес могут представить также некоторые массивы амазонитовых гранитов.

ЦЕЗИЙ

Цезий открыт в 1860 г. немецкими учеными Кирхгофом и Бунзеном методом спектрального анализа. В 1861 г. они впервые изучили его физические и химические свойства. Название он получил за характерные линии в синей области спектра (от лат. ceasius — голубой).

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева цезий находится в шестом периоде, в подгруппе щелочных металлов первой группы. Его порядковый номер 55, атомный вес 132,91. Имеется только один стабильный изотоп Cs^{133}. Кроме того, известно много искусственно полученных изотопов с массовыми числами от 123 до 144. Период полураспада большинства этих изотопов колеблется от нескольких секунд до 13,7 дня и лишь у Cs^{134}, Cs^{137} и Cs^{135} составляет соответственно 2,3 года, 33 года и $3 \cdot 10^6$ лет.

Атомы цезия имеют шаровое строение типа благородных газов. Электронная структура атома цезия: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^2(5p)^6(6s)^4$.

Цезий — серебристо-белый металл, мягкий, тягучий. Удельная плотность его 1,903 *г/см*^{3} (при 20°); температура плавления 28,5°, теплота плавления — 3,76 *кал/г*, температура кипения 670°. Кристаллическая решетка кубическая объемноцентрированная; размер ячейки $a_0 = 6{,}05$ kx. Кристаллохимические и физические константы цезия и близких ему элементов приведены в табл. 2 раздела «Литий».

Являясь наиболее тяжелым из щелочных металлов, цезий в то же время и наиболее химически активен. Он значительно менее устойчив по отношению к внешним воздействиям по сравнению с рубидием, литием и другими щелочными элементами. На воздухе моментально воспламеняется с образованием Cs_2O_3, воспламеняется также при взаимодействии с галогенами, а с серой и фосфором реагирует со взрывом. Из воды вытесняет водород уже при —116°, а при обычной температуре выделяемый водород воспламеняется. При 300° цезий вытесняет кремний из стекла и кварца. Он образует интерметаллические соединения со многими металлами. С кислородом дает соединения состава от Cs_2O до Cs_2O_4. Простые соли цезия, особенно хлорид и сульфат, отличаются большой растворимостью в воде. Его двойные и комплексные соли крайне малорастворимы, обычно меньше соответствующих солей калия и рубидия.

Во всех своих природных соединениях цезий выступает как одновалентный положительный ион.

Цезий и его соединения применяются в производстве фотоэлементов. Цезиевые фотоэлементы используются сравнительно давно. Они играют ответственную роль в автоматике, фототелеграфии и других областях техники. Масштаб потребления цезия незначителен, поскольку фотоэлементы являются миниатюрными приборами.

Ведутся исследования по использованию окиси цезия в стеклоделии и в этом отношении достигнуты уже определенные успехи. Не исключено, что соли цезия окажутся катализаторами и компонентами электролитов щелочных аккумуляторов.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Цезий относится к числу элементов относительно малораспространенных в природе, ввиду чего содержание его в различных природных образованиях изучено недостаточно. По большинству из них до недавнего времени какие-либо сведения вообще отсутствовали и появились лишь в самые последние годы благодаря развитию весьма чувствительных методов анализа.

Определение цезия в каменных метеоритах показало его содержание порядка стотысячных и миллионных долей процента (табл. 36).

Таблица 36

Содержание цезия в каменных метеоритах

Тип метеоритов	$Cs \cdot 10^{-5}$, %	Rb/Cs	Исследователь
Силикатная фаза хондритов	0,1	—	I. u. W. Noddack (1930)
Хондриты (два образца)	2—9	—	Gordon a. oth. (1957)
Каменные метеориты (восемь образцов)	0,07—1,0	23—211	Cabel, Smales (1957)
Хондриты (среднее по тринадцати образцам)	1,4	—	Webster a. oth. (1958)

Среднее содержание цезия в земной коре варьирует, по данным различных авторов, от $n \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ (табл. 37). А. П. Виноградов (1962), обобщивший результаты новейших исследований, дает величину 0,00037%. Дальнейшие исследования различных геологических образований с целью выяснения содержания в них цезия несомненно будут способствовать установлению более точного значения среднего содержания этого элемента в земной коре.

Таблица 37

Среднее содержание цезия в земной коре

Cs, %	Исследователь	Cs, %	Исследователь
$0{,}000000n$	Clarke, Washington (1924)	0,001	А. П. Виноградов (1956)
		0,0001	Mason (1958)
0,001	А. Е. Ферсман (1939)	0,00037	А. П. Виноградов (1962)
0,0007	А. П. Виноградов (1947)		

Основная масса цезия в природе находится в рассеянной форме и лишь крайне незначительная часть его сосредоточена в виде собственного минерала — поллуцита, который в отдельных жилах гранитных пегматитов распространен сравнительно широко. Содержание Cs_2O в поллуците колеблется в пределах 22—36%.

Форма нахождения рассеянного цезия в минералах изучена еще далеко недостаточно. К настоящему времени его содержание определялось примерно в 60 минералах, а определимые количества этого элемента обнаружены лишь в 30 из них.

В табл. 38 приведены содержания цезия в различных минералах, в основном это данные ИМГРЭ, полученные методом фотометрии пламени, спектрально-количественным или химическим путем. Из имеющихся в литературе сведений в таблицу включены только те, которые значительно отличаются от наших, или анализы минералов, не изучавшихся в ИМГРЭ. Содержание цезия в проанализированных минералах обычно не превышает сотых долей процента, а в большинстве случаев составляет тысячные доли. Лишь воробьевит, морганит, родицит, авогадрит и лепидолит постоянно отличаются высокими содержаниями этого элемента — соответственно около 4, 5, до 7, до 0,85%. Высокое содержание цезия обнаружено также в цезиевом биотите (2,9%).

Рассеяние цезия в различных минералах определяется несколькими факторами, главными из которых являются: кристаллохимические особенности цезия, особенности кристаллической структуры минералов-носителей, концентрация цезия в расплаве или растворе в момент образования минерала-хозяина.

По кристаллохимическим свойствам цезий наиболее близок к рубидию, одновалентному таллию и калию (см. табл. 2 в разделе «Литий»). Из этих элементов рубидий не образует самостоятельных минералов, а у таллия, геохимические свойства которого имеют двойственный характер, собственные минералы известны лишь в классе сульфидов и отчасти окислов — авиценнит, в состав которых цезий не может входить из-за своего ярко выраженного литофильного характера. В повышенных количествах цезий обычно находится лишь в калиевых минералах. Однако ионные радиусы калия (1,33 Å) и цезия (1,65 Å) довольно сильно отличаются друг от друга (относительная разница составляет свыше 24%), в связи с чем изоморфизм между данными элементами значительно затруднен, и обычно калиевые минералы содержат не более сотых долей процента цезия. Лишь в случае благоприятных кристаллических структур или при высокой концентрации цезия в расплаве-растворе эти минералы вмещают в своей решетке до нескольких десятых долей процента цезия (микроклин до 0,5, лепидолит до 0,85, жильбертит до 0,213, амазонит до 0,240% и т. д.).

Отмечаемое анализами незначительное содержание цезия в различных минералах, не содержащих калия, в особенности таких, как кварц, гранат, турмалин, по-видимому, обусловлено наличием в них газово-жидких включений. Кроме того, небольшие количества цезия, возможно, могут находиться в этих минералах в виде субмикроскопических выделений различных комплексных его соединений, обладающих пониженной растворимостью.

Влияние особенностей кристаллических структур минералов на степень рассеяния цезия можно продемонстрировать на целом ряде примеров. Наиболее ярким из них является постоянное наличие цезия в бериллах, в которых, как известно, калий практически отсутствует. Цезиевая разновидность берилла — воробьевит — является одним из наиболее богатых по содержанию цезия минералом (разумеется, после поллуцита). В берилле цезий размещается в полых каналах шестигранных колец, являющихся основным мотивом кристаллической решетки данного минерала. А. И. Гинзбург (1955) считает, что в воробьевите цезием замещается бериллий. Основываясь на антибатной зависимости между содержанием щелочей и бериллия в воробьевите, он пришел к выводу, что в берилле щелочные металлы становятся на место бериллия, причем один ион бериллия замещается двумя ионами щелочного металла. Замещение одного маленького иона бериллия двумя большими ионами щелочных металлов А. И. Гинзбург считает возможным

Таблица 38

Содержание цезия в минералах-носителях

№ п/п	Минерал	Количество проанализированных образцов	Cs, %	Исследователь
1	Родицит	1	~5	—
2	Авогадрит	2	0—7,0	Zambonini (1926)
3	Морганит	1	7,2	Cabell, Smales (1957)
4	Воробьевит	4	1,0—4,1	Т. А. Боровик-Романова, А. Ф. Соседко (1957)
5	Берилл	18	0,014—0,324	Данные Н. А. Солодова, Ю.С. Слепнева и др., ИМГРЭ
6	Биотит цезиевый	1	2,9	Ness, Fahey (1932)
7	»	25	Не обн.—0,113	Данные Ю. С. Слепнева и др., ИМГРЭ
8	Лепидолит	8	0,141—0,848	Данные Н. А. Солодова, Ю.С. Слепнева и др., ИМГРЭ
9	Жильбертит	1	0,213	Данные Н. А. Солодова, ИМГРЭ
10	Мусковит	23	Не обн.—0,110	» Ю. С. Слепнева, Н. А. Солодова и др., ИМГРЭ
11	Микроклин из центральных зон пегматитов с лепидолитом	8	0,1—0,5	Данные Н. А. Солодова и др., ИМГРЭ
12	Микроклин	19	Не обн.—0,020	Данные Ю. С. Слепнева и др., ИМГРЭ
13	Амазонит	1	0,240	Гольдшмидт (1938)
14	»	3	0,003—0,012	Данные Н. Н. Мартьянова, В. Г. Хрюкина, ИМГРЭ
15	Адуляр	3	Не обн.—0,002	Гольдшмидт (1938)
16	Тайниолит	2	0,020—0,060	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
17	Циннвальдит	3	0,011—0,041	А. А. Беус и др. (1963)
18	Лейцит	3	0,013—0,031	Гольдшмидт (1938)
19	Лепидомелан	2	0,048—0,058	То же
20	Гидрослюда	1	0,002	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
21	Онкозин	1	0,014	» Н. А. Солодова, »
22	Флогопит	3	Не обн.—0,005	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
23	Маргарит	1	0,001	Данные И. Н. Говорова
24	Альбит	17	Не обн.—0,003	Данные Ю. С. Слепнева, Н. А. Солодова и др., ИМГРЭ
25	Олигоклаз	1	Не обн.—0,002	Ю. С. Слепнев (1962)
26	Глауконит	1	0,002	Гольдшмидт (1938)
27	Гранат	2	Не обн.—0,003	Данные Ю. С. Слепнева, Г. Б. Мелентьева, Н. А. Солодова, Н. Н. Мартьянова, В. Г. Хрюкина и др., ИМГРЭ
28	Турмалин	7	Не обн.—0,001	
29	Кварц	12	Не обн.—0,002	
30	Амфибол из контакта пегматита	2	0,008—0,018	Данные Н.А. Солодова, Ю. С. Слепнева и др., ИМГРЭ
31	Роговая обманка	2	Не обн.—0,0045	То же
32	Сподумен	9	Не обн.—0,010	» »
33	Криптомелан	2	Не обн.—0,019	Е. И. Семенов (1960, 1962)
34	Юкспорит	1	0,008 (?)	То же
35	Куплетскит	1	0,030	» »
36	Натролит шестоватый	1	0,001	» »
37	Эгирин	1	0,035	» »

Примечание. В образцах следующих минералов цезий не обнаружен: анальцим, серицит, хлорит, сиклерит, пурпурит, фуксит, чкаловит, ненадкевичит, фремонтит, арфведсонит, галлуазит, ферригаллуазит, бастнезит, селадонит, вернадит, паризит, монтмориллонит, нептунит, гакманит, ярозит, флюорит, арсенопирит, станнин, халькопирит, пирротин, сфалерит, галенит.

благодаря наличию в структуре берилла полых каналов радиусом 2,55 Å, где и размещаются щелочные металлы.

Не менее отчетливо на степени рассеяния цезия сказываются и особенности кристаллических структур калиевых минералов. Калиевые полевые шпаты, как правило, беднее цезием, чем ассоциирующие с ними слюды. Отношение K/Cs в калиевых полевых шпатах имеет очень высокие значения 500—11 400, тогда как в слюдах оно обычно составляет 200—400 и лишь у мусковитов иногда достигает значительной величины (свыше 2000). Предпочтительное вхождение цезия в слюды объясняется тем, что калий здесь находится в 12-й координации, которая более удобна для такого крупного катиона, как цезий, а также потому, что слюды характеризуются большими расстояниями между слоями (пакетами). В связи с этим они могут допускать в свою кристаллическую структуру большее количество такого крупного иона, как цезий вместо калия по сравнению, например, с калиевыми полевыми шпатами, обладающими более плотной кристаллической постройкой. Надо сказать, что и сами слюды в различной степени концентрируют цезий. Так, например, биотит и лепидолит всегда обогащены цезием, а мусковит, наоборот, относительно обеднен им. Отношение K/Cs в лепидолите не превышает 70, тогда как в мусковите даже из гранитных пегматитов, богатых цезием, оно достигает 700. Отчасти это объясняется тем, что лепидолит является более поздним минералом и образуется из обогащенного цезием пегматитового расплава-раствора. Однако влияние особенностей кристаллических структур этих минералов на содержание в них цезия несомненно, так как и в розовом мусковите, образующемся даже после лепидолита, содержание цезия тоже ниже, чем в лепидолите. Не менее показательно высокое содержание цезия (до 2,9%) в биотите из гранитного пегматита Кастер Каунти, США (Hess a Fahney, 1932), хотя эта слюда является одной из наиболее ранних. Даже в биотите из бедных цезием пегматитов Тувы Н. Н. Мартьяновым установлено 0,113% Cs.

Содержание цезия в расплаве или растворе, из которого кристаллизуется минерал, захватывающий цезий в виде изоморфной примеси, является одним из решающих факторов, определяющих степень концентрации и рассеяния этого элемента. Обычно, чем больше данного элемента в расплаве-растворе, тем больше его концентрируется в том или ином минерале. Так, наблюдается увеличение содержания цезия в микроклине из различных типов гранитных пегматитов по мере увеличения в них валового содержания цезия (табл. 39). Аналогичное

Таблица 39

Среднее содержание цезия в микроклинах из различных типов гранитных пегматитов

Тип пегматита	Cs, %		Rb/Cs	K/Cs
	в пегматите	в блоковом микроклине	в микроклине	
Альбит-сподуменовый пегматит	0,004	0,018	21	600
Альбитовый пегматит	0,009	0,023	20	450
Альбит-микроклиновый пегматит с поллуцитом	0,270	0,133	8	80

влияние концентрации можно проследить и на других минералах. Мусковиты из гранитных пегматитов по сравнению с мусковитами из гранитов зачастую богаче цезием в десятки раз, а бериллы из пегматитов по сравнению с бериллами из грейзенов, как правило, бедных цезием, даже в сотни раз и т. п.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Цезий в магматическом процессе

Средние содержания цезия в различных магматических породах, по данным различных исследователей, близки между собой (табл. 40). Наблюдается некоторое увеличение содержания цезия в направлении от ультраосновных пород (0,00001%) к кислым (0,0005%), причем наиболее резко оно изменяется при переходе от ультраосновных пород к основным (в десять раз) и менее резко — от основных к кислым (в пять раз).

Таблица 40

Среднее содержание цезия (%) в различных магматических породах

Породы				Исследователь
ультраосновные	основные	средние	кислые	
0,0000*n*	0,00011	0,0002	0,0004	Turekian, Wedephol (1961)
0,00001	0,0001	—	0,0005	А. П. Виноградов (1962)

Довольно резкое изменение в содержании цезия при переходе от ультраосновных пород к основным можно связать с различным содержанием в этих породах калия, которое соответственно составляет 0,03 и 0,83%, увеличиваясь к кислым породам до 3,34%. Средняя величина отношения K/Cs составляет 6757, изменяясь в различных типах пород от 3000 до 11500, закономерно возрастая от ультраосновных пород к средним и затем несколько убывая к кислым (6680). Уменьшение отношения K/Cs при переходе от средних пород (11 500) к кислым (6680), несмотря на увеличение в этом направлении калия (2,3 и 3,34% соответственно), связано с накоплением в кислых породах цезия по сравнению с калием, количество которого возрастает в полтора, а цезия в два раза.

Отношение K/Cs в породах очень велико (3000—11 500). Отношение Rb/Cs во всех типах пород составляет незначительную величину: в ультраосновных породах оно равно 20, в основных — 45, в средних — 500, а в кислых — 400.

В основных породах содержание цезия, судя по единичным анализам, имеющимся в доступной нам литературе, обычно составляет стотысячные доли процента, изредка опускаясь до миллионных долей или повышаясь до 0,0001% (табл. 41).

Для средних пород имеется единственное определение цезия в андезитах Синган, показавшее в них содержание цезия 0,0004%.

В кислых породах распространение цезия изучено достаточно подробно. По этим породам имеется очень большое количество определений, в связи с чем в табл. 41 мы приводим только средние содержания цезия по данным различных исследователей. Как видно из этой таблицы, среднее содержание цезия в кислых породах в большинстве случаев колеблется от 0,001 до 0,002%. Максимальные средние содержания цезия установлены для гранитов ФРГ и Финляндии (0,002%), минимальные — для гранитов Исландии (0,00015%).

Содержание цезия в гранитах различных регионов обычно в несколько раз (два, четыре) выше кларка его для кислых пород.

Таблица 41

Содержание цезия в магматических породах

Породы, местонахождение	Cs, %	Исследователь
Основные		
Фойялитовое ферро-габбро Скергор, Гренландия	0,000019	Cabel, Smales (1957)
Верхнее ферро-габбро, Скергор, Гренландия	0,000049	
Нижнее ферро-габбро, Скергор, Гренландия	0,000010	
Среднее габбро, Скергор, Гренландия	0,000010	
Гиперстен-оливиновое габбро, Скергор, Гренландия	0,000010	
Пикритовое габбро, Скергор, Гренландия	0,000036	
Краевое габбро, Скергор, Гренландия	0,000010	
Диабаз, Сентервилл, Виргиния	0,000108	
Средние		
Андезит, Гонконг	0,0004	Хорстман (1959)
Кислые		
Граниты (средняя смесь из 14 немецких гранитов)	0,002	Гольдшмидт и др. (1938)
Граниты (среднее значение по 18-ти образцам пород СССР)	0,001	Ю. М. Толмачев и А. Н. Филиппов (1936)
Граниты Финляндии	0,002	Erametsö a. oth. (1943)
» Корнуола, Англия	0,005	Butler (1953)
» (среднее значение)	0,00065	Ahrens (1954)
» »	0,0019	А. П. Виноградов (1956)
» » »	0,0001	Хорстман (1959)
» Вестерли, Исландия	0,00015	Cabell, Smales (1957)

Таблица 42

Содержание цезия в различных типах гранитоидов СССР

Тип гранитоида	Cs, %	Исследователь
Гранит-порфир, Сибирь	0,001	Данные Л. И. Агаповой, ИМГРЭ
Жильный аплит, то же	0,001	То же
Амазонитовый гранит, Сибирь	0,0014	Т. Ф. Боровик-Романова и А. Ф. Соседко (1957)
Граниты двуслюдяные, биотитовые и рогово-обманковые, Восточный Саян	<0,001	Ю. С. Слепнев (1959)
Пегматоидный гранит, Юго-Восточная Тува	0,001	Данные Н. Н. Мартьянова, ИМГРЭ
Липарит, северо-восточная Сибирь	0,001	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ

Например, по гранитам СССР Ю. М. Толмачев и А. Н. Филиппов (1936) дают среднее содержание цезия, в два раза превышающее его кларк в этих породах (0,0005%, по А. П. Виноградову).

Определение Cs в различных типах гранитоидов СССР (табл. 42) показало его содержание для разных регионов в большинстве случаев в пределах одной тысячной процента.

А. А. Беусом и Е. А. Фабриковой (1961) изучено распределение цезия в разновозрастных гранитоидах (табл. 43).

Таблица 43

Среднее содержание цезия в разновозрастных гранитоидах СССР

Гранитоиды	Cs, %
Докаледонские биотитовые граниты	0,00025
Послекаледонские » »	0,00095
Биотитовые граниты СССР (всех возрастов)	0,0005*
Двуслюдяные и мусковитовые послекаледонские граниты	0,0032
Среднее для гранитов СССР	0,00055*

* Средние содержания, вычисленные с учетом распространенности пород.

В результате статистического анализа полученных данных ими было установлено, что содержание цезия в гранитоидах распределяется логнормально. Докаледонские гранитоиды характеризуются более низким содержанием цезия по сравнению с послекаледонскими, причем из послекаледонских наиболее обогащены цезием двуслюдяные и мусковитовые граниты (0,0032%). При альбитизации гранитоидов наблюдается уменьшение содержания цезия (0,0001—0,0003%). Следует отметить, что указанные исследователи в отличие от Ю. М. Толмачева и А. Н. Филиппова (1936) дают более низкое среднее содержание цезия для гранитоидов СССР, соответствующее кларковой величине этого элемента по А. П. Виноградову.

О. Д. Ставров и Е. Б. Знаменский (1961) изучили распределение содержания цезия в калбинских гранитах по фазам (и фациям) внедрения (табл. 44).

Таблица 44

Среднее содержание цезия в интрузивных фазах Калбинского массива

Интрузивные фазы	Cs, %	Интрузивные фазы	Cs, %
I интрузивная фаза:		II интрузивная фаза	0,0014
фация эндоконтактов (апикальная часть)	0,0012	III интрузивная фаза	0,0015
главная фация	0,0007	Аплиты	0,00065

Было установлено возрастание содержания цезия в апикальной части массива, а также во II и III фазах гранитоидов. Интересно отметить, что аплиты характеризуются минимальным содержанием цезия так же, как это было отмечено и для рубидия.

Основными минералами-носителями цезия в гранитах являются: биотит — 0,003—0,058, мусковит — 0,004—0,021, амазонит — 0,003—0,012, микроклин — 0,001—0,002, редко до 0,008% Cs.

Для щелочных пород данных по среднему содержанию в них цезия в литературе неизвестно. Хорстман (1959) для сиенитов приводит содержание цезия 0,0001%, а Сахама (Sahama, 1945) для сиенитов Финляндии выводит среднее содержание цезия равным 0,001%.

Содержание цезия в нефелиновых сиенитах, по данным различных исследователей, изменяется от 0,00008 до 0,00023% (табл. 45), что

Таблица 45

Содержание цезия в щелочных породах

Порода, местонахождение	Cs, %	Исследователь
Нефелиновые сиениты, смесь из 22 пород	0,0006	Гольдшмидт (1938)
Нефелиновые сиениты, Гренландия	0,00008	Liebenberg (1956)
Миаскиты, Вишневые горы	<0,001	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
» Ильменские »	0,005	То же
» Борсуксайский массив	<0,001	» »
» Карасырский »	0,004	» »
Нефелиновые сиениты Ловозерского массива:		
I фаза	0,000085	В. И. Герасимовский, В. И. Лебедев (1960)
II фаза	0,000140	То же
III фаза	0,000230	» »

примерно в два — шесть раз ниже его содержания в гранитах. При этом В. И. Герасимовским и В. И. Лебедевым (1960) для Ловозерского массива установлено отчетливое возрастание содержания цезия от ранней (0,000085%) к поздней интрузивной фазе (0,000230%). По данным Е. М. Еськовой и Г. Н. Мухитдинова, среднее содержание цезия в миаскитах, биотитовых сиенитах, эгирин-авгитовых фенитах ниже 0,001% и только в миаскитах Ильменских гор и Карасырского массива ими установлено содержание цезия 0,005 и 0,004% соответственно.

Таким образом, приведенные данные по содержанию цезия в различных типах горных пород отчетливо показывают основную геохимическую тенденцию поведения этого элемента в ходе магматической дифференциации — увеличение его содержания от стотысячных долей процента в ультраосновных и основных породах до нескольких тысячных долей в кислых породах. Повышение содержания цезия к концу магматического процесса объясняется самым низким из всех катионов значением его энергетических показателей. Изоморфное вхождение этого элемента в кристаллические структуры энергетически невыгодно и поэтому он накапливается в остаточном расплаве.

Из всех породообразующих элементов поведение цезия наиболее близко к калию, содержание которого также отчетливо возрастает к концу магматического процесса. Однако следует отметить, что геохимическое тяготение цезия к калию в отличие от рубидия не так ярко выражено.

Цезий в пегматитовом процессе

Из всех групп пегматитов наиболее богаты цезием и поэтому лучше изучены на этот элемент редкометальные пегматиты.

В соответствии с общей геохимической тенденцией цезия накапливаться на поздних стадиях магматического процесса в пегматитовом процессе его концентрация достигает наивысших значений. Среднее содержание цезия в *гранитных пегматитах,* по Гольдшмидту (1938) и А. Е. Ферсману (1940), составляет 0,010%, что примерно в десять раз выше по сравнению с материнскими породами. Отдельные же пегмати-

товые жилы с поллуцитом содержат до 0,4% Cs, т. е. они примерно в 400 раз богаче гранитов. Такого обогащения цезием не наблюдается ни в одном другом геохимическом процессе.

Цезий значительно накапливается в пегматитах не только по абсолютному содержанию, но и относительно рубидия и калия, отношение Rb/Cs уменьшается от 35—100 в гранитах до 1,6—40 в пегматитах. Отношение K/Cs понижается еще более резко — соответственно от 5000—7000 до 7—550.

Содержание цезия в различных типах редкометальных пегматитов неодинаково и колеблется в очень широких пределах: от 0,004 до 0,45%, т. е. крайние значения отличаются более чем в 100 раз. Наименьшие содержания цезия свойственны микроклиновым и альбит-сподуменовым пегматитам (см. табл. 13). Эти типы представляют собой соответственно начальный и конечный члены в последовательном ряду эволюции магматических очагов, генерирующих пегматитовые расплавы.

Наиболее высокие концентрации цезия наблюдаются в редкометальнозамещенных микроклин-альбитовых пегматитах. Отношение K/Cs в этих пегматитах имеет наинизшее значение, составляя 7—30. В альбит-сподуменовых пегматитах оно достигает 400—550, а в микроклиновых (II и III типы, по К. А. Власову) превышает 1000. Следует отметить, что распределение цезия по типам пегматитов не коррелируется с распределением калия, так как в этом случае наивысшие содержания цезия имели бы место в микроклиновых пегматитах (см. табл. 13 в разделе «Литий»).

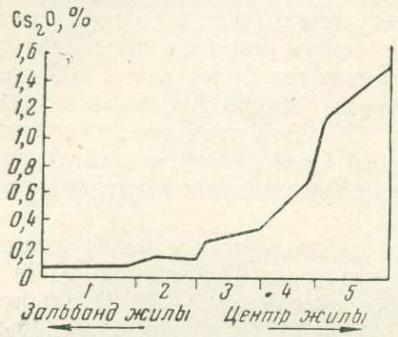
Обогащение цезием микроклин-альбитовых пегматитов нельзя объяснить и последующим привносом этого элемента поздними растворами, подобно тому, как это представляется для редкометальной минерализации вообще Хессом (Hess, 1925), Шаллером (Schaller, 1927), Ландесом (Landes, 1933) и В. Д. Никитиным (1955). Если цезиевая минерализация в пегматитах действительно имела бы наложенный характер, то высокие концентрации цезия могли бы быть в любых типах пегматитов, ибо привнос мог произойти в какие угодно пегматиты. Однако этого не наблюдается.

Наиболее вероятным объяснением наличия резко повышенных концентраций цезия в микроклин-альбитовых пегматитах является предположение об изначальном обогащении этим элементом пегматитового расплава, из которого образуются данные пегматиты.

Для понимания парагенезиса цезия важно отметить, что наивысшие концентрации этого элемента наблюдаются не во всех микроклин-альбитовых пегматитах, а только в тех из них, которые содержат в качестве второстепенной примеси сподумен и другие литиевые минералы. Иначе говоря, наибольшей концентрации цезий достигает в кали-натровых пегматитах с литием. Если учесть, что в этих пегматитах и рубидий имеет наивысшее содержание, то можно прийти к следующему выводу: для парагенезиса цезия в гранитных пегматитах чрезвычайно характерна его постоянная ассоциация одновременно со всеми щелочными элементами. В существенно калиевых пегматитах, в которых относительно мало натрия и практически совсем нет лития, цезий содержится в кларковых количествах. То же самое и в бедных калием специфически натровых или натро-литиевых пегматитах неизвестно не только поллуцита, но даже и богатых цезием минералов, таких как лепидолит, воробьевит и др.

Из других элементов для цезия весьма характерна постоянная ассоциация с бериллием и танталом.

Особый интерес представляет рассмотрение распределения цезия по мощности пегматитовых тел. Содержание цезия отчетливо возрастает в направлении от краевой к центральным зонам, что, без сомнения, является отражением основной его геохимической тенденции накапливаться к концу пегматитового процесса. Наивысшие содержания цезия, иногда до нескольких процентов, наблюдаются либо в центре жил (фиг. 10), если отсутствует кварцевое ядро, либо непосредственно возле центрального кварцевого ядра (табл. 46). Иногда в центральных частях пегматитовых тел валовое содержание цезия превышает содержание рубидия. Количество цезия в центральных зонах пегматитов иногда в 13 и даже в 30 раз выше по сравнению с содержанием его в краевой зоне. В то же время у рубидия эти содержания обычно отличаются не более чем в три раза. Это объясняется тем, что рубидий, будучи по размеру ионного радиуса гораздо ближе к калию, сильнее рассеивается в его минералах.



Фиг. 10. Характер распределения цезия по мощности микроклин-альбитового пегматита

Зоны: *1* — таблитчатого альбита; *2* — кварц-альбит-сподуменовая; *3* — блокового микроклина I; *4* — псевдографическая кварц-альбитовая; *5* — пространственно неразграниченные зоны мелкопластинчатого альбита, чешуйчатого лепидолита и блокового кварца

Отношение K/Cs с удалением от зальбандов изменяется примерно от 1000—500 во внешних зонах до 25—3 в центральных (см. табл. 46). Более того, поведение этих элементов на большем отрезке пегматитового процесса имеет антибатную зависимость, так как содержание калия к концу процесса в целом уменьшается, а содержание цезия возрастает.

Основная масса цезия в гранитных пегматитах находится в рассеянном состоянии. Лишь в микроклин-альбитовых пегматитах цезий образует самостоятельный минерал—поллуцит. Определение количественного соотношения концентрированной (в собственном минерале) и

Таблица 46

Характер изменения валового содержания цезия в одном из зональных пегматитов

Зоны (в порядке их расположения от зальбандов к центру жилы)	Среднее содержание Cs в зоне, %	Rb/Cs	K/Cs
Графическая кварц-микроклиновая, альбитизированная	0,009	7	486
Гнезд мелкозернистого альбита в блоковом микроклине	0,005	17	1056
Блокового микроклина I	0,018	15	505
Кварц-мусковитовых гнезд	0,010	15	190
Кварц-клевеландит-сподуменовая	0,020	1,3	25
Мелкопластинчатого альбита (с поллуцитом)	0,300	0,13	3
Кварцевое ядро с блоками микроклина II и линзой лепидолита	0,058	2,5	42
Итого	0,030	4,6	156

рассеянной (в прочих минералах) форм нахождения цезия показывает, что чем выше валовое содержание элемента в жиле, тем большая часть его находится в виде поллуцита. В отдельных жилах микроклин-альбитового типа до 75% всего цезия содержится в форме поллуцита, остальная часть элемента рассеяна в прочих минералах пегматита. При этом, как показали расчеты (табл. 47), выполненные по одной из жил, главная часть (около 60%) рассеянного цезия заключена в микроклине, а остальная часть в основном распределяется между мусковитом и бериллом.

Таблица 47

Рассеяние цезия в пегматитообразующих минералах жилы микроклин-альбитового типа

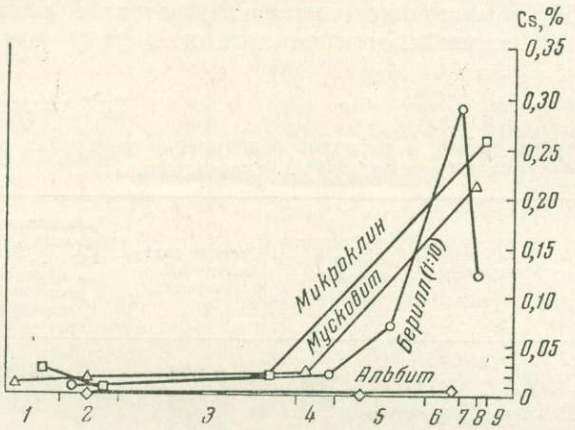
Минерал	Среднее содержание минерала в жиле, %	Среднее содержание цезия в минералах, %	Доля цезия в минералах (%) от общего количества его, находящегося в рассеянном состоянии
Микроклин	41,5	0,026	59,8
Кварц	28	0,000	0,0
Альбит	18	0,003	3,0
Мусковит	6	0,048	16,0
Сподумен	5,7	0,007	2,2
Берилл	0,3	1,035	17,2
Гранат	0,2	0,000	0,0
Лепидолит	0,12	0,293	1,7
Прочие	0,18	—	0,1
Сумма	100,00	—	100,0

Изучение распределения цезия в минералах по мощности жил показывает, что от зальбандов к центру пегматитовых тел его содержание во всех гипогенных минералах возрастает (фиг. 11). Так, в одной из хорошо дифференцированных жил содержание цезия увеличивается в микроклине от 0,02 из внешней зоны до 0,256% из центральной, в мусковите (жильбертите) соответственно от 0,006 до 0,213%, в берилле от 0,12 до 2,81%, в альбите от 0,001 до 0,005%.

Увеличение содержания цезия в минералах по направлению к центру пегматитовых тел объясняется, главным образом, возрастанием концентрации его в расплаве-растворе к концу пегматитового процесса. Кроме того, определенное влияние оказывает уменьшение к концу процесса концентрации калия, в результате недостатка которого на поздних этапах калиевые минералы вынуждены допускать в свои кристаллические структуры большее количество его заменителей — цезия и рубидия.

Интересно проследить также поведение цезия при наложении на редкометальные гранитные пегматиты позднего процесса альбитизации (Слепнев, 1959, 1961, 1962). Подобные пегматиты, как правило, характеризуются отсутствием зональности. Однако некоторая дифференциация вещества в них также имеет место, что обусловило образование ряда неравномерно чередующихся минеральных комплексов. На примере изучения девяти пегматитовых жил такого типа было установлено в них содержание цезия, варьирующее в различных комплексах от 0,0045 до 0,03%. Наиболее высокие содержания цезия были установлены для

слабо альбитизированных микроклин-кварц-сподуменовых пегматитов и минимальные — в сильно альбитизированных пегматитах этого типа. Повышенные содержания цезия в пегматитовых телах определены в микроклиновом и кварц-мусковитовом комплексах (0,010%). Минимальное содержание цезия характерно для кварц-турмалинового комплекса



Фиг. 11. Характер распределения цезия в минералах из различных зон редкометальных пегматитов (Солодов, 1960)

Условные обозначения см. фиг. 6

(0,001%), в альбититовом комплексе цезий не установлен. По минералам в этих пегматитах цезий распределен следующим образом: мусковит ранний (мелкозернистый) — 0,016, мусковит поздний (среднезернистый) — 0,022, микроклин ранний — 0,008 и микроклин поздний — 0,022% Cs, т. е. в более поздних генерациях одного и того же минерала содержание цезия увеличивается. Пониженные содержания цезия в сильно альбитизированных пегматитах позволяют сделать вывод о выносе его в процессе альбитизации за пределы пегматитовых тел с образованием широких ореолов рассеяния во вмещающих породах (образуются гольмквистит, литиевый биотит).

Поведение цезия в группе слюдоносных и керамических гранитных пегматитов практически не изучено. С редкометальными микроклиновыми пегматитами они, видимо, не имеют переходов и образуют самостоятельную ветвь гранитных пегматитов, которая по сравнению с редкометальными типами в целом является, несомненно, более высокотемпературной и близкой к гранитам как по минеральному, так и по химическому составу. Поэтому содержание цезия в рассматриваемых пегматитах ориентировочно может быть указано в пределах 0,001—0,003%. Это подтверждается анализами отдельных минералов. По данным Л. Н. Рудовской, мусковит из слюдоносных пегматитов Северной Карелии содержит 0,003—0,019% Cs, акцессорный берилл 0,071%, микроклин 0,002—0,05%; в плагиоклазе и турмалине цезий не обнаружен. Цезиевые минералы в слюдоносных и керамических пегматитах не встречаются.

Среднее содержание цезия в десилицированных пегматитах, судя по единичным анализам отдельных минералов, примерно составляет 0,001—0,002%. По данным К. А. Власова и Е. И. Кутуковой (1960), калиевый полевой шпат из десилицированных пегматитов Урала

содержит 0,001% Cs, плагиоклаз — менее 0,001%, берилл — 0,014—0,046%.

Данных о содержании цезия в пегматитах *нефелиновых сиенитов* также мало. Содержание цезия в этой группе пегматитов Вишневогорской щелочной провинции составляет 0,001—0,002%, т. е. увеличивается по сравнению с материнскими нефелиновыми сиенитами, в которых цезия<0,001% (данные Е. М. Еськовой и Г. Н. Мухитдинова). Пламенфотометрическим анализом в минералах из этих щелочных пегматитов установлено цезия: в сером микроклине 0,000—0,001, розовом микроклине 0,003, натролите 0,001%. В сахаровидном альбите и, что особенно любопытно, в биотите и мусковите цезий не обнаружен.

В пегматитах нефелиновых сиенитов Ловозерского щелочного массива Е. И. Семеновым цезий, кроме того, отмечается: в куплетските — 0,030, юкспорите — 0,008 (?), криптомелане — 0,000—0,019%.

Цезий в пневматолито-гидротермальном процессе

Особенности распределения цезия по сравнению с литием и рубидием в продуктах пневматолито-гидротермального процесса к настоящему времени изучены слабо.

В постмагматических метасоматических образованиях в связи с гранитами цезий, в отличие от рубидия, не является характерным элементом. Повышенные количества его связаны: с массивами грейзенизированных аляскитов, с грейзенизированными гранитами (ранняя стадия послемагматического метасоматоза), с жильными телами выполнения (кварц-гюбнеритовыми, кварц-берилловыми, кварц-слюдяными и др.).

В массивах грейзенизированных аляскитов незначительные количества цезия отмечаются в мусковите (0,006%). В грейзенизированных гранитах цезий, по данным А. А. Беуса и др. (1963), в повышенных количествах присутствует главным образом в мусковит-альбитовых и литионит-амазонит-альбитовых апогранитах (табл. 48).

Таблица 48

Распределение цезия в мусковит-альбитовых и литионит-амазонит-альбитовых апогранитах

Тип апогранитов	Среднее арифметическое содержание Cs, %	Среднее квадратическое отклонение	Коэффициент вариации, %	Точность среднего (%) с надежностью 95%
Мусковит-альбитовые	0,0060	27,4	46	46
Литионит-амазонит-альбитовые	0,0020	3,9	19	7,5

В мусковит-альбитовых апогранитах цезий в основной своей массе содержится в мусковите — 0,015—0,035% и полевом шпате — до 0,005%. В литионит-амазонит-альбитовых апогранитах практически весь цезий связан с амазонитом — 0,003—0,012 и литиевыми слюдами — 0,028—0,035, в среднем 0,030% Cs.

В жильных телах выполнения цезий установлен Л. И. Агаповой, А. А. Беусом и А. А. Ситниным в количестве <0,001—0,020% (табл. 49).

Содержание цезия в кварц-гюбнеритовых жилах крайне непостоянно и изменяется от<0,001 до 0,014%. Наиболее высокое содержание его получено для кварц-гюбнеритовой жилы Холтосонского участка Джидинского месторождения, залегающей в измененных диоритах.

Таблица 49

Содержание цезия в грейзеново-пневматолитовых образованиях

Порода (в направлении от жильного заполнения к неизмененной породе)	Cs, %	Rb/Cs	K/Cs
Сибирь Данные Л. И. Агаповой, ИМГРЭ			
Кварц-гюбнеритовая жила	<0,001	—	—
Флюорит-мусковитовая оторочка	<0,001	—	—
Флюорит-мусковитовый грейзен с молибденитом в 2 *см* от жилы	0,001	150	5200
Мусковитизированный гранит-порфир в 10 *см* от жилы	0,002	93	3365
II. Серицитовая оторочка кварц-гюбнеритовой жилы	0,003	66	1833
III. Флюорит-слюдяная оторочка кварц-гюбнеритовой жилы	0,002	112	3160
IV. Кварц-берилловая жила	0,015	1	3,2
Мусковитовый грейзен в 2 *см* от жилы	0,001	235	7500
Мусковитизированный гранит-порфир в 2—10 *см* от жилы	<0,001	—	—
V. Кварц-берилловая жила	0,009	1,7	6
Грейзенизированный гранит-порфир в 0—5 *см* от жилы	0,003	41	4720
VI. Кварц-гюбнеритовая жила	0,004; 0,014	80; 9	2012; 236
Кварц-гюбнеритовая жила с мусковитом	<0,001	—	—
Измененные диориты	0,001; 0,004	19; 85	830; 1950
Сибирь Данные А. А. Беуса и А. А. Ситнина, ИМГРЭ			
Кварц-слюдяное жильное выполнение	0,02	10	115
Слюдяной грейзен	0,003	28	270
Кварцевый грейзен	0,003	4	220
Грейзенизированный гранит-порфир	0,0015	5	—
Гранит-порфир неизмененный	<0,001	—	—

В кварц-гюбнеритовой жиле, приуроченной к мусковитизированным гранит-порфирам, в пределах точности анализа <0,001%, цезий не обнаружен. В то же время в самих гранит-порфирах содержание цезия составляет 0,002%; в количестве 0,001% цезий присутствует во флюорит-мусковитовом грейзене с молибденитом, находящемся в непосредственной близости от жилы. Отсутствие цезия в кварц-гюбнеритовой жиле указывает на рассеяние этого элемента в слюдах (мусковит, серицит — до 0,006% Cs) при грейзенизации гранит-порфиров.

Более высокие содержания цезия установлены Л. И. Агаповой в кварц-берилловых жилах (0,009—0,015%). От этих жил в сторону вмещающих мусковитизированных и грейзенизированных гранитов содержание цезия заметно убывает (до 0,001—0,004%). Объяснить это можно большей способностью берилла по сравнению со слюдами поглощать крупный ион цезия. В бериллах из этих жил содержится до 0,026% Cs.

В кварц-слюдяном жильном выполнении района Шерловой горы

обнаружено 0,02% Cs, что значительно выше, чем в слюдяном и кварцевом грейзенах (0,003% Cs) и грейзенизированном гранит-порфире (0,0015% Cs). Это позволяет сделать вывод о накоплении цезия в процессе образования кварц-слюдяного жильного выполнения.

Сравнение данных по содержанию цезия в апогранитах и жильных телах выполнения показывает некоторое обогащение цезием последних (кварц-берилловых жил, кварц-слюдяных тел выполнения).

Поскольку процесс грейзенизации гранитов и образование жильных тел выполнения примерно едины во времени, то обогащение цезием некоторых жильных тел объясняется более высоким содержанием в них слюд или присутствием повышенных количеств берилла, в которые избирательно входит цезий. В целом же содержание цезия в грейзенах по абсолютной величине примерно соответствует содержанию его в кислых породах гранитного ряда.

Цезий в зоне гипергенеза

Цезий в поверхностных условиях повторяет миграционные пути рубидия и близок в этом отношении к литию. Так же, как и рубидий, цезий в повышенных количествах известен лишь в глинах, глинистых породах и в почвах, содержащих глинистые минералы (табл. 50). В остальных образованиях зоны гипергенеза его содержание крайне низко и только в глауконитах он наряду с литием и рубидием присутствует в повышенном количестве. Единичными анализами обнаружено также повышенное содержание цезия в гидроокислах марганца из зоны окисления редкометальных пегматитов.

Весьма любопытно, что седиментационные процессы способствуют еще бóльшему рассеянию цезия по сравнению с наблюдающимся в эндогенных породах. В осадочных образованиях не обнаружено содержаний, сравнимых с концентрациями цезия в минералах магматического цикла. Максимальное количество элемента в осадочных породах — 0,0015% (глауконит).

Глинистые образования составляют основную массу осадков поверхностной зоны. Учитывая, что содержание в них цезия значительно выше, чем в других главных типах осадочных пород, можно сделать заключение, что подавляющее количество цезия в осадочном цикле, подобно другим редким щелочам, связано с глинами. Это основная особенность геохимии цезия в зоне гипергенеза.

Причина подобного распределения цезия заключается в том, что калиевые полевые шпаты, слюды и другие силикаты глубинных пород, составляющие более 95% их массы и являющиеся основными носителями элемента в эндогенных условиях, попадая на поверхность, разрушаются с образованием глинистых минералов. Слоистые решетки этих минералов имеют нескомпенсированные отрицательные заряды, и минералы легко образуют коллоидальные фракции. Крупные размеры иона цезия не позволяют ему участвовать в сложении основы гипергенных силикатов. Однако глины, обладающие свойствами отрицательного коллоида, имеют большую сорбционную емкость. Они активно сорбируют на своих поверхностях и вовлекают цезий в межпакетное пространство в качестве поглощенного основания. Цезий в ряду щелочных металлов отличается наибольшей способностью к поглощению и очень легко сорбируется.

В результате действия этих процессов основное количество элемента, освобождающееся при выветривании изверженных и метаморфических пород, оказывается прочно связанным с глинистыми минералами.

Таблица 50

Распределение цезия в различных типах осадочных образований

Тип образования	Среднее содержание Cs, %	Максимальное содержание Cs, %	Коэффициент концентрации		Исследователь
			средний	максимальный	
Кларк для земной коры	0,0002	—	—	—	Хорстман (1959)
Морская вода	$5 \cdot 10^{-8}$	—	0,00025	—	Green (1959)
Речные воды	$< n \cdot 10^{-8}$	—	—	—	Durum, Haffty (1961)
Глубоководные океанические глины . .	0,0006	—	3,0	—	Хорстман (1959)
Глины и глинистые сланцы	0,0005	—	2,5	—	Turekian, Wedepohl (1961)
Песчаники	$n \cdot 10^{-5}$	—	$0,n$	—	То же
Почвы	$\sim$0,0003	—	1,5	—	А. П. Виноградов (1957); Д. И. Иванов (1956)
Бокситы	<0,0001	—	—	—	Хорстман (1959); Landergren (1948)
Марганцевые руды и минералы	—	0,019?	—	95?	Лаборатории ИМГРЭ
Глауконiты	0,0015	—	7,5	—	Гольдшмидт (1938)
Известняки и доломиты	$n \cdot 10^{-5}$	—	$0,n$	—	Гольдшмидт (1938); Хорстман (1959); Сахама (1952)
Сульфатолиты и галолиты	$< 1 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	Данные Т. Ф. Бойко, Н. И. Забродина и др., ИМГРЭ
Карналлиты	$< 2,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$?	—	1,5	То же
Фосфориты	$< 1 \cdot 10^{-5}$?	—	—	—	С. С. Смирнов (1959); Hebert (1947)
Растения	0,0022? (сухое вещество)	—	—	—	McKerrow a. oth. (1956)
Рассолы соляных озер	—	$< n \cdot 10^{-5}$?	—	$< 0,n$?	Н. И. Забродин и др. (1960), данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ
Илы соляных озер . .	—	$n \cdot 10^{-5}$?	—	$0,n$?	То же
Минеральные воды . .	$n \cdot 10^{-8}$ — $n \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-3}$?	$0,000n$ — $0,0n$	20?	» »
Среднее для осадочных пород	0,0004	—	2	—	Хорстман (1959)
Среднее для изверженных пород	<0,0001	—	<0,5	—	То же

Подавляющая масса цезия входит в глины в зоне выветривания либо в непосредственной близости от нее. Активная миграция этого элемента очень ограниченна. Поэтому поверхностные воды содержат ничтожное количество цезия ($< n \cdot 10^{-8}$%). В результате только небольшая часть элемента поступает в море в виде растворов, где происходит его относительное накопление до $5 \cdot 10^{-8}$%. Принимая во внимание имеющиеся данные по содержанию элемента в морской воде (Green, 1959) и беря за основу подсчеты Гольдшмидта по круговороту веществ в осадочном цикле, можно показать, что в океане содержится лишь 0,008% Cs от того количества элемента, которое находится в выветривающихся «средних породах».

Необходимо заметить, что та доля цезия, которую вносят в осадочный процесс его эндогенные месторождения, совершенно ничтожна по

сравнению с общим количеством элемента, высвобождающегося при выветривании пород. Они не могут послужить основой создания концентрации цезия в осадочных образованиях и вызывают лишь местный повышенный фон этого металла в глинистых породах.

Низкие содержания цезия во всех типах осадочных образований, кроме глин, объясняются отсутствием в них минералов, благоприятных для вхождения цезия в их кристаллические структуры и, следовательно, отсутствием условий для изоморфизма. Сорбционные способности всех других типов осадочных пород значительно меньшие по сравнению с глинистыми породами. Рассеяние элемента в глинах и низкий его кларк исключают возможность образования им собственных минералов в зоне гипергенеза.

Единственным осадочным образованием, исключая глины, в котором обнаружена значительная концентрация цезия, являются глаукониты. По данным Гольдшмидта (1938), количество цезия в них достигает 0,0015%. Объясняется это, вероятно, благоприятной для вхождения цезия слюдоподобной (типа биотита) кристаллической структурой минерала и присутствием в его составе калия, что позволяет предполагать изовалентный изоморфизм K—Cs. Глаукониты, кроме того, обладают большой сорбционной емкостью и активно поглощают катионы щелочей. Минерал формируется из морских глинистых илов либо за счет подводного разложения обломочного биотита и других слюд, которые обогащены цезием.

Относительно высокое содержание цезия, обнаруженное в калийсодержащей гидроокиси марганца, криптомелане (0,019%) и других соединениях марганца из зоны окисления редкометальных пегматитов, позволяет предполагать сорбцию элемента этими образованиями, имеющими свойства отрицательного коллоида, из среды с повышенным его количеством. В какой-то мере возможно ожидать изоморфное вхождение цезия в решетку криптомелана.

Довольно значительное максимальное содержание элемента в минеральных водах приведенное в табл. 50, не является надежным.

Распределение цезия в различных осадочных породах свидетельствует о том, что основной чертой его геохимии в зоне гипергенеза является связь подавляющего количества элемента, как указывалось выше, с глинами. Этому способствуют их высокие сорбционные возможности, более значительные, чем у остальных осадочных образований.

Присутствие заметных содержаний цезия в других осадочных породах, как правило, обусловлено примесью глинистых минералов. Процессы, протекающие в поверхностной зоне, ведут к еще большему рассеянию цезия, чем то, которое наблюдается в глубинных породах.

Изучение форм миграции элемента в поверхностных водах свидетельствует о том, что только очень незначительная часть его находится в активной ионной форме. Основное количество цезия мигрирует «пассивно» в глинистых частичках речных вод. Учитывая эти факторы, а также результаты анализов продуктов разложения первичных пород, можно утверждать, что цезий в основном ассоциирует с глинами еще в зоне выветривания либо в непосредственной близости от нее. В морской воде происходит относительное накопление цезия за счет того небольшого количества его, которое привносится реками в ионной форме. Содержание цезия в морях «регулируется» сорбцией его глинистыми минералами донных осадков при превышении им определенного уровня ($\sim 5 \cdot 10^{-8}$%), а также жизнедеятельностью морских организмов.

В осадочных породах не наблюдается той довольно четкой корреляции между количествами калия и цезия, которая установлена для

эндогенных процессов. В общих чертах поведение цезия близко к путям миграции рубидия, калия и лития. Это определяется общей ассоциацией подавляющего их количества с глинистыми минералами.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Приведенный выше фактический материал по распределению цезия в продуктах различных процессов минералообразования позволяет выделить в качестве основного промышленного типа его месторождений пегматитовый. Главное практическое значение на цезий имеют отчетливо-зональные пегматитовые тела, относящиеся к IV рекометально-замещенному типу, по К. А. Власову. В настоящее время пегматиты этого типа являются единственным промышленным источником получения цезия. Они обычно представлены телами линзо- и жилообразной формы средних размеров длиной 200—1000 *м* при мощности до нескольких десятков метров. Для них характерна наибольшая степень дифференциации из всех известных типов пегматитов. Во внутреннем строении отдельных жил этого типа насчитывается до одиннадцати зон. Кроме главных минералов — альбита, микроклина и кварца, в совокупности составляющих около 85—90% объема жил,— в данных пегматитах почти постоянно присутствуют мусковит, гранат, турмалин, рубеллит, апатит, сподумент, лепидолит, берилл, воробьевит, поллуцит, розовый мусковит, танталит-колумбит, микролит, симпсонит и др. В геохимическом отношении эти пегматиты характеризуются примерно равным содержанием калия и натрия и наибольшим разнообразием редкометальной минерализации. В них в наивысших количествах присутствуют не только цезий, но также рубидий и тантал. Отношение Ta/Nb обычно больше единицы, а иногда достигает трех. В практическом отношении эти пегматиты являются крупными комплексными месторождениями берилла, танталита (иногда микролита или симпсонита), поллуцита, а нередко сподумена, лепидолита, рубидия и других полезных компонентов.

В рассматриваемых пегматитах источником промышленного получения цезия являются два минерала — лепидолит и поллуцит.

В зависимости от количественного соотношения поллуцита и лепидолита различаются три группы месторождений:

1) чисто поллуцитовые, в которых лепидолит имеет весьма незначительное развитие, ввиду чего он и не извлекается. Примером этой группы месторождений являются пегматиты Варутреск в Швеции (Quensel, 1952), некоторые жилы Европейской части СССР;

2) смешанные поллуцит-лепидолитовые — пегматиты Канады и США;

3) чисто лепидолитовые — пегматиты Юго-Западной Африки, а также некоторые жилы Востока СССР.

Практическое значение всех групп примерно одинаково; в СССР наиболее распространены месторождения первой и частично второй групп.

Поллуцит, как правило, развит лишь в хорошо зональных пегматитовых телах, приурочиваясь к их центральным частям в виде блоковых обособлений, расположенных обычно в зоне мелкопластинчатого альбита с небольшим количеством чешуйчатого лепидолита.

Второй промышленно важный минерал — лепидолит — нередко образует самостоятельную зону мощностью обычно до 5—7 *м*, располагающуюся также в центральных частях пегматитовых тел. Зона лепидолита обычно прослеживается на глубину в несколько десятков, реже сотен метров. Запасы лепидолита, например, в некоторых пегматитовых место-

рождениях Канады (Берник-Лейк и др.) и Африки (Бикита) исчисляются десятками тысяч и первыми сотнями тысяч тонн.

Главным фактором, определяющим появление пегматитовых месторождений цезия, является достаточно высокая концентрация его в исходном расплаве-растворе. Кроме этого, важнейшее значение имеет степень дифференциации пегматитов. Не случайно, что поллуцит известен лишь в хорошо дифференцированных пегматитах, ибо только в таких пегматитовых жилах, в которых в полную силу проявился процесс кристаллизационной дифференциации, цезий может накопиться на поздних стадиях процесса и образовать собственный минерал в центральных частях жил.

Так, например, в одном из громадных пегматитовых тел, во внутреннем строении которого насчитывается 11 зон, обнаружен поллуцит, хотя содержание Cs_2O в целом на жилу не превышает 0,03%. В то же время некоторые мелкие слабо дифференцированные жилы Средней Азии содержат, по данным В. Г. Хрюкина, в среднем более 0,1% Cs и тем не менее не заключают в себе поллуцита, что можно объяснить низкой степенью их дефференциации, так как они состоят всего из двух — трех плохо выраженных зон.

Следующим серьезным фактором, влияющим на появление месторождений цезия в пегматитах, является их минеральный состав. Широкое развитие очень «гостеприимных» к цезию минералов (берилла, биотита и др.) значительно уменьшает его концентрацию на поздних этапах процесов и делает немозможным появление поллуцита (Власов, 1952).

БЕРИЛЛИЙ

Бериллий был открыт в 1797 г. французским химиком Вокеленом, впервые выделившим окись бериллия («берилловую землю») при химическом анализе берилла и изумруда. Вновь открытому элементу вследствие сладкого вкуса его солей было дано название глюциний. Однако в настоящее время это название сохранилось только во Франции; в других странах для этого элемента пользуются наименованием бериллий, введенным Клапротом.

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева бериллий является первым элементом второй группы и третьим элементом второго (гелиевого) периода, что и определяет основные закономерности строения его атома: $(1s)^2(2s)^2$. Порядковый номер бериллия 4, атомный вес 9,013. Соседями его по группе являются магний, а по периоду — литий и бор.

В настоящее время известно пять изотопов бериллия с массовыми числами 6, 7, 8, 9 и 10, из которых лишь один природный изотоп Be^9 является стабильным. Ядро этого стабильного изотопа состоит из девяти частиц (четырех протонов и пяти нейтронов). При этом нечетный нейтрон связан в ядре значительно слабее, чем остальные восемь частиц, что определяет возможность практического использования бериллия, как источника нейтронов. Явление нейтронного излучения бериллия под влиянием γ-лучей используется, в частности, для количественной оценки содержания элемента в минералах и рудах, а также для поисков бериллиевых месторождений.

Из прочих четырех краткоживущих изотопов бериллия, полученных искусственным путем, Be^7 и Be^{10} в последние годы были обнаружены в природе при изучении продуктов ядерных превращений, происходящих под действием космических лучей. Помимо Be^7 и Be^{10}, в результате природных реакций образуется очень краткоживущий изотоп Be^8. Являясь продуктом воздействия гамма-излучения на стабильный изотоп бериллия ($Be^9 + \gamma \rightarrow Be^8 + n_0$), Be^8 моментально распадается на два атома гелия. С этой точки зрения в какой-то части находит объяснение повышенное содержание гелия, очень характерное для бериллиевых минералов.

Следует отметить, что массовый номер единственного стабильного изотопа бериллия Be^9 является исключением из правила преобладания изотопов с массовым номером, кратным 4. По типу атома $4q+1$ бериллий вместе с цезием, скандием, иттрием, ниобием, танталом, висмутом и др. составляет группу наиболее редких в земной коре элементов. В то же время бериллий отличается от других элементов этой группы своим четным номером, являясь единственным четным элементом периодической системы, ядро которого построено по типу $4q+1$.

Бериллий является хрупким металлом серебристо-серого цвета. Ре-

шетка его атома гексагональная: $a_0=2{,}2680$, $c_0=3{,}5942$ Å. Плотность 1,82 при 20°; температура плавления 1284°, температура кипения 2970°.

Увеличение массы и заряда ядра при сохранении конфигурации электронных оболочек является причиной резкого уменьшения атомного и ионного радиусов бериллия по сравнению с соседним литием. Истинный ионный радиус бериллия — 0,34 Å является наименьшим среди металлов.

На кривой потенциалов ионизации элементов бериллий в ряду металлов занимает одно из верхних мест (J_1—9,28). Прямой функцией ионизационного потенциала элемента является его электроотрицательность. С этой точки зрения бериллий наряду с алюминием и другими элементами может рассматриваться как типичный переходный элемент между электроположительными атомами металлов, легко отдающими свои электроны, и типичными комплексообразователями, имеющими тенденцию к образованию ковалентной связи.

Свойства основности элемента, как известно, характеризуются также величиной ионного потенциала $\frac{\omega}{Vi}$, выражающего энергию силового поля иона. Маленький ион бериллия отличается значительной величиной ионного потенциала, равной 5,88, что объединяет его с группой металлов-амфотеров (алюминий, титан, цирконий). Особенно близкой бериллию величиной ионного потенциала характеризуется алюминий (Ф — 5,26).

Являясь первым элементом второй группы, бериллий заметно отличается от следующего за ним магния более слабо выраженными основными свойствами, а также наличием слабо проявленных кислотных свойств, не характерных для магния.

При комнатной температуре бериллий устойчив по отношению к кислороду и воде. Он обычно покрывается тонкой пленкой, защищающей его от окисления. При нагревании бериллий, особенно в порошкообразном состоянии, легко соединяется с кислородом, галогенами и другими ионами. Азотная кислота на холоду практически не действует на бериллий, но растворяет его при нагревании. В соляной и серной кислотах растворяется с выделением водорода.

Бериллий с кислородом образует окись BeO, с азотом — нитрид Be_3N_2, с углеродом — карбид Be_2C, с серой — сульфид BeS. Гидрат окиси бериллия является слабым основанием и имеет четко выраженные амфотерные свойства.

В сильных щелочах металлический бериллий, а также его окись и гидроокись растворяются с образованием бериллатов типа M_2BeO_2. При действии кислот на $Be(OH)_2$ образуются соли, которые в большинстве своем хорошо растворимы в воде.

Наибольший интерес с точки зрения возможной роли в природных процессах представляют галоидные и карбонатные соединения бериллия. Как фтористый, так и хлористый бериллий представляют собой легкоплавкие, летучие устойчивые соединения, очень хорошо растворимые в воде. Весьма характерным для бериллия, как и для других редких элементов-амфотеров, является образование мобильных комплексных соединений. Последние могут существовать лишь в определенных интервалах щелочности растворов, что имеет очень большое значение в геохимии, определяя возможность возникновения, миграции и распада комплексных соединений бериллия в процессах минералообразования по мере изменения щелочности растворов (Беус, 1958).

В условиях существенно кислой среды при низкой концентрации в растворах электроположительных атомов щелочей бериллий, вероятнее

всего, может мигрировать в форме прекрасно растворимых и легко летучих галлоидных соединений — фторидов и хлоридов. В слабокислой и слабощелочной средах в присутствии достаточного количества электроположительных атомов щелочей миграция бериллия может осуществляться в форме различных комплексных бериллатов, обладающих разной устойчивостью в зависимости от характера среды. Существенно щелочная среда в некоторых случаях также может способствовать миграции бериллия в форме бериллатов или карбонат-бериллатов, легко распадающихся при нейтрализации щелочного раствора.

Миграция растворимых в воде соединений бериллия может осуществляться как в истинных, так и в надкритических растворах.

Экспериментальными исследованиями, проведенными в Кабинете экспериментальной геохимии ИМГРЭ, доказана устойчивость комплексных соединений бериллия в надкритических и гидротермальных растворах в условиях высоких (200—550°) температур и давления (Беус, Соболев, 1962; Соболев, 1962), а также возможность их переноса в паровой фазе. При этом путем синтеза из газовой фазы, содержащей фторкомплексы бериллия, получены наиболее распространенные минералы бериллия — берилл и фенакит.

Области применения бериллия и его соединений особенно значительно расширились в последнее время.

До второй мировой войны использовалась главным образом бериллиевая бронза. Из нее изготовлялись разнообразные изделия для военного оборудования и машиностроения. Эти изделия и сейчас исчисляются многими десятками. Кроме того, медно-бериллиевые сплавы особенно ценятся в производстве неискрящих деталей и оборудования.

Недавно выявилась высокая эффективность использования бериллиевой бронзы в производстве подводного кабеля благодаря совокупности таких свойств, как хорошая электропроводность, большая прочность на разрыв и антикоррозийная устойчивость. Применение этого сплава уже началось американскими кабельными предприятиями.

В первых атомных бомбах бериллий был использован в качестве отражателя нейтронов. Сейчас окись бериллия и металлический бериллий широко применяются в атомном оружии, ядерных военных установках и атомных электростанциях как для замедления тепловых нейтронов, так и для их отражения. Окись бериллия служит огнеупорным материалом в ядерных установках, а металлический бериллий становится важным атомным конструкционным материалом.

Бериллий считается перспективным материалом для космических кораблей. В частности, намечалось организовать серийное производство гироскопов для спутников и ракет с применением бериллия.

Сочетание малого удельного веса и благоприятных механических свойств придает особый интерес использованию бериллия в авиастроении. По всей вероятности, очень скоро бериллий и его сплавы станут реальными материалами для конструкций самолетов, ракет и космических кораблей.

Предполагается также использование бериллия и его соединений в качестве компонентов химического топлива для спутников, ракет и подводных лодок.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

В геохимических процессах в земной коре бериллий ведет себя как типичный литофильный элемент. Последнее в первую очередь подтверждается распределением его в различных горных породах литосферы. Среднее содержание бериллия в земной коре, согласно исследованиям

последних лет (Sandell, 1952; Беус, 1956; Виноградов, 1956, 1962; Mason, 1958), колеблется в пределах $2{,}0—4{,}2 \cdot 10^{-4}\%$ (табл. 51).

Бериллий относится к числу редких элементов, главная масса атомов которых находится в рассеянном состоянии в виде ничтожной примеси в различных минералах. Количество атомов бериллия, сконцентрированных в составе бериллиевых минералов, составляет не более тысячной доли процента от общего числа его атомов в земной коре.

Таблица 51

Среднее содержание бериллия в земной коре

Be, %	Исследователь	Be, %	Исследователь
$1 \cdot 10^{-3}$ *	Clarke, Waschington (1924)	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$ **	А. А. Беус (1956)
$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	Goldschmidt (1932)	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$	А. П. Виноградов (1956)
$4 \cdot 10^{-4}$ *	А. Е. Ферсман (1933—1939)	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	Mason (1958)
$6 \cdot 10^{-4}$	А. П. Виноградов (1949)	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	А. П. Виноградов (1962)
$2 \cdot 10^{-4}$	Sandell (1952)		

* С учетом гидросферы.

** Среднее содержание бериллия вычислено с учетом распространенности различных пород на территории СССР. Кларк бериллия, определенный для столь значительной территории земного шара, по всей вероятности, может быть принят как реальное среднее значение для верхней сиалической части литосферы.

В настоящее время в природе известно 42 минерала бериллия, изученных в большинстве своем совершенно недостаточно. Подавляющее число бериллиевых минералов являются редкими или очень редкими; так, например, 60% из общего числа минералов бериллия известно лишь в одном или двух месторождениях земного шара.

Распределение бериллиевых минералов по классам химических соединений весьма неравномерно. Главную роль среди природных соединений бериллия играют силикаты (почти 64% от общего числа минералов) меньшее значение имеют фосфаты и окислы (включая сложные окислы), единичные представители минералов бериллия имеются в классах антимонатов, боратов, арсенатов и карбонатов. Сульфиды среди бериллиевых минералов отсутствуют (табл. 52).

В природе минералы бериллия образуются в весьма различных условиях, присутствуя во всех типах минеральных месторождений, за исключением собственно магматических. При этом наибольшее число бериллиевых минералов известно в пегматитах. Для гранитных пегматитов известно 20 минералов бериллия, из которых наиболее характерными являются: берилл, бертрандит, гадолинит, гельвин, даналит, бавенит, фенакит, эвклаз, хризоберилл, родицит и др. В отличие от гранитных пегматитов, щелочные пегматиты содержат меньше минеральных видов (одиннадцать) и для них характерен иной парагенезис бериллиевых минералов: чкаловит, эвдидимит, эпидидимит, лейкофан, мелинофан, гентгельвин, бериллит, гельбертрандит, сферобертрандит, карпинскиит и др.

В пневматолито-гидротермальных образованиях из бериллиевых минералов присутствуют: берилл, бертрандит, хризоберилл, фенакит, гельвин, даналит, бавенит, эвклаз, фенакит, бромеллит, тааффеит, барилит, сянхуалит и др.

В связи с тем что все бериллиевые минералы являются кислородными соединениями, структурное положение бериллия в них целиком

Таблица 52

Минералы бериллия

Минерал	Формула	Содержание BeO, %
Окислы и сложные окислы		
Бромеллит	BeO	98,0
Хризоберилл	Al_2BeO_4	18,1—20,7
Александрит		
Цимофан		
Тааффеит	Al_4MgBeO_8	11,0
Сведенборгит	$NaSbBe_4O_7$	34,7—34,9
Силикаты		
Фенакит	$Be_2[SiO_4]$	43,9
Эвклаз	$AlBe[SiO_4](OH)$	17,0
Барилит	$BaBe_2[Si_2O_7]$	15,8—16,0
Бертрандит	$Be_4[Si_2O_7](OH)_2$	39,6—42,0
Гельбертрандит	$Be_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot n\,H_2O$	34,2
Сферобертрандит	$Be_5[Si_2O_7](OH)_4$	45,2
Бериллит	$Be_5[Si_2O_7](OH)_4 \cdot 2H_2O$	40,0
Берилл	$Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$	10,5—14,3
Аквамарин		
Изумруд		
Гелиодор		
Воробьевит		
Морганит		
Гешенит		
Баццит		
Миларит	$KCa_2(AlBe_2)[Si_{12}O_{30}] \cdot H_2O$	5,2
Ве-маргарит	$(Ca, Na)Al_2[(Al, Be)_2Si_{12}(O, OH)_{10}](OH, F)_2$	1,2—3,3
Битиит	$Ca(Al, Li)_2[(Al, Be)_2Si_2(O, OH)_{10}](OH)_2$	2,3
Боулиит		2
Чкаловит	$Na_2[BeSi_2O_6]$	12,7
Тримерит	$CaMn_2[BeSiO_4]_3$	17,1
Гельвин	$Mn_4[BeSiO_4]_3S$	8,9—14,9
Даналит	$Fe_4[BeSiO_4]_3S$	12,0—14,7
Гентгельвин	$Zn_4[BeSiO_4]_3S$	12,0—12,7
Сянхуалит	$Li_2Ca_3[BeSiO_4]_3F_2$	15,8—16,3
Гадолинит	$(Y, Ca)_2Fe[Be_2Si_2O_{10}]$	10,3—11,0
Гугиаит	$Ca_2BeSi_2O_7$	9,5
Лейкофан	$Na_{1-n}Ca[Be(Si, Al)_2O_6] \cdot F_{1-n}$	10,0—12,0
Мелинофан		9,8
Аминовит	$Ca_2[(Be, Al)Si_2O_6](OH)_2$	6,2
Эпидидимит	$Na[BeSi_3O_7](OH)$	10,4—12,9
Эвдидимит		10,1—11,1
Карпинскиит	$Na[(Be, Al, Zn)(Si, Al)_3(O, OH)_8] \cdot H_2O$	2,6
Бавенит	$Ca_4[(Be, Al)_4Si_9(O, OH)_{26}](OH)_2$	6,3—7,7
Бораты		
Гамбергит	$Be_2[BO_3](OH)$	53,2—54,8
Родицит	$KNaLi_4Al_4[Be_3B_{10}O_{27}]$	10,1—14,9
Фосфаты		
Бериллонит	$NaBe[PO_4]$	18,2—19,8

Таблица 52 (окончание)

Минерал	Формула	Содержание BeO, %
Харлбутит	$CaBe_2[PO_4]_2$	21,3
Гердерит	$Ca[BePO_4](F, OH)$	15,5—16,5
Вейринеит	$Mn[BePO_4](F, OH)$	12,1
Фейеит	$(Mn, Mg, Na)\,Fe_2^{+3}\,Be_2[PO_4]_4 \cdot 6H_2O$	7,3
Стерреттит	$(Sc, Be, Ca)[(P, Si)O_4] \cdot 2H_2O$	8,7
Мораезит	$Be_2[PO_4](OH) \cdot 4H_2O$	25,3
Беарсит	$Be_2(AsO_4)(OH) \cdot 4H_2O$	16,8
Рошерит	$(Ca, Mn, Fe)\,Be[PO_4](OH) \cdot 0{,}7\,H_2O$	12,58—13,80
Карбонаты		
Бериллийтенгерит . . .	$(Y, Ce)\,Be[CO_3](OH)_3 \cdot H_2O$ (?)	9,7

зависит от характера координации бериллия и кислорода. Как известно, координационное число бериллия по отношению к кислороду равно четырем (что определяется как отношением радиусов ионов $\frac{R_{iBe}}{R_{iO}} = 0{,}25$, так и характерном связи бериллия и кислорода), и в природных соединениях бериллий всегда находится в тетраэрическом окружении ионов кислорода, образуя компактные тетраэдры $[BeO_4]^{6-}$. В этой связи основным фактором, определяющим мотив структуры большинства бериллиевых минералов, является характер сочетания кремнекислородных и бериллиевокислородных тетраэдров, составляющих основу кристаллической решетки минерала. При этом замечательной особенностью бериллиевокислородного тетраэдра $[BeO_4]^{6-}$ является его структурная аналогия с кремнекислородным тетраэдром $[SiO_4]^{4-}$, имеющим весьма близкие параметры. Отличием в данном случае является возможность замены одного или нескольких ионов кислорода в бериллиевокислородной тетраэдрической группе на гидроксил $(OH)^{1-}$ — явление крайне редкое в кремнекислородном радикале (Белов, 1960). Наблюдается также заметное сходство между бериллиево- и алюмокислородной тетраэдрической группами, хотя в последнем случае различия в параметрах двух тетраэдров несколько больше. Кристаллохимическое сходство групп $[BeO_4]^{6-}$, $[SiO_4]^{-4}$ и $[AlO_4]^{-5}$ определяет двоякую роль бериллия в кристаллической структуре силикатов. Меньшее значение усилия валентных связей в тетраэдрических группах $[AlO_4]$ и $[BeO_4]$ и большее расстояние катион — кислород приближает рассматриваемые тетраэдрические группы к обычным группам координационной решетки минералов, характеризующихся незначительной ролью ковалентной связи между катионом и окружающими его ионами кислорода. Однако в щелочной среде и в соединениях с щелочными катионами, повышающими степень ковалентности (а с нею и прочность) связи внутри комплекса, обе тетраэдрические амфотерные группы приобретают свойства, близкие комплексу $[SiO_4]$, и получают возможность играть аналогичную ему роль в структуре силикатов.

В настоящее время доказано существование наряду с алюмосиликатами щелочных бериллийсиликатов, в которых бериллий, заменяя часть ионов кремния, играет аналогичную последнему роль в построении сложного бериллиевокремнекислородного радикала (Беус, 1969):

$$\{Be_m Si_{n-m} O_{2n}\}^{-2m};\ m \leqslant 0{,}5\ n.$$

Характер радикала может усложниться в связи с возможностью замены части ионов кислорода в радикале (из числа связанных в бериллийкислородных тетраэдрах) на гидроксил или фтор:

$$\{Be_m Si_{n-m} O_{2n-l} (OH, F)_l\}^{-2m+l}; \; m \leqslant 0{,}5\, n; \; l \leqslant m.$$

При этом в наиболее простом случае можно предполагать появление решеток, близких к решетке какой-либо из модификаций SiO_2, что и имеет место в случае чкаловита.

Замена Si^{4+} на Be^{2+} в радикале вызывает увеличение общего отрицательного заряда радикала на —2 на каждый ион бериллия. Крупные катионы щелочей, нейтрализующие отрицательный заряд радикала, размещаются в полостях бериллий-кремниевого каркаса (чкаловит и др.), в отдельных случаях (группа гельвина — даналита) в этих полостях размещаются атомы серы.

Бериллий, как уже было сказано, относится к числу элементов, широко распространенных в качестве изоморфной примеси в различных минералах. Он обнаруживается точными методами анализа в десятитысячных, реже тысячных долях процента в подавляющем большинстве эндогенных и экзогенных минералов. В то же время содержание изоморфной примеси бериллия, измеряемое сотыми, а тем более десятыми долями и целыми процентами, встречается редко и известно лишь для ограниченного числа минералов (табл. 53; см. также табл. 56, 58, 60 и др.).

Таблица 53

Повышенные содержания изоморфной примеси бериллия в небериллиевых минералах

Минерал	BeO, %	Исследователь
Гранат	До 0,39	Iimori (1938)
Стенструпин	» 1,22	Doelter (1914—1925)
Чевкинит	» 2,15	То же
Титанклиногумит	» 1,30	Zambonini (1919)
Бериллиевый везувиан	0,5—4,0	Harlbut (1955)
» ортит	2,5—5,5	Г. П. Черник (1907); Iimori (1939); Quensel (1944)
Эрдманнит	До 3,16	Brögger (1906)
Гиалотекит	» 0,75	Lindström (1889)
Бериллосодалит	» 5,3	Е. И. Семенов, А. В. Быкова (1960)
Циртолит	До 0,8	А. А. Беус (1960)
Тортвейтит	0,5—0,7	Doelter (1914—1925)
Вавеллит	До 1	Preuss, Gliszczynski (1950)
Метамиктные ниоботанталаты	» 0,8	Дэна и др. (1949—1954)
Оранжит	» 1	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ

Повышенные содержания бериллия в небериллиевых минералах характерны обычно для минералов гранитных и щелочных пегматитов, а также пневматолит-гидротермальных образований. При этом большинство этих минералов относится к силикатам.

Главным фактором, определяющим особенности изоморфизма бериллия в силикатах, является кристаллохимическое сходство тетраэдрических комплексов $[BeO_4]^{6-}$, $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$. Весьма интересной кри-

сталлохимической особенностью бериллия является также структурное сходство полиморфных разновидностей фтористого бериллия с различными модификациями SiO_2.

Учитывая одинаковое координационное число кремния и бериллия по отношению к кислороду, близкие ионные радиусы и электроотрицательности Be^{2+} и Si^{4+}, а также близкие параметры комплексов $[BeO_4]^{6-}$, $[BeF_4]^{2-}$, $[SiO_4]^{4-}$, нетрудно объяснить явление вхождения бериллия в решетку силикатов замещением кремнекислородных тетраэдрических комплексов на бериллиевокислородные, бериллиевофторидные или на аналогичные последним бериллиевогидроксильные комплексы (Беус, 1956_1).

В то же время наличие многочисленных минералов бериллия, некоторые из которых распространены довольно широко и в ряде случаев образуют значительные промышленные скопления, позволяет предположить, что гетеровалентный изоморфизм бериллия и кремния может иметь место только при определенных достаточно узких условиях, определяемых физико-химическими особенностями процесса минералообразования. В противном случае следовало бы ожидать полного рассеяния бериллия в результате захвата ионов Be^{2+} широко распространенными силикатами, чего в действительности не наблюдается. При этом главным фактором, препятствующим изоморфному захвату бериллия силикатами, является разница зарядов кремния и бериллия, в любом случае требующая для осуществления изоморфного замещения $[SiO_4]^{4-}$ на $[BeO_4]^{6-}$ параллельного вхождения в решетку минерала другого катиона с высоким зарядом, компенсирующим электростатическое равновесие решетки.

Таким образом, возможность изоморфного замещения $[SiO_4]^{4-}$ на $[BeO_4]^{6-}$ в значительной мере определяется наличием или отсутствием в процессе минералообразования свободных высоковалентных катионов, могущих компенсировать в решетке того или иного силикатного минерала электростатическое равновесие, нарушенное замещением Si^{4+} на Be^{2+}, а также энергетический проигрыш, имеющий место в результате подобной замены.

Более широка, по-видимому, возможность изоморфизма кремния и бериллия с параллельной заменой кислорода на фтор или гидроксил. Однако и в последнем случае необходимо учитывать, что вхождение в решетку минерала вместо кремнекислородного комплекса его двукратно ослабленной бериллиево-фторидной модели в целом для кристаллической решетки является энергетически весьма невыгодным, что должно существенным образом ограничивать масштабы и пределы подобного изоморфизма.

Рассматривая особенности гетеровалентного изоморфизма бериллия с близкими ему по свойствам катионами, следует иметь в виду возможность изоморфного замещения бериллием не только кремния, но и алюминия. Изоморфизм бериллия и алюминия в природе имеется лишь в алюмосиликатах, в которых алюминий, находящийся в тетраэдрической координации, структурно играет роль кремния (бавенит, слюды, содалит и др.). Меньшая, по сравнению с кремнием, разница валентностей и близкая электроотрицательность бериллия и алюминия определяют более широкие, чем с кремнием, пределы их изоморфизма, выражающиеся в некоторых случаях в единицах процентов.

В результате детального анализа материалов о нахождении примеси бериллия в различных минералах в настоящее время имеется возможность наметить следующие изоморфные ряды бериллия.

I. Гетеровалентные изоморфные ряды кремний — бериллий с участием высоковалентных катионов

$(K, Na)^{1+} + [SiO_4^{4-}] \leftarrow (TR)^{3+} + [BeO_4]^{6-}$ — полевые шпаты, нефелин.
$2Ca^{2+} + [SiO_4]^{4-} \leftarrow 2(TR)^{3+} + [BeO_4]^{6-}$ — гранат, стенструпин, чевкинит и др.
$2Sc^{3+} + [SiO_4]^{4-} \leftarrow 2Zr^{4+} + [BeO_4]^{6-}$ — тортвейтит.
$Mg^{2+} + [SiO_4]^{4-} \leftarrow Ti^{4+} + [BeO_4]^{6-}$ — клиногумит, пироксены, амфиболы и др.

II. Гетеровалентный изоморфный ряд кремний — бериллий с участием фтора и гидроксила

$[SiO_4]^{4-} \leftarrow [BeO_2(F, OH)_2]^{4-}$ — везувиан (частично ортит, слюды).

III. Гетеровалентный изоморфный ряд алюминий — бериллий

$2[AlO_4]^{5-} \leftarrow [BeO_4]^{6-} + [SiO_4]^{4-}$ — содалит (Семенов, Быкова, 1960).

IV. Гетеровалентный изоморфный ряд алюминий — бериллий с участием гидроксила

$[AlO_4]^{5-} \leftarrow [BeO_3(OH)]^{5-}$ — бавенит, боулиит, битиит, маргарит.

V. Изоструктурные изоморфные ряды соединений бериллия

$Be_2[SiO_4] — Zn_2[SiO_4]$ — фенакит — виллемит.
$Be_4[Si_2O_7](OH)_2 — Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot H_2O$ — бертрандит — каламин.
$Al_2Be_3[Si_6O_{18}] — (Mg, Fe)_2Al_3[Si_5AlO_{18}]$ — берилл — кордиерит.
$Al_2BeO_4 — Mg_2[SiO_4]$ — хризоберилл — оливин.
$Y_2FeBe_2Si_2O_{10} — Ca_2FeB_2Si_2O_{10}$ — гадолинит — гомилит (эрдманнит).
$CaBe(F, OH)_4 — Zr[SiO_4] — Th[SiO_4]$ — фтор (гидроксил)-бериллат кальция — циртолит, торит (оранжит).
$NaLiBe_2(F, OH)_6 — CaMg[Si_2O_6]$ — фтор (гидроксил)-бериллат натрия и лития — диопсид (возможный).

Изоморфное замещение кремния бериллием с компенсацией электростатического равновесия путем параллельного замещения одно- или двухвалентных катионов элементами группы редких земель, по-видимому, имеет довольно широкое распространение, хотя энергетически подобное замещение является невыгодным. В этой связи следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев пределы совместного изоморфного вхождения бериллия и редких земель в силикаты крайне ограничены и измеряются порядком десятитысячных, тысячных, очень редко сотых и десятых долей процента. Лишь в весьма ограниченном числе собственно редкоземельных минералов, сложность состава которых определяет возможность целого ряда компенсирующих друг друга изоморфных замещений, как в катионной, так и в анионной части минерала (ортит, стенструпин и др.), наблюдается заметное содержание бериллия, достигающее в некоторых случаях целых процентов.

Изоморфное замещение кремния бериллием с параллельным вхождением в решетку минерала четырехвалентного катиона может быть иллюстрировано на примере бериллиевого титанклиногумита и тортвейтита.

Гетеровалентное изоморфное замещение кремния бериллием, идущее с одновременным замещением кислорода на фтор или гидроксил, судя по имеющимся аналитическим данным, имеет широкое распространение, хотя пределы подобного изоморфизма, как уже отмечалось выше,

ограниченны и обычно не превышают десятых долей процента для каждого из пары изоморфных ионов. Наиболее ярко рассматриваемая форма изоморфизма проявлена в минералах группы везувиана, отдельные представители которых отличаются аномально высоким содержанием бериллия, превышающим один процент.

Гетеровалентный изоморфизм бериллия и алюминия, находящегося в тетраэдрической координации, может быть подтвержден на примерах бавенита, бериллиймаргарита, бериллосодалита, боулиита и битиита. Хотя подобные примеры и редки, пределы изоморфизма бериллия и алюминия в этих минералах довольно значительны и существенным образом отражаются на составе перечисленных минералов.

Весьма интересной формой изоморфного вхождения бериллия в минералы является изоструктурный изоморфизм соединений бериллия с некоторыми минералами цинка, циркония и тория. Сходство кристаллической структуры многих силикатов бериллия и цинка, обусловленное близостью некоторых кристаллохимических свойств этих элементов (потенциал ионизации, электроотрицательность и др.), позволяет ожидать в соответствующей обстановке появления изоморфных смесей между сходными минералами бериллия и цинка. Действительно, в тех редких случаях, когда оба эти, геохимически в общем различные, элементы встречаются в процессе минералообразования вместе, происходит захват бериллия силикатами цинка, примером чему являются бериллийсодержащие виллемиты своеобразных контактовых месторождений района Франклин (США). Изоморфизм бериллия и цинка в виллемите доказан экспериментально Б. П. Соболевым (ИМГРЭ). Он подтверждается также на примере нового бериллиевого минерала — карпинскиита.

Нельзя не отметить также значение структурной аналогии между щелочными и щелочноземельными фторбериллатами, гидроксилбериллатами и некоторыми силикатами. В частности, подобным структурным сходством может быть объяснено наличие постоянной примеси сотых и десятых долей окиси бериллия в циртолитах, малаконах и торитах (оранжитах) из пегматитовых месторождений.

Большое сходство кристаллической структуры имеют также наиболее распространенные бериллиевые минералы — берилл и кордиерит. Естественно ожидать, что в соответствующих геохимических условиях может произойти захват бериллия в решетку кордиерита с полным сохранением структуры последнего. Подтверждением этому являются бериллийсодержащие кордиериты из пегматитовых месторождений.

Наличие изоморфной примеси бериллия в некоторых боросиликатах позволяет также говорить о структурной близости бериллия и бора в определенных соединениях, в которых бор находится в тетраэдрическом окружении ионов кислорода. Характерными примерами подобного изоморфизма являются эрдманит — $(Ca, Ce, Th, Fe)_3(Be, B, Si)_4O_{10}(OH)$ и гиалотекит — $(Ca, Ba, Pb)_2(Be, B, Si)_4O_8 \cdot (O, OH)_2$.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Бериллий в магматическом процессе

Анализ фактического материала по содержанию бериллия в различных типах изверженных пород показывает, что бериллий в ультраосновных и основных породах присутствует в количествах, меньших кларка его в земной коре (табл. 54). Наблюдается незначительное

Таблица 54

Среднее содержание бериллия (%) в различных магматических породах

Породы					Исследователь
ультраосновные	основные	средние (диориты)	кислые	щелочные	
0	<0,00036	—	0,0036	0,0036	Goldschmidt, Peters (1932)
<0,00002	0,0001 и менее	0,00016	0,0003	—	Sandell (1952)
<0,00002	0,00004	0,00018	0,0005	0,0007 *	А. А. Беус (1956₂)
0,0000*n*	0,0001	0,0002	0,0003	—	Turekian, Wedepohl (1961)
0,00002	0,00004	0,00018	0,00055	—	А. П. Виноградов (1962)

* Среднее для шести массивов щелочных пород СССР.

обогащение бериллием гранитных и щелочных пород. Отмечается закономерное увеличение средних содержаний бериллия от ультраосновных и основных пород к средним и кислым. Эта закономерность подтверждается данными, полученными нами по содержанию бериллия в интрузивных породах СССР (табл. 55).

Таблица 55

Содержание бериллия в магматических породах СССР

Порода	Число проб	Местонахождение	Пределы содержания Be, %	Среднее содержание Be, %
Дуниты, пироксениты . .	15	Урал, Карелия	<0,00002	<0,00002
Лабрадориты, габбро-нориты	9	УССР, Урал	<0,00002	<0,00002
Габбро	10 (смесь)	Из разных районов	—	0,00003
» пегматоидное . . .	2 (смесь)	Урал	—	0,00016
Базальты	10	Из разных районов	<0,00005—0,00025	0,00003
Диориты и габбро-диориты	10	То же	0,0001—0,0003	0,00018
Биотитовые граниты . .	275	» »	0,0001—0,0013	0,00045
Двуслюдяные и мусковитовые граниты	48	» »	0,0002—0,0017	0,0010
Среднее для гранитов СССР	200	» »	0,0002—0,0032	0,0005
Среднее для всех гранитов	375	СССР, США, Африка и др.	—	0,0005
Кислые эффузивные породы	20	Из разных районов	0,0003—0,0020	0,0006
Сиениты	10	» » »	0,0003—0,0014	0,0007
Нефелиновые сиениты . .	5	Мариупольский массив	0,0004—0,0008	0,0006
» » . .	2 (смесь)	Ботогольский »	—	0,0002
Миаскиты	4	Ильменский »	0,0003—0,0010	0,0007
»	4 **	Вишневогорский »	0,0002—0,0005	0,0004
Нефелиновые сиениты и их разновидности (средние пробы по различным комплексам) . . .	6 *	Хибинский »	0,0005—0,0008	0,0006
То же	20 **	Ловозерский »	0,0004—0,0024	0,0012

* Материалы Л. С. Бородина. ** Материалы Е. М. Еськовой.

Геохимическая история бериллия в магматическом процессе всецело связана с его историей в кислых и щелочных магмах, заключающих в себе около 95% от общего количества атомов бериллия, содержащихся в земной коре. При этом особенности поведения бериллия в процессе кристаллизации кислых и щелочных магм определяются в первую очередь геохимической спецификой этих существенно отличных друг от друга типов магматических процессов.

Наиболее полные сведения в настоящее время имеются по содержанию бериллия в гранитоидах СССР (свыше 300 анализов). При этом четко выделяются провинции, обедненные бериллием (Карелия, Украина), среднее содержание бериллия в которых не превышает $3—4 \cdot 10^{-4}\%$, и провинции, характеризующиеся повышенным его содержанием (Сибирь и Казахстан). Среднее содержание бериллия в последних достигает $7—9 \cdot 10^{-4}\%$.

Интересно, что граниты районов развития бериллоносных пегматитовых полей, судя по имеющимся данным, занимают до некоторой степени промежуточное положение, отличаясь содержанием бериллия, равным среднему кларку гранитов или незначительно превышающим его (Беус, 1956). Так, среднее содержание бериллия в пегматитоносных гранитах наиболее крупных пегматитовых полей (Монгольского Алтая, Калбы, Туркестанского хребта, Забайкалья и др.) колеблется в пределах $4—6 \cdot 10^{-4}\%$.

Из всех типов гранитов наиболее обогащены бериллием мусковитсодержащие фации, в той или иной степени затронутые процессом автопневматолиза, а также жильные разности — гранит-аплиты и др. Среднее содержание бериллия в мусковитовых и двуслюдяных гранитах СССР равно 0,0010%, что примерно в 2,5 раза выше, чем в наиболее распространенной разновидности гранитоидов — биотитовых гранитах (0,0004%). Содержание бериллия в гранит-аплитах и других жильных разновидностях в отдельных регионах достигает $3,2 \cdot 10^{-3}\%$.

Таблица 56

Содержание бериллия в минералах гранитов

Минерал	Пределы содержания бериллия, $n \cdot 10^{-4}$, %	Минерал	Пределы содержания бериллия, n 10^{-4}, %
Плагиоклаз	5—10	Мусковит	16—56
Микроклин	1—7	Роговая обманка	5—10
Кварц	<3	Гранат	4—6
Биотит	1—37		

Обращаясь к вопросу о распределении бериллия среди минералов, слагающих гранитные породы, следует отметить, что главная его часть связана здесь с полевыми шпатами, составляющими основную массу гранитоидов. Согласно данным Н. Е. Залашковой, в полевых шпатах гранитоидов Дурулгуевского массива Восточного Забайкалья сосредоточено от 62 до 88% бериллия (Беус, 1960). В остальных минералах гранитоидов бериллий распределяется следующим образом: биотит 1—5, мусковит 27—34, кварц 0—7%. При этом по мере возрастания степени грейзенизации увеличивается доля бериллия, сосредоточенного в мусковите.

Наиболее высокие концентрации бериллия обычно характерны для темноцветных минералов гранитов и для мусковита (табл. 56).

Рассматривая нормальный ход кристаллизации гранитного расплава, необходимо отметить тот важный для рассеянного в гранитной магме бериллия факт, что титан и редкие земли, содержащиеся в кислом расплаве, обычно выпадают в процессе минералообразования в относительно ранние стадии кристаллизации гранита, связываясь в виде ильменита и монацита. Ничтожное среднее содержание бериллия в гранитном расплаве исключает возможность образования индивидуализированных бериллиевых минералов в магматическую стадию, и в то же время отсутствие в процессе основных стадий гранитообразования повышенных концентраций свободных высоковалентных катионов, которые могли бы компенсировать вхождение бериллия в кристаллическую решетку силикатов, затрудняет и резко ограничивает захват бериллия породообразующими минералами гранита.

Таким образом, ограниченное рассеяние бериллия в продуктах главной фазы кристаллизации гранитной магмы должно, естественно, вести к его накоплению в продуктах конечной стадии кристаллизации. Особенно резкое, скачкообразное обогащение поздних магматических продуктов бериллием, по-видимому, происходит в процессе кристаллизации кварца гранитов, практически почти не принимающего бериллия в свою решетку (см. табл. 56).

С этим процессом, по всей вероятности, связано появление на поздних стадиях формирования гранитов расплавов, эманаций и растворов, в различной мере обогащенных бериллием. Следы деятельности этих растворов мы видим в широко распространенных явлениях мусковитизации и грейзенизации гранитов, когда в процессе автопневматолитического или пневматолитического изменения гранитов в последних образуется мусковит, содержащий тысячные доли процента бериллия, что увеличивает средний кларк бериллия двуслюдяных и мусковитовых гранитов более чем в два раза по сравнению с обычными биотитовыми и другими гранитами, не затронутыми процессами мусковитизации. Наиболее же ярко деятельность этих расплавов, эманаций и растворов проявляется в образовании разнообразных генетических типов постмагматических месторождений бериллия.

Данных по содержанию бериллия в щелочных породах в настоящее время очень мало. Полученный нами материал по крупнейшим массивам нефелиновых сиенитов СССР (Ловозерский, Хибинский, Вишневогорский, Ильменогорский, Мариупольский, Ботогольский) свидетельствует о том, что среднее содержание бериллия в нефелиновых сиенитах (см. табл. 54) в отличие от данных Гольдшмидта, лишь в три раза больше кларка биотитовых гранитов и всего в 1,4 раза больше кларка для мусковитовых и двуслюдяных гранитов СССР. Наши данные о содержании бериллия в щелочных породах СССР хорошо совпадают с результатами исследований Л. Л. Шилина и Е. И. Семенова (1957). Нам представляется, что данные Гольдшмидта по среднему содержанию бериллия в нефелиновых сиенитах (0,0036%) являются сильно завышенными, что можно объяснить либо спецификой магматических провинций, либо несистематическим характером проб, подвергавшихся исследованию. Последнее, вероятно, вернее.

Подобно тому как в гранитах основная масса рассеянного бериллия связана с полевыми шпатами, в щелочных породах бериллий в основном заключен в нефелине и полевых шпатах, содержащих 0,0004—0,0015% Be. В то же время наиболее высокие концентрации бериллия среди минералов щелочных пород наблюдаются во второстепенных темноцветных (эгирин — до 0,0025%, арфведсонит — до 0,0030%) и особенно в редкометальных минералах.

Останавливаясь на особенностях кристаллизации щелочных магм, необходимо подчеркнуть следующие факторы, которые определяют судьбу бериллия в щелочном процессе:

высокий кларк редких земель (особенно цериевых), циркония, титана;

длительное участие ряда высоковалентных катионов в процессах минералообразования;

повышенная щелочность среды, определяющая возможность присутствия комплекса $[BeO_4]^{6-}$.

Указанные факторы облегчают изоморфный захват бериллия в процессе кристаллизации породообразующими и второстепенными минералами щелочных пород, препятствуя его концентрации. Действительно, при относительно высоком кларке бериллия в щелочных породах явления концентрации его в постмагматических процессах, связанных со щелочной магмой, нехарактерны. В то же время для ряда минералов, как отмечалось выше, свойственно повышенное содержание бериллия, присутствующего в виде эндокриптной примеси.

Таким образом, бериллий в магматическом процессе не накапливается ни в ультраосновных, ни в основных породах, обычно присутствуя в них в количествах во много раз меньших, чем его средний кларк в земной коре. Некоторое накопление бериллия, весьма незначительно превышающее его средний кларк, наблюдается в гранитах, особенно в их мусковитсодержащих фациях, в той или иной степени затронутых процессом автопневматолиза, а также в щелочных породах.

Ограниченная возможность захвата бериллия структурами породообразующих минералов гранитов ведет к накоплению бериллия в пегматитах и грейзенах, связанных с кислой магмой.

В то же время более широкая возможность рассеяния бериллия в щелочных породах имеет своим результатом отсутствие сколько-нибудь значительных послемагматических месторождений бериллия, связанных со щелочными породами. Однако не исключена возможность образования подобных месторождений в процессе альбитизации богатых бериллием щелочных пород.

Бериллий в пегматитовом процессе

В пегматитовом процессе, связанном с гранитной магмой, обычно наблюдается обогащение бериллием, проявляющееся на поздних стадиях пегматитообразования, когда бериллий получает возможность строить с кремнием и алюминием собственные кристаллические решетки, образуя ряд бериллиевых минералов. При этом в ранних парагенетических комплексах (зонах), слагающих пегматитовые образования, как правило, обогащения бериллием не происходит и эти зоны в некоторых случаях характеризуются даже более низким содержанием бериллия, чем материнские пегматитоносные граниты (табл. 57).

Таким образом, в пегматитовых телах параллельно с обособлением ранних зон первичной кристаллизации, захватывающих лишь весьма ограниченное количество ионов бериллия, растет концентрация бериллия в остаточной части пегматитового расплава-раствора. Наконец, ко времени окончания формирования мономинеральных блоков микроклин-пертита, в условиях сильного пересыщения бериллия и накопления летучих компонентов (главным образом OH) обычно начинается кристаллизация главного бериллиевого минерала нормальных гранитных

Таблица 57

Содержание бериллия в ранних зонах пегматитов и материнских гранитах (10^{-4}, %)

Местонахождение	Содержание Be		
	в гранитах	в зоне графического пегматита	в блоковом микроклин-пертите
Украина	2	<0,5	1
Алтай	4—7	3—4	4—5
Забайкалье	4—5	3—7	2

пегматитов — берилла, продолжающаяся в стадию пневматолито-гидротермальных замещений вплоть до обособления наиболее поздних замещающих комплексов пегматитов — лепидолитового и кварц-мусковитового. В этот период формирования пегматитовых образований особенности миграции бериллия определяются, по всей вероятности, двумя геохимическими факторами: 1) непрерывно растущей в условиях относительно замкнутой системы концентрацией летучих (OH, F, Cl, CO_2); 2) высокой концентрацией щелочей, главным образом натрия. В этих условиях наиболее вероятным является образование подвижных комплексных соединений типа фторбериллатов, карбонатбериллатов щелочных металлов, мигрирующих в процессе формирования пегматита в форме эманаций, а позднее — в форме водных растворов в центральные незакристаллизованные части пегматитовых тел и в верхние горизонты пегматитовой инъекции.

Для каждой стадии пегматитового процесса характерна определенная генерация берилла, отражающая своим составом некоторые геохимические особенности данной стадии пегматитообразования. С зонами блокового пегматита связаны выделения голубовато-зеленого, зеленого и желто-зеленого берилла, отличающегося низким содержанием щелочей. Крупные, до гигантских, кристаллы и гнезда берилла этой генерации обычно располагаются на границе центрального кварцевого ядра пегматита с окружающими его полевошпатовыми зонами. В других случаях прекрасно ограниченные кристаллы бесщелочного берилла залегают среди блокового кварца центральной зоны на некотором расстоянии от границы ядра с внешними зонами пегматита.

Рассматриваемая генерация берилла не имеет видимой связи с явлениями замещения в пегматитах. По всей вероятности, хорошо образованные призматические кристаллы бесщелочного берилла образуются в относительно свободных условиях центральной полости пегматита до кристаллизации блокового кварца, слагающего ядро пегматитового тела. Об этом, в частности, свидетельствуют многочисленные факты пересечения и залечивания крупных кристаллов призматического берилла блоковым кварцем.

Для кварц-мусковитового, кварц-альбит-мусковитового и альбитового замещающих комплексов мусковит-альбитовых и сподумен-альбитовых пегматитов характерен светло-зеленый, зеленовато-белый и белый натриевый и натро-литиевый берилл, отличающийся повышенным содержанием натрия и лития. Многочисленные факты, наблюдавшиеся в процессе детального изучения бериллоносных пегматитов, свидетельствуют о метасоматическом происхождении натриевой и натриево-литиевой модификаций берилла в результате замещения микроклина или плагиоклаза бериллийсодержащими растворами, отделенными в процессе раскристаллизации остаточных порций пегматитового расплава-раствора.

В этот период формирования пегматитов (пневмато-магматическая и пневмато-гидротермальная стадии) особенности миграции и концентрации бериллия определяются уже не столько процессом его кристаллизационного обогащения, но, главным образом, тесной связью бериллия с поведением летучих составных частей пегматитового расплава-раствора, т. е. эманационным фактором. Подобная связь четко проявляется в образовании наиболее высоких концентраций бериллиевых минералов в апикальных участках пегматитовых тел, а также в куполах и у разного рода «экранов», характерных для некоторых пегматитовых тел, имеющих сложную форму или включающих крупные ксенолиты вмещающих пород. Иллюстрацией роли эманационного фактора могут служить закономерности распределения бериллия во всех бериллоносных пегматитовых полях и отдельных пегматитовых образованиях, в которых в той или иной мере получили развитие процессы замещения.

Таким образом, в ходе эволюции пегматитового процесса, в зависимости от степени развития явлений замещения, обусловленных закономерным изменением концентрации летучих соединений на разных стадиях процесса, наблюдается разделение бериллия, содержащегося в пегматитовом расплаве-растворе. Одна его часть в условиях сравнительно низкой концентрации летучих и весьма ограниченного развития процессов замещения кристаллизуется непосредственно из остаточного силикатного раствора, формирующего зону блокового кварца (бещелочная модификация). Другая, значительно большая часть захватывается растворами, отделяющимися в процессе раскристаллизации остаточной части пегматитового расплава-раствора, и, мигрируя в различные участки пегматитового тела, выпадает в твердую фазу в процессе замещения в форме щелочных модификаций берилла.

Как в случае свободной кристаллизации, так и в процессе замещения рост кристаллов определяется постепенным распадом комплексных мобильных соединений бериллия, происходящим в результате изменения физико-химического состояния системы на различных этапах пегматитообразования.

Среди факторов, определяющих возможность распада комплексных соединений бериллия, наибольшее значение, по-видимому, имеют явления гидролиза и изменение режима кислотности-щелочности среды минералообразования. В этой связи важным моментом эволюции послемагматических растворов является появление жидкой фазы H_2O, вызывающей частичный или полный распад ряда непрочных в присутствии воды комплексных соединений бериллия.

За счет распада нестойких комплексных соединений бериллия на поздних стадиях увеличивается роль более прочных комплексов. Так, по мере эволюции пегматитового процесса может меняться характер соединений, в форме которых осуществляется перенос бериллия.

Различная прочность комплексных соединений бериллия, присутствие которых в пегматитовом процессе мы имеем основание предполагать, является, по всей вероятности, одной из причин длительного участия бериллия в процессе пегматитообразования.

В более поздние этапы стадии замещения в ряде случаев происходит частичное растворение берилла, сопровождающееся его переотложением в виде генераций натро-литиевого и литиево-цезиевого берилла, характерных для клевеландитового и лепидолитового замещающих комплексов. Для этих же этапов характерно образование вторичных бериллиевых минералов пегматитов, включающих как силикаты (фенакит, бавенит, эвклаз), так и разнообразные фосфаты бериллия.

Следует отметить также, что в стадию замещения усиливается процесс рассеяния бериллия в результате захвата части его ионов решетками породообразующих минералов замещающих комплексов пегматитов. При этом главными коллекторами рассеянного бериллия являются альбит и слюды (табл. 58). Однако в бериллоносных пегматитах общая

Таблица 58

Содержание рассеянного бериллия (10^{-4}, %) в минералах и минеральных комплексах гранитных пегматитов

(Беус, 1960)

Минерал или порода	Число проб из разных районов	Пегматиты, не содержащие редкометальных минералов	Пегматиты, содержащие бериллиевые минералы		Пегматиты, содержащие минералы TR и не содержащие берилла
			пределы	среднее	
Графический пегматит	16	1—2	3—7	—	1—20
Среднезернистый пегматит с турмалином и гранатом	6	1—3	—	—	—
Микроклин-пертит блоковый	30	1—3	5—36	8	12—20
Олигоклаз блоковый	5	—	—	—	10—36
Кварц блоковый	9	1	0,5—4	2	1
Альбит	30	—	4—61	18	—
Мусковит	30	1	20—108	56	40
Лепидолит	10	—	16—126	50	—
Турмалин черный	4	—	13—36	—	—
» полихромный	2	—	20—36	—	—
Гранат	3	—	6—20	—	—
Сподумен	5	—	5—72	10	—
Апатит	1	—	18	—	—
Циртолит	2	—	—	—	56—210
Монацит	1	—	—	—	28
Ортит	4	—	—	—	124—685

масса рассеянного бериллия во много раз меньше массы его, сконцентрированной в форме бериллиевых минералов. Коэффициент концентрации бериллия $K = \frac{k}{k + p} \cdot 100$ (где k — содержание бериллия за счет бериллиевых минералов и p — содержание рассеянного бериллия) в пегматитах, содержащих 0,2% и более берилла, как правило, не опускается ниже 90% (табл. 59). При этом общее количество рассеянного бериллия в гранитных пегматитах возрастает от ранних слабо дифференцированных типов к более поздним интенсивно замещенным (фиг. 12). В этом же направлении происходит увеличение валового содержания бериллия.

Обычно пределы рассеяния бериллия в гранитных пегматитах не превышают границы рассеяния его в материнских гранитах, а часто и не достигают последних.

Таким образом, в гранитных пегматитах важным геохимическим фактором, способствующим концентрации бериллия в виде собственно бериллиевых минералов (даже в случае его сравнительно низкого содержания), является крайне незначительная степень его рассеяния в породообразующих минералах, обусловленная в частности, ничтожной ролью в пегматитовом процессе ряда высоковалентных элементов

Таблица 59

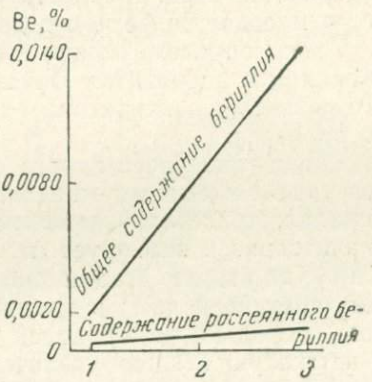
Содержание бериллия в различных группах гранитных пегматитов
(Беус, 1960)

Группа пегматитов	Пределы содержания бериллия, 10^{-4}%	Коэффициент концентрации бериллия $K = \frac{k}{k+p} \cdot 100$, %
Пегматиты, не содержащие редкометальных минералов (не альбитизированные)	2—10	0
Блоковые пегматиты, содержащие редкоземельные минералы (не содержащие бериллиевых минералов)	10—25	0
Пегматиты, содержащие 0,01—0,1% берилла	10—57	40—80
Пегматиты, содержащие 0,2—0,5% берилла	100—250	80—95
Среднее	20	

(TR, Nb, Ta и др.), которые могли бы компенсировать вхождение бериллия в решетки силикатов при замещении кремния бериллием.

Несколько по иному ведет себя бериллий в разностях гранитных пегматитов, содержащих повышенные концентрации редких земель. ниобия, тантала и титана. Значительная часть бериллия в таких пегматитах рассеивается, входя в качестве изоморфной примеси в полевые шпаты, ортит, циртолит и иттроземельные метамиктные тантало-ниобаты — фергусонит, иттротанталит и др. (см. табл. 58).

При наличии благоприятных условий (присутствие железа и отсутствие бора) и высоких концентрациях бериллия в редкоземельных пегматитах образуется гадолинит. Естественно, что в подобных условиях образование берилла затруднено, и месторождения, содержащие одновременно значительные концентрации гадолинита и берилла или редкоземельных тантало-ниобатов и берилла, весьма редки.



Фиг. 12. Изменение содержания рассеянного бериллия в зависимости от общего его содержания в бериллоносных пегматитах:
1 — блоковый мусковит-микроклиновый пегматит (Туркестанский хребет); *2* — полнодифференцированный мусковит-микроклиновый пегматит (Алтай); *3* — замещенный споду-мен-альбитовый пегматит (Алтай)

Возвращаясь к общему вопросу распределения бериллия в пегматитах, необходимо отметить, что фенакит, гадолинит и другие минералы бериллия играют ничтожную роль в общем балансе атомов бериллия, связанных в берилле и рассеянных в решетках породообразующих минералов пегматитов.

Результаты изучения распределения бериллия в пегматитах, а также анализ имеющихся материалов о соотношении различных типов пегматитов в пределах наиболее характерных редкометальных пегматитовых полей позволяют оценить средний весовой кларк бериллия в пегматитах как 0,0020%, что в четыре раза выше среднего содержания бериллия в гранитах. Выведенный ранее А. Е. Ферсманом (1940) весьма высокий кларк бериллия (0,05% Be) может быть отнесен только

к весьма редким пегматитовым образованиям, содержащим не менее 1% берилла.

Геохимическая история бериллия в щелочных пегматитах изучена еще очень слабо, однако все сказанное относительно роли бериллия в щелочных породах в еще большей степени может быть отнесено к щелочным пегматитам. Повышенные концентрации бериллия, титана, циркония, редких земель в щелочном пегматитовом процессе создают благоприятные условия для изоморфного вхождения бериллия в решетки многих силикатных минералов щелочных пегматитов (табл. 60).

Наиболее полно геохимия бериллия изучена для пегматитов Ловозерского щелочного массива (Власов и др., 1959). Характерной особенностью геохимии бериллия этого массива является его исключительно сильное рассеяние. Практически весь бериллий здесь рассеивается в кристаллических структурах главных породообразующих минералов и только в отдельных пегматитовых телах на поздней стадии их формирования — стадии замещения — бериллий образует самостоятельные минералы (чкаловит, эпididимит и эвдидимит, бериллит, сферобертрандит, гельбертрандит, гентгельвин). Содержание бериллия в недифференцированных пегматитах имеет тот же порядок, что и в материнских породах. В хорошо дифференцированных сложнозамещенных пегматитовых телах наиболее позднего комплекса пойкилитовых сиенитов содержание бериллия достигает 0,02%, что выше среднего содержания его в массиве более чем в десять раз.

Таким образом, можно говорить о том, что повышенное содержание бериллия в пегматитах Ловозерского массива приурочивается к наиболее развитым пегматитовым телам, прошедшим все стадии пегматитового процесса.

Содержание рассеянного бериллия в минералах щелочных пегматитов увеличивается от минералов первой стадии к последней. Так, в минералах, кристаллизовавшихся в первую стадию, содержание BeO незначительно и варьирует от 0,001 до 0,013% (нефелин, полевые шпаты и др.); во вторую стадию оно более высокое (до 0,014% — эгирин, роговая обманка и др.); в третью стадию появляются минералы, содержащие несколько сотых долей процента BeO (до 0,022% в гакманите); в четвертую стадию увеличивается содержание рассеянного бериллия в других минералах до 0,15% и выше (альбит, натролит, анальцим и др.) и вместе с тем появляются самостоятельные минералы этого элемента. Это свидетельствует о том, что в процессе формирования щелочных пегматитов так же, как и гранитных, концентрация бериллия увеличивается к концу пегматитового процесса. Концентрация этого элемента наряду с концентрацией кремния к концу процесса пегматитообразования приводит к возникновению специфической ассоциации, состоящей из бериллиевых силикатов натрия, альбита, бериллийсодержащего натролита, литиевых слюд и реже кварца.

Особенности щелочного процесса, выражающиеся в недостатке SiO_2, преобладании K+Na над Al и возможном присутствии бериллия в виде бериллатного комплекса, определяют своеобразный характер сравнительно редких собственно бериллиевых минералов, связанных с щелочными пегматитами. Большинство из них могут рассматриваться как щелочные бериллийсиликаты. Бериллиевые минералы в щелочных пегматитах обычно связаны с конечными этапами пегматитообразования, являясь характерными поздними минералами стадии натриевого метасоматоза пегматитов. Геохимически чрезвычайно интересным является решение вопроса о возможности вторичной концентрации

Таблица 60

Содержание бериллия в минералах пегматитов нефелиновых сиенитов
(в 10^{-4}, %)

Минерал	Местонахождение	Пределы содержания Be	Исследователь
Минералы зон первичной кристаллизации			
Нефелин	Южная Норвегия	36—360	Гольдшмидт, Петерс (1938)
»	Хибинский массив	10—30	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
»	Ловозерский »	10—30	К. А. Власов и др. (1959)
»	Вишневогорский массив	До 3,2	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, А. Г. Жабина, ИМГРЭ
Калиевый полевой шпат	Южная Норвегия	3,6—36	Гольдшмидт, Петерс (1938)
» » »	Хибинский массив	1—5	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
» » »	Ловозерский »	2—230	Л. Л. Шилин, Е. И. Семенов (1957); К. А. Власов и др. (1959)
» » »	Вишневогорский массив	3—5	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, А. Г. Жабина, ИМГРЭ
Арфведсонит	Хибинский »	30	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
»	Южная Гренландия	36	Гольдшмидт, Петерс (1938)
Эгирин	Южная Норвегия	360	То же
» зеленый	Хибинский массив	12—20	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
» черный поздний, по арфведситу	» »	4—6	То же
Эгирин	Ловозерский »	25	К. А. Власов и др. (1959)
Эгирин-авгит	Вишневогорский массив	13	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, А. Г. Жабина, ИМГРЭ
Содалит (гакманит)	Ловозерский »	6—230	Л. Л. Шилин, Е. И. Семенов (1957); К. А. Власов и др. (1959)
» »	Вишневогорский »	1,4	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, А. Г. Жабина, ИМГРЭ
Гакманит	Ловозерский »	6—220	К. А. Власов и др. (1959)
Лепидомелан	» »	3—30	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
»	Южная Норвегия	3,6—36	Гольдшмидт, Петерс (1938)
Биотит	Вишневогорский массив	4,2	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
Мусковит	» »	4,3	То же
Баркевикит	Южная Норвегия	36—360	Гольдшмидт, Петерс (1938)
Эвдиалит	Ловозерский массив	18—100	К. А. Власов и др. (1959); данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
»	Хибинский »	1—7	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Энигматит	» »	3	То же
Минералы замещающих комплексов			
Главные			
Альбит	Ловозерский массив	2—6; редко 10000	К. А. Власов и др. (1959); данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
» сахаровидный	Вишневогорский »	4,4	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, А. Г. Жабина, ИМГРЭ
Натролит	Ловозерский »	30—1380	К. А. Власов и др. (1959)

Таблица 60 (окончание)

Минерал	Местонахождение	Пределы содержания Be	Исследователь
Натролит	Вишневогорский »	7,4—41	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, А. Г. Жабина
Уссингит	Ловозерский »	5—230	Л. Л. Шилин, Е. И. Семенов (1957); К. А. Власов и др. (1959); данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
	Акцессорные		
Полилитионит	Ловозерский массив	20—2400	Л. Л. Шилин, Е. И. Семенов (1957); К. А. Власов и др. (1959)
Шизолит	» »	3—230	Л. Л. Шилин, Е. И. Семенов (1957); К. А. Власов и др. (1959); данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Стенструпин	» »	30—1080	Л. Л. Шилин, Е. И. Семенов (1957); К. А. Власов и др. (1959)
Карнасуртит	» »	1800—3500	Л. Л. Шилин, Е. И. Семенов (1957); К. А. Власов и др. (1959)
Эрикит	» »	1800—5000	То же
Оранжит	» »	Более 3600	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Катаплеит	» »	540—1500	К. А. Власов и др. (1959); данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Zr-галлуазит	» »	2520	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Гидраргиллит	» »	3—110	К. А. Власов и др. (1959); данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Анальцим	» »	3300	К. А. Власов и др. (1959)
Канкринит	Вишневогорский массив	100	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, А. Г. Жабина, ИМГРЭ

и переотложения бериллия в процессе метасоматоза ранних минералов щелочных пегматитов, содержащих изоморфную примесь бериллия (И. П. Тихоненков).

Таким образом, анализируя факторы, определяющие миграцию бериллия в пегматитовом процессе, следует особо отметить ведущую роль натриевых эманаций и растворов, являющихся в присутствии летучих минерализаторов — хлора, фтора, углекислоты — носителями целого ряда редких элементов, в том числе и бериллия. Важное значение при этом имеют такие свойства бериллия, как его способность к образованию ряда мобильных комплексных соединений. Последние, в зависимости от типа соединений, обладают различной устойчивостью и могут переноситься в слабощелочной или слабокислой среде в виде надкритических или гидротермальных растворов. Возможная близость свойств комплексных соединений ниобия, циркония, тантала с некоторыми комплексными бериллатами определяет общие пути их миграции и сходные условия распада при изменении физико-химических условий системы. Последнее, по всей вероятности, является главной причиной парагенетической связи бериллия, тантала, ниобия и циркония в редкометальных пегматитах.

Существенно отличны особенности распределения и поведения бериллия в так называемых десилицированных пегматитах линии скрещения.

Формирование бериллиеносных слюдисто-плагиоклазовых и слюдитовых жил этого типа представляет собой длительный и сложный процесс взаимодействия отщепления гранитной магмы пегматитов и пневматолитов, значительно обогащенных летучими компонентами, в том числе фтором, с вмещающими ультраосновными породами. Основная особенность этого процесса заключается в выносе в околожильные

зоны щелочей, алюминия, кремния, фтора и других второстепенных компонентов, являющихся характерной составной частью минералообразующих растворов, формирующих жильные тела (Власов, 1938; Ферсман, 1940; Власов, Кутукова, 1960 и др.).

Особенности геохимии бериллия в пегматитах и пневматолитах линии скрещения всецело определяются спецификой формирования и состава этих крайне интересных как в научном, так и в практическом отношении жильных образований. При этом одной из наиболее характерных черт рассматриваемой группы образований является наличие в некоторых месторождениях высоких концентраций бериллия, определяющих их серьезное практическое значение.

В отличие от гранитных пегматитов чистой линии геохимические особенности пегматитов и пневматолитов линии скрещения определяют возможность широкого рассеяния бериллия в реакционных зонах этих образований (табл. 61). Содержание бериллия в этих зонах обычно во

Таблица 61

Содержание бериллия в реакционных зонах пегматитов линии скрещения

Зона	Количество проб	Пределы содержания Be, 10^{-4}%	Зона	Количество проб	Пределы содержания Be, 10^{-4} %
Биотитовая мелкочешуйчатая	1	26	Тремолит-тальковая	3	1—2
Флогопитовая мелкопластинчатая	3	8—33	Тальково-актинолитовая . .	3	1—3
Хлоритовая	1	9	Тальковая	3	0—1

много раз выше содержания его в основных и ультраосновных породах, за счет которых они образуются. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что основная масса бериллия в эти зоны приносится жильными дериватами гранитных интрузий. При этом в реакционных зонах по мере удаления от контакта с жильными образованиями содержание бериллия закономерно уменьшается.

Бериллий в пегматитах и пневматолитах линии скрещения образует собственные минералы — берилл, изумруд, фенакит, хризоберилл, александрит, бавенит, бертрандит и др., а также в виде примеси присутствует в большом числе породообразующих и второстепенных минералов (табл. 62).

Пегматиты линии скрещения, в отличие от пегматитов чистой линии и пневматолитов одного и того же месторождения, характеризуются обычно наибольшим разнообразием бериллиевой минерализации. Если в последних из бериллиевых минералов развит преимущественно берилл и развивающийся по нему бертрандит, то в пегматитах линии скрещения присутствуют все бериллиевые минералы, характерные для данного типа образований. Кроме того, в пегматитах линии скрещения в повышенных количествах, превышающих кларковые значения, бериллий отмечается в маргарите, плагиоклазе, хлорите, актинолите и др., в то время как в пневматолитах он присутствует в мусковите, альбите, кварце, флюорите и др. В балансе распределения бериллия в отдельных месторождениях пегматитов линии скрещения указанные минералы-носители бериллия играют существенное значение. В некоторых случаях на их долю приходится свыше 50% бериллия этих образований (табл. 63).

Таблица 62

Содержание рассеянного бериллия в минералах пегматитов и пневматолитов линии скрещения

Минерал	Количество проб	Пределы содержания Be·10⁻⁴, %	Среднее содержание Be·10⁻⁴, %	Исследователь
Альбит	1	25	—	А. А. Беус (1960)
Плагиоклаз	23	18—223	106	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960); А. А. Беус (1960)
Прохлорит	3	80—0,1445	—	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
Корундофиллит	1	33	—	То же
Флогопит	15	18—600	60	А. А. Беус (1960); К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
Актинолит	2	66—91	—	То же
Роговая обманка	1	14	—	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
Маргарит	5	4300—6700	5100	А. А. Беус (1960)
Be-маргарит	5	18800—32600	—	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
Пренит	1	1084	—	То же
Клиногумит	1	36	—	» »
Топаз	1	14	—	» »
Апатит	1	7	—	» »
Фуксит	1	91	—	» »
Мусковит	1	90	—	А. А. Беус (1960)
Кварц	1	1	—	То же
Флюорит	3	1—25	—	» »
Актинолит	1	66	—	» »
Турмалин (шерл)	1	26	—	» »
Хлорит	1	13	—	» »
Биотит	1	6	—	» »
Тремолит	1	1	—	» »
Тальк	3	3—50	—	» »

Таблица 63

Распределение бериллия в бериллоносных жильных телах пегматитов линии скрещения

Тип образований	Относительное содержание бериллия
По пегматитам и пневматолитам в целом	
Общее количество бериллия	100
Количество бериллия, связанного в берилле	80
Количество бериллия, связанного со слюдами и другими небериллиевыми минералами	20
По пегматитам линии скрещения	
Общее количество бериллия	100
Количество бериллия, связанного в берилле	44
Количество бериллия, связанного со слюдами и другими небериллиевыми минералами	56
в том числе:	
связанного в бериллиймаргарите	42,5
» в флогопите	12,8

Факторами, способствующими существенному рассеянию бериллия и облегчающими захват его решетками силикатов пегматитов линии скрещения, являются: а) высокая концентрация фтора, содействующая активной миграции бериллия и замещению в силикатах (особенно слюдах) $[AlO_4]^{5-}$ на $[BeO_3(F, OH)]^{5-}$ и $[SiO_4]^{4-}$ на $[BeO_2(F, OH)_2]^{4-}$ вплоть до образования бериллиевых хрупких слюд из группы маргарита и б) широкое развитие явлений контаминации, включающих в процессе минералообразования чуждые для пегматитов катионы (магний, титан, хром и др.), которые могут компенсировать замещение кремния на бериллий в силикатах.

Образование в пегматитах линии скрещения бериллиевых минералов разного состава (берилл, фенакит, хризоберилл и др.) можно объяснить различной миграционной способностью кремния и алюминия и их разделением во времени и пространстве в процессе околотрещинного метасоматического преобразования вмещающих ультраосновных пород.

Значительная подвижность бериллия при этом определяется существенной ролью в формировании подобных пегматитов такого элемента, как фтор (Власов, 1938). В обстановке высокой концентрации фтора перенос бериллия в эманациях и растворах, в зависимости от характера среды, мог осуществляться в виде различных фторбериллиевых комплексов.

Бериллий в пневматолито-гидротермальном процессе

При становлении бериллиеносных интрузий в физико-химических условиях, исключающих возможность образования пегматитов, а также в присутствии экстракторов-минерализаторов, таких как фтор, бериллий вместе с вольфрамом, оловом и молибденом уходит в пневматолитовую фазу и концентрируется в продуктах пневматолиза гранитной магмы, а также в гидротермальных жилах. При этом парагенезис и состав бериллиевых минералов в гидротермально-пневматолитических месторождениях в большинстве случаев определяется характером вмещающих пород, подвергшихся пневматолитической или гидротермальной переработке. Так, для гидротермально-пневматолитических месторождений, залегающих в кислых породах, из бериллиевых минералов характерны берилл, бертрандит и эвклаз в парагенезисе с кварцем, топазом, слюдой; месторождениям в ультраосновных породах присущи берилл, фенакит и хризоберилл в ассоциации с магнезиально-железистыми слюдами, актинолитом, хлоритом и тальком, а месторождениям в карбонатных породах — хризоберилл, бертрандит, фенакит и гельвин — даналит в ассоциации с флюоритом и слюдами (Беус, 1959, 1960).

Для большинства месторождений характерна четкая связь бериллия с фтором (тесный парагенезис бериллиевых минералов с топазом и флюоритом), что указывает на значительную роль фтора при выносе бериллиевых соединений из магмы.

Анализ обширного фактического материала по гидротермально-пневматолитическим месторождениям бериллия позволяет сделать вполне определенный вывод, что привнос и концентрация бериллия в процессе формирования подобных месторождений в большей своей части связаны с явлениями послемагматического изменения гранитов и вмещающих их пород, соответствующими стадиям ранней альбитизации и грейзенизации.

Процесс ранней альбитизации, проявленный с различной степенью интенсивности в большинстве бериллиеносных гранитных массивов,

обычно выражается в частичной альбитизации гранитов и замещении биотита мусковитом. Эти явления в первую очередь сопровождаются накоплением бериллия в виде изоморфной примеси в мусковите (табл. 64). Присутствие бериллийсодержащего мусковита заметно по-

Таблица 64

Содержание бериллия в мусковитах из мусковитовых гранитов
(Беус, 1960)

Местонахождение	Be·10⁻⁴, %
Из слабо грейзенизированного гранит-порфира Шерловой горы	45
Из гранита Акча-Тау	33—40
» » Вознесенского массива	20
» » Кедровского месторождения	22
» » Ононского »	16

вышает среднее содержание бериллия в подобных гранитах, позволяя во многих случаях уже на основании одного этого признака судить о масштабах участия бериллия в процессах пневматолиза и возможности образования в связи с данным интрузивным комплексом берилиевых месторождений гидротермально-пневматолитического генезиса (табл. 65).

Таблица 65

Содержание бериллия в некоторых гранитоидах, с которыми связаны грейзеновые и кварцево-жильные образования
(Беус, 1960)

Характер гранитов	Массив или месторождение	Количество проб	Среднее содержание Be·10⁻⁴, %	Коэффициент концентрации по отношению к кларку гранитов, 5·10⁻⁴, %
Гранит-порфир грейзенизированный	Шерловогорский	30	10	2,0
Гранит мусковитовый	Талицкий	Объединенная проба	25	5,0
» »	»	То же	14	2,8
» »	Акчатауский	3	11	2,2
» »	Казылтасский	5	10	2,0
» »	Вознесенский	6	9	1,8
» двуслюдяной	Урда-Таптанайский	6	7	1,4
» »	Кедровское	2	13	2,6

При наличии заметно повышенных концентраций бериллия в ранние стадии метасоматического изменения гранитов в последних образуются мелкие рассеянные в породе кристаллы берилла. Присутствие берилла обычно наблюдается в гранитах, в которых среднее содержание бериллия превышает 0,0025—0,0030% (в пять и более раз выше кларка его для гранитов).

Процессы раннего натриевого метасоматоза в пневматолитически измененных массивах гранитоидов, характеризующихся накоплением бериллия, имеют в общем ограниченное развитие и всегда сопровождаются более интенсивно проявленными процессами кислотной стадии метасоматоза (грейзенизации). Последние во времени следуют за процессами альбитизации, а в пространстве обычно обособляются в самых верхних апикальных участках гранитных массивов.

Обращаясь к условиям, определяющим возможность миграции или осаждения бериллия в послемагматических процессах, необходимо в качестве главного фактора миграции отметить режим кислотности-щелочности минералообразующих растворов. Наиболее четко этот фактор проявляется в процессе формирования грейзеновых месторождений бериллия, связанных с явлениями околотрещинного выщелачивания. Как можно видеть из имеющегося фактического материала, в грейзеновых месторождениях намечаются две зоны концентрации бериллия. Первая зона соответствует внешней зоне грейзеновых тел и характеризуется кварц-мусковитовым составом (зона неполного выщелачивания). Концентрация бериллия в этой зоне происходит в условиях резкого снижения кислотности грейзенизирующих растворов, которое имеет место в пределах передового фронта метасоматоза в результате насыщения замещающих растворов щелочами, выносимыми из перерабатываемых пород.

Второй зоной концентрации бериллия является зона трещинного выполнения в центральной части грейзеновых тел. Выпадение бериллия в твердую фазу в трещинах выполнения также происходит в условиях резкого уменьшения концентрации водородных ионов в минералообразующих растворах. Однако в данном случае нейтрализация растворов в трещинах, имеющая место в заключительную стадию формирования грейзеновых образований, в первую очередь является следствием удаления из растворов фтора, который по мере падения температуры и кислотности минералообразующих растворов связывается с алюминием в составе топаза во внутренних кварц-топазовых и топазовых зонах грейзеновых тел (зона полного выщелачивания). Как известно, бериллий в трещинах выполнения грейзеновых тел выделяется в твердую фазу в составе берилла, кристаллизующегося в центральной части подобных образований, в последнюю очередь, после выпадения из растворов фторсодержащих минералов (топаза).

Характер распределения берилла в жильных телах существенно меняется при переходе от грейзеновых образований к кварцевым жилам, сопровождаемым околожильными грейзенами. В отличие от существенно метасоматических грейзеновых образований, в которых берилл обычно концентрируется в центральной части тел выполнения трещин, в кварцевых (вольфрамит-кварцевых, молибденит-кварцевых) жилах с грейзеновыми оторочками проявляется определенная тенденция к локализации берилла в приконтактовых участках жильных тел на ранних стадиях их формирования. Подобная тенденция выражена тем четче, чем слабее проявлены процессы грейзенизации вмещающих пород.

Особенности распределения берилла в высокотемпературных кварцевых жилах позволяют связывать его образование с взаимодействием минералообразующих силикатных растворов с вмещающими породами, в результате которого в раствор поступают щелочи и некоторое количество алюминия. При этом бериллий активно участвует в процессе метасоматоза, развивающегося на контакте жилы с вмещающей алюмосиликатной породой. Образующиеся в этих участках кристаллы

берилла замещают микроклин гранита, в ряде случаев проникая в измененный гранит на 2—3 *см* от контакта.

Обычный парагенезис берилла и фторсодержащих минералов, характерный для грейзенов, а также высокотемпературных кварц-полевошпатовых и кварцевых жил, позволяет предполагать, что перенос бериллия в процессе формирования подобных месторождений осуществлялся в форме фторкомплексных соединений.

По мере увеличения в растворе концентрации щелочей, выносимых из вмещающих пород, и соответственном увеличении pH раствора фторбериллатные комплексы распадаются, определяя возможность выделения бериллия в твердую фазу.

Явление концентрации бериллия на фронте взаимодействия надкритических водных растворов, содержащих фторбериллатные комплексы, с микроклином воспроизведено экспериментально (Соболев, 1962). При этом в процессе увеличения щелочности растворов на фронте взаимодействия происходит кристаллизация берилла.

Характер бериллиеносных гидротермально-пневматолитических образований резко меняется, если их формирование происходит в существенно карбонатной среде в результате взаимодействия бериллийсодержащих эманаций и растворов с различными карбонатными породами. Парагенезис подобных месторождений, характеризующийся ведущей ролью флюорита, также свидетельствует о существенно фтористом характере бериллиеносных эманаций и растворов, принимавших участие в формировании месторождений. Последнее позволяет проводить прямую аналогию с образованием грейзеновых месторождений, являющихся продуктом деятельности подобных же эманаций и растворов в отличных по составу алюмосиликатных породах.

Характер бериллиевых минералов, образующихся в условиях взаимодействия фтористых эманаций и растворов с известняками (фенакит, менее хризоберилл, эвклаз), определяется в данном случае переменным отношением $\frac{Si}{Al}$ как в замещаемых породах, так и в различных порциях минералообразующих растворов.

Весьма типичен с этой точки зрения парагенезис бериллиеносных контактово-метасоматических образований, сформированных в результате наложения фторсодержащих растворов кислотной стадии метасоматоза на известковые и известково-железистые реакционные скарны. Постоянство парагенезиса и текстуры таких образований из различных частей земного шара дает основание судить о едином для подобных месторождений характере минералообразующих растворов кислотной стадии метасоматоза, отличающихся высокой концентрацией фтора и железа, а также повышенным содержанием бериллия, вольфрама и некоторых других элементов.

К числу особенностей процесса формирования характеризуемых месторождений, определяющих поведение бериллия, в первую очередь относится различная миграционная способность кремния и алюминия в послемагматических растворах, которая в условиях контактового метасоматоза ведет к известному разобщению этих породообразующих элементов. Изменение во времени и пространстве отношения кремния и алюминия в растворах по мере развития процесса метасоматоза не могло не сказаться на химическом составе бериллиевых минералов, образующихся в том или ином типе метасоматических пород.

Таким образом, в различных скарновых зонах одного и того же месторождения, сформированных в условиях существенно отличного отношения $\frac{Si}{Al}$, происходило образование как хризоберилла, не содер-

жащего кремния, так и гельвина (или фенакита), не содержащего алюминия. Образование различных по составу минералов бериллия могло происходить и в пределах одной скарновой зоны в результате наложения поздних растворов, обогащенных кремнекислотой, на ранее образованный парагенезис существенно глиноземистых минералов. В результате подобного наложения в жеодообразных пустотах или по трещинам скарнов, содержащих относительно ранний хризоберилл, может кристаллизоваться берилл или фенакит. В эту же стадию происходит замещение хризоберилла бертрандитом.

Четкая зависимость характера бериллиевых минералов от отношения $\frac{Si}{Al}$ установлена для бериллиеносных флюоритизированных скарнов Казахстана. Скарны, содержащие хризоберилл, отличаются низким атомным отношением $\frac{Si}{Al}$ (0,3—1,1), в то время как гельвинсодержащие скарны из тех же месторождений гораздо более кислые ($\frac{Si}{Al}$ от 2 до 3,5). В то же время зависимости между характером бериллиевых минералов и содержанием в породе щелочей для бериллиеносных скарнов не отмечается. Последнее является дополнительным свидетельством, подтверждающим решающее значение отношения кремния и алюминия в минералообразующих растворах при кристаллизации бериллиевых минералов того или иного состава.

Другим важным фактором, от которого зависит поведение бериллия в процессе скарнообразования, является абсолютная концентрация кремния, определяющая, наряду с отношением кремния к фтору, то или иное количество силикатов, присутствующих в скарне. Силикатные минералы, главным образом везувиан, захватывая значительное количество бериллия в качестве изоморфной примеси (табл. 66), препятствуют образованию собственных бериллиевых минералов. В связи с этим преобладание в скарнах силикатов обычно ведет к рассеянию бериллия.

Таблица 66

Содержание бериллия в везувианах из различных районов СССР
(Беус, 1960)

Местонахождение	$Be \cdot 10^{-4}$, %
Юго-западная Карелия, Люпикко	650—1490
» » » Хопунваара	980—1610
Урал, Надеждо-Коммерческое месторождение	470—5400
» Ахматовская копь	29
Кавказ, Чидан	720
Центральный Казахстан, Караджал:	
флюоритово-слюдисто-магнетитовые скарны	360—3600
флюоритово-гранато-везувиановые скарны	4—360
Центральный Казахстан, Акмая	36—1100
Средняя Азия, Ойгаинг	54—2520
» » Чаттынды	29—5420
» » Таштьі	576
» » Бакалы-сай	432
» » Лянгар	1080
» » Кара-Тюбе	72—360

В частности, для бериллиеносных скарнов ряда среднеазиатских месторождений определено, что при равном среднем содержании бериллия в породе увеличение содержания везувиана с 25 до 80% ведет к соответственному уменьшению части бериллия, связанной в бериллиевых минералах, с 80 до 20—15% (Беус, 1960). Характерным примером являются также скарновые образования месторождения Железная гора в штате Нью-Мексико (США), в которых повышение содержания силикатов с 4,5 до 18,5% сопровождается уменьшением содержания гельвина с 11,2 до 0,7%, причем преобладающий из силикатов скарна везувиан содержит 1% окиси бериллия (Джонс, 1955).

Наконец, третьим, и, по-видимому, ведущим фактором формирования бериллиеносных скарнов, определяющим возможность экстрагирования и выноса бериллия из магматического очага в составе послемагматических эманаций и растворов, является высокая концентрация фтора в магме и ее пневматолитических и гидротермальных отщеплениях.

Высокая концентрация фтора в скарнообразующих растворах при сравнительно низкой концентрации щелочей позволяет предполагать перенос бериллия в рассматриваемом процессе в форме фтористых соединений. При этом главным фактором, определяющим снижение миграционной способности бериллия и его выпадение в твердую фазу, является резкое увеличение pH минералообразующего раствора на фронте метасоматоза в результате связывания фтора кальцием, поступающим из замещаемых богатых кальцием пород.

Бериллий в гидротермальном процессе

Геохимическая история бериллия в гидротермальном процессе совершенно не изучена. Однако наличие концентраций бериллия, связанных со сравнительно низкотемпературными карбонатными жилами, развитие гельвиновой минерализации в поздние стадии формирования некоторых полиметаллических месторождений, а также присутствие бериллиевых минералов (эвклаз, миларит) в жилах альпийского типа свидетельствуют о достаточно широком диапазоне его миграции в гидротермальных условиях.

Ведущим фактором, определяющим образование тех или иных минералов бериллия в гидротермальном процессе, является, по всей вероятности, режим серы и кислорода, роль которого в формировании сульфидных месторождений была детально исследована А. Г. Бетехтиным (1949). Высокая концентрация серы в минералообразующих растворах имеет своим результатом образование минералов из группы гельвина-даналита. При этом наибольшим распространением в сульфидных месторождениях пользуется гельвин, поскольку в условиях повышенной концентрации ионов S^{2-} железо и цинк, обладающие большим сродством к сере, выделяются в виде соответствующих сульфидов. В случае высокого кислородного потенциала, определяющего преобладание в рудах кислородных соединений, образование гельвина—даналита не происходит. Бериллиевые минералы в месторождениях обычно представлены фенакитом, реже наблюдаются эвклаз, бавенит, миларит.

Для некоторых гидротермальных месторождений характерен обычный парагенезис бериллия и фтора, однако углекислые растворы в области низких температур, по-видимому, являются наиболее реальным переносчиком бериллия. Последнее вытекает из всего фактического материала, а также подтверждается присутствием Be^{2+} в воде многих углекислых источников в районах развития гранитоидных бериллиеносных комплексов (Забайкалье).

Бериллий в процессах гипергенеза

Миграционные пути бериллия в процессах гипергенеза изучены недостаточно, однако имеющийся в настоящее время фактический материал уже позволяет наметить общую картину его геохимии в экзогенных процессах.

Большинство бериллиевых минералов (берилл, хризоберилл, фенакит, эвклаз и др.) являются весьма устойчивыми по отношению к агентам химического выветривания. Имеющиеся в литературе указания на случаи экзогенной каолинизации берилла очень мало обоснованы. Во всех изученных нами месторождениях каолинизация берилла связана с явлениями изменения его поздними гидротермальными растворами. В то же время известны месторождения, где неизмененные кристаллы берилла залегают среди полностью каолинизированного пегматита (Индия, Бразилия и др.). Перечисленные выше минералы, связывающие до 90% находящегося в собственных минералах бериллия, в процессе выветривания подвергаются в основном механическому разрушению, мигрируя в процессе эрозии с обломочным материалом; незначительный удельный вес минералов бериллия препятствует их накоплению в аллювиальных россыпях, в связи с чем эти минералы в силу высокой твердости встречаются только в делювиально-элювиальных россыпях, расположенных в районах развития их коренных месторождений (Урал, Индия, Бирма, Цейлон, Бразилия).

Гораздо легче химическому изменению в условиях земной поверхности подвергаются минералы группы гельвина-даналита и некоторые щелочные алюмосиликаты бериллия (лейкофан, эпидидимит и др.). Причиной неустойчивости первых, по всей вероятности, является непрочное положение в их структуре легко окисляющейся двухвалентной серы. При этом ион $[SO_4]^{2-}$, образовавшийся, кроме того, и за счет окисления сульфидов грейзеновых и гидротермально-пневматолитических месторождений бериллия, воздействует в водных растворах на флюорит с выделением HF, которая активно растворяет окружающие силикаты, в том числе и минералы бериллия, способствуя его переходу в раствор. Свидетельством выноса бериллия растворами, содержащими $[SO_4]^{2-}$, является постоянное повышенное содержание его в кислых грунтовых и рудничных водах в районе подобного типа месторождений.

Изменение лейкофана и эпидидимита в гипергенных условиях идет в направлении выноса щелочей, причем продуктами их изменения, вероятно, являются минералы из группы бертрандита (гельбертрандит, бериллит), хотя их гипергенное происхождение в настоящее время еще недостаточно доказано (Семенов, 1957).

Анализ имеющегося материала о характере и масштабах экзогенного изменения минералов бериллия позволяет сделать вывод о совершенно ничтожном количестве бериллия, вводимого в растворы зоны гипергенеза за счет изменения его собственных минералов. Значительно большее количество бериллия поступает в эти растворы за счет разрушения главных породообразующих минералов, несущих десятитысячные и тысячные доли процента бериллия.

Рассматривая особенности миграции бериллия в зоне гипергенеза, Ранкама и Сахама (Rankama, Sahama, 1950) на основании близости ионных потенциалов бериллия (5,88) и алюминия (5,26) делают вывод о близких путях их миграции в поверхностных условиях, присоединяясь в этом отношении к взглядам Гольдшмидта. В то же время А. Е. Ферсман в некоторых своих работах (1939 и др.), придавая решающее значение активной поляризационной способности бериллия, указывал на

возможность адсорбции большей части бериллия в зоне гипергенеза в глинах и почвах. Последняя точка зрения в настоящее время наиболее полно подтверждается фактическим материалом.

Как показали данные по содержанию бериллия в нескольких пробах свежих и измененных поверхностным выветриванием гранитов (Средняя Азия, Забайкалье), в последних не происходит сколько-нибудь заметного выноса бериллия. Напротив, в участках измененных гранитов, содержащих значительные количества глинистых новообразований, иногда содержание бериллия возрастает в два-три раза по сравнению с неизмененными гранитами.

Исследование содержания бериллия в сухих остатках пресной воды из временных и постоянных водотоков показало практическое его отсутствие в составе переносимых солей, несмотря на то, что в окружающих породах содержание бериллия в отдельных случаях в полтора-два раза превышало его средний кларк. Единичные пробы воды из мелких водотоков в районах развития бериллоносных пегматитов также не показали присутствия бериллия в сухом остатке. Если к этому добавить, что бериллий практически не был обнаружен в пробах воды из Черного моря и Кандалакшского залива Белого моря, а в рапе, илах и солевых осадках соляных озер (табл. 67) он присутствует в

Таблица 67

Распространение бериллия в воде, рапе, илах и солевых осадках соляных озер и морей

Анализированный материал	Содержание Be·10^{-4}, %	Исследователь
Сухие остатки морской воды:		
Черное море	<0,2	А. А. Беус (1960)
Кандалакшская губа Белого моря . .	<0,2	То же
Илы морские глубоководные	<1,0	Гольдшмидт, Петерс (1938)
Красная глина глубоководная	<1,0	То же
Донные осадки Тирренского моря	13,0	Landergren (1948)
Илы соляных озер:		
Казахстана (шесть озер)	0,6	А. А. Беус (1960)
Тургайской впадины (пять озер) . .	0,2	То же
Прикаспийской низменности (пять озер)	<0,2	» »
Крыма (тринадцать озер)	<0,2—0,8	» »
Эпсомит (Прикаспийская низменность, Урал, Центральный Казахстан и др.) .	<0,2—1,5	» »
Галит, тенардит, мирабилит, глауберит, гипс (из разных районов)	<0,2	» »
Ил озера Ильма (область сноса Ловозерского массива нефелиновых сиенитов) .	36,0	А. С. Дудыкина, Е. И. Семенов (1957)

ничтожном количестве или не обнаруживается совсем, то его подвижность в условиях поверхности земной коры может быть оценена как весьма слабая (Беус, 1960).

Следует отметить, что имеющиеся аналитические данные о распределении бериллия в осадочных породах не подтверждают преимущественной его связи с алюминием. При концентрации алюминия в бокситах, в четыре-пять раз превышающей средний его кларк в земной коре, относительная концентрация бериллия в этих породах по отношению к его среднему кларку колеблется в пределах 0,3—4 (табл. 68).

Таблица 68

Распространение бериллия в бокситах и осадочных железных рудах

Анализированный материал	Содержание Be·10⁻⁴, %	Исследователь
Бокситы Тихвинского месторождения (объединенная проба) *	12	А. А. Беус (1960)
Бокситы месторождения Красная Шапочка (объединенная проба) *	9	То же
Бокситы Амангельдинского месторождения (объединенная проба) *	6	» »
Бокситы	18—36	Szelenyi (1937)
Бокситы Арканзасских месторождений США	20	Gordon, Murata (1952)
(среднее)	5	То же
Бокситы:		
среднее	2 (?)	Krauskopf (1955)
максимальное	60	То же
Осадочные (озерные) железные руды Карелии	5	А. А. Беус (1960)
Болотные железные руды	7	Landergren (1948)
Морские » »	10	То же
Осадочные » »	3,6	Гольдшмидт, Петерс (1938)
» марганцевые руды	3,6	То же
Латеритовые и бокситовые железные руды	5	Landergren (1948)

* Материал собран В. С. Красновой, бериллий определялся флюорометрическим (мориновым) методом в химической лаборатории ИМГРЭ.

Об отсутствии четко выраженной зависимости между концентрацией алюминия и бериллия свидетельствуют также данные Гордона и Мурата (Gordon, Murata, 1952) по бокситам Арканзаса, в которых при концентрации алюминия по сравнению с нефелиновыми сиенитами в 2,7 раза бериллий концентрируется всего лишь в 1,3 раза.

Таким образом, бокситы, являющиеся носителями наивысших концентраций алюминия в зоне гипергенеза, по имеющимся данным, не отличаются значительным накоплением бериллия. В то же время в глинах и особенно каолинах, характеризующихся лишь незначительной относительной концентрацией алюминия (менее двух), коэффициент обогащения бериллием по сравнению с его средним кларком достигает 100. Особенно высокие содержания бериллия (до сотых и даже десятых долей процента) обнаруживаются в глинах, залегающих вблизи месторождений, в той или иной степени обогащенных бериллием (особенно месторождений гидротермально-пневматолитического генезиса). При удалении от месторождения содержание бериллия в глинах сравнительно резко падает, вплоть до обычных кларковых величин. При этом следует отметить, что пески, песчаники и другие кластические породы, даже в районах бериллиевых месторождений, обычно не содержат сколько-нибудь повышенных содержаний бериллия (табл. 69).

Имеющийся в настоящее время аналитический материал позволяет судить о более высоком содержании бериллия в элювиальных глинах по сравнению с переотложенными. Последние, как правило, содержат бериллий в количествах, не превышающих его кларк в земной коре, а в ряде случаев даже ниже.

Среднее содержание бериллия в смеси из 50 переотложенных глин из различных районов СССР оказалось равным 0,0007%, что почти в

Таблица 69

Распространение бериллия в некоторых осадочных и метаморфических породах

Порода и местонахождение	Количество проб	Колебание содержания Be·10^{-4}, %	Среднее содержание Be·10^{-4}, %	Исследователь
Глины (переотложенные) из различных районов Русской платформы	26	<0,2—5	2	А. А. Беус (1960)
Глины из разных районов Средней Азии	6	<0,2—6	3	То же
Глины (переотложенные) из Восточной Сибири (Енисейский кряж)	14	<2—3	1,5	» »
Глины из различных районов Забайкалья	12	<0,2—10	3	» »
Элювиальные и переотложенные глины вблизи бериллиевых месторождений	8	3—300	—	» »
Глины из разных районов СССР (смесь)	50	—	7	» »
То же, за исключением четырех проб, взятых в районах бериллиевых месторождений (смесь)	46	—	3	» »
Каолины Венгрии и Югославии	—	1—180	—	Szelenyi (1937)
Глины	—	1—36	—	То же
Сланцы из различных районов Восточного Забайкалья	60	1—5	3,5	А. А. Беус (1960)
Сланцы из разных геосинклинальных областей СССР	22	1—8	3,8	То же
Глинистые сланцы (смесь)	—	6	—	Гольдшмидт, Петерс (1938)
Метаморфизованные сланцы из районов развития бериллоносных пегматитов США	40	5	—	Stoll (1945)
Черные глинистые сланцы (максимальное содержание)	—	4 (?)	1 (?)	Krauskopf (1955)
Пески из разных районов Русской платформы и Восточной Сибири	—	<0,2—2	0,5	А. А. Беус (1960)
Известняки из различных районов СССР	14	0,2—2	<0,2	То же
Мраморы (Восточное Забайкалье)	2	0,5	—	» »
Окремнелые известняки (Кавказ)	4	0,9—5	—	» »
Доломиты (Московская обл.)	4	0,2—4	—	» »
Карбонатные породы Южной Лапландии	—	0	—	Sahama (1945)
Нерастворимый остаток известняков Аппенин	—	0,9—2,5	—	Pierruccini (1943)
Раковины ископаемых моллюсков (Московская обл., Мячково)	4	<3—3	—	А. А. Беус (1960)
Фосфориты (максимальное содержание)	4	100 (?)	5	Krauskopf (1955)

два раза превышает кларк бериллия литосферы. Однако после того как из смеси были исключены четыре пробы из районов бериллиевых месторождений, характеризовавшиеся аномально высоким содержанием бериллия, среднее содержание бериллия в глинах оказалось равным 0,0003%. Последняя цифра, по всей вероятности, более отвечает среднему содержанию бериллия в переотложенных глинах, хотя и она требует уточнения.

Интересно, что среднее значение содержания бериллия, вычисленное для сланцев (0,00038%), оказалось близким к среднему кларку бериллия, выведенному для биотитовых гранитов (Беус, Сажина, 1956).

Содержание бериллия в известняках обычно не достигает предела чувствительности имеющихся аналитических методов и находится в тесной зависимости от присутствующего в них глинистого материала. Последнее было убедительно доказано Пьерруччини (Pierruccini, 1943) на примере некоторых известняков Аппенин (см. табл. 69), в которых весь бериллий оказался связанным с нерастворимым глинистым остатком.

Таким образом, адсорбция бериллия в глинах, несомненно, является одним из главных факторов, определяющих быстрое осаждение бериллия из гипергенных растворов и его очень ограниченную подвижность в поверхностных водотоках.

Адсорбционная роль коллоидных и тонкодисперсных систем в процессе осаждения бериллия из водных растворов подтверждена экспериментально (Беус, 1960).

Главным фактором, определяющим столь характерные миграционные свойства бериллия в зоне гипергенеза, является его высокий ионный потенциал (5,88), выражающий значительную энергию силового поля иона Be^{2+} и его активную способность связываться с тонкодисперсными частицами.

Некоторое накопление бериллия в четвертичных отложениях вблизи бериллиевых месторождений, обусловленное его слабой миграционной способностью в зоне гипергенеза, может быть с успехом использовано для целей поисков бериллиевых месторождений (Залашкова, Лизунов, Ситнин, 1958).

В этой связи интересны наметившиеся закономерности распространения бериллия в почвах и золе растений в районе развития бериллиевых месторождений. Особенности распределения бериллия в золе растений и почвах, непосредственно залегающих над бериллиевыми месторождениями этих районов, свидетельствуют о четком локальном характере обогащения их бериллием. При этом намечается прямая зависимость между концентрацией бериллия в золе растений и его содержанием в коренном источнике.

Накопление бериллия в почвах связано с деятельностью растений, аккумулирующих бериллий при жизни и отдающих его почве после отмирания.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Все известные в настоящее время месторождения бериллия представляют собой постмагматические образования, генетически связанные с поздними стадиями пегматитового или различными этапами гидротермально-пневматолитического или гидротермального процессов.

Подавляющее большинство известных типов бериллиевых месторождений, в том числе все промышленные его месторождения, связаны с кислыми интрузивными породами, являясь продуктами деятельности пневматолитических и гидротермальных отщеплений гранитной магмы. С щелочными породами, несмотря на повышенное среднее содержание в них бериллия, связано очень незначительное количество месторождений бериллиевых минералов. При этом масштабы накопления бериллия во всех подобных месторождениях крайне ограничены.

Среди природных месторождений бериллия четко выделяются три генетических типа — пегматитовый, гидротермально-пневматолитический и гидротермальный, объединяющие двадцать самостоятельных подтипов (табл. 70).

Таблица 70

Генетические типы месторождений и рудопроявлений бериллия

Типы месторождений	Вмещающие породы	Бериллиевые минералы		Характерный парагенезис		Примеры
		главные	второстепенные	главные минералы	сопутствующие редкометальные минералы	
Пегматитовые месторождения						
А. Связанные с интрузиями гранитоидов						
Миаролоносные шлировидные (сингенетические) гранитные пегматиты	Граниты, гнейсограниты	Берилл	Фенакит	Микроклин, кварц, альбит	—	СССР—Сибирь; Бразилия—штат Минас-Жераис и др.
Блоковые и полнодифференцированные биотит-микроклиновые гранитные пегматиты	Граниты, гнейсограниты, габбро, амфиболиты	Гадолинит или берилл	—	Микроклин (обычный или амазонит), кварц, биотит	Фергюсонит и другие редкоземельные танталo-ниобаты, ортит, ксенотим, монацит	СССР—Европейская часть; США—штат Техас (Баринджер Хилл); Южная Норвегия—Ивеланд, Сетерсдален
Блоковые и полнодифференцированные мусковит-микроклиновые гранитные пегматиты	Граниты эндоконтактовой части интрузивов. Разнообразные метаморфические и магматические породы кровли интрузивов	Берилл	Фенакит, бертрандит, хризоберилл, гердерит, бериллонит и др.	Микроклин, кварц, мусковит, альбит, черный турмалин, фосфаты железа и марганца	Трифилин, колумбит-танталит, циртолит	СССР—Средняя Азия; Северо-Восточная Бразилия—штаты Рио-Гранде до Норте, Параиба и др.; Индия—Раджастан и др.; КНР—Монгольский Алтай
Замещенные мусковит-альбитовые и альбитовые гранитные пегматиты	То же	1. Берилл (натриевая и натриево-литиевая модификации)	Бертрандит, гердерит, бериллонит и др.	Альбит, кварц, мусковит, спессартин, турмалин	Литиофиллит, колумбит-танталит	СССР—Средняя Азия; КНР—Монгольский Алтай; США—штат Коннектикут и др.; Австралия—Воджина
		2. Гельвин-даналит	Берилл, фенакит	Альбит, кварц	Колумбит-танталит, касситерит	СССР—Сибирь
Замещенные сподумен-альбитовые и лепидолит-альбитовые пегматиты	» »	Берилл натриево-литиевый и литиево-цезиевый	Гердерит, бериллонит, фенакит и др.	Альбит, кварц, мусковит, полихромные турмалины, спессартин	Сподумен, лепидолит, петалит, литиофилит, поллуцит, колумбит-танталит, микролит	СССР—Сибирь; КНР—Монгольский Алтай; США—штат Нью-Мексико; Юго-Западная Африка и др.
Гранитные пегматиты линии скрещения	Метаморфизованные сланцы, богатые глиноземом	Хризоберилл	Берилл	Олигоклаз, кварц, мусковит, силлиманит, дистен	Циртолит	СССР—Сибирь; США

Таблица 70 (продолжение)

Типы месторождений	Вмещающие породы	Бериллиевые минералы		Характерный парагенезис		Примеры
		главные	второстепенные	главные минералы	сопутствующие редкометальные минералы	
Гранитные пегматиты линии скрещения	Ультраосновные породы	Берилл	Изумруд, фенакит, хризоберилл, бавенит, бериллиймаргарит	Олигоклаз, альбит, флогопит, биотит, кварц, флюорит	—	СССР—Урал; Африка—Трансвааль (месторождение Сомерсет Майн и др.)
Б. Связанные с интрузиями нефелиновых сиенитов						
Замещенные гакманит-натролитовые, альбит-натролитовые, уссингитовые пегматиты нефелиновых сиенитов	Пойкилитовые нефелиновые сиениты, луявриты и др. щелочные породы	Эпидидимит	Чкаловит, эвдидимит, лейкофан, мелинофан	Альбит, натролит, гакманит, уссингит	Литионит, силикаты редких земель и др.	СССР—Европейская часть; Южная Норвегия—Лангезундфиорд; Гренландия
Гидротермально-пневматолитические месторождения						
А. В алюмосиликатных породах						
Бериллоносные грейзенизированные и альбитизированные граниты	Граниты, гранит-порфиры	Берилл	Бертрандит, фенакит	Кварц, альбит, мусковит, микроклин, флюорит, топаз, турмалин	Вольфрамит	СССР—Сибирь; США—штаты Аризона (Хиллсайд), Юта (Шип-Рок)
Грейзены альбит-мусковитовые, кварцево-мусковитовые, кварцево-топазовые, кварцево-берилловые	Граниты, гранит-порфиры	Берилл, бертрандит	Фенакит, бавенит, гельвин	Кварц, альбит, мусковит, топаз, флюорит	Касситерит, вольфрамит	СССР—Сибирь, Казахстан и др.; США—штаты Аризона, Вайоминг и др.; Аргентина—пров. Сан-Луис
Высокотемпературные полевошпатово-кварцевые, кварцевые, мусковит (биотит)-кварцевые, флюоритово-кварцевые жилы	Граниты и вмещающие их метаморфические алюмосиликатные породы	»	Бертрандит, фенакит, гельвин	Кварц, полевой шпат, мусковит, флюорит	Вольфрамит, касситерит, молибденит	СССР—Сибирь; США—штаты Южная Дакота (Ковбой, Могаук и др.), Вайоминг (Айрина Крик и др.), Нью-Мексико (Ауна и др.); Аргентина—пров. Сан-Луис и Кардоба; КНР—пров. Цзяньси и др.
Высокотемпературные гематитово-кварцевые жилы с околожильными грейзенами	Граниты	Гельвин, даналит	Берилл, бертрандит, фенакит	Кварц, мусковит, гематит, сульфиды	То же	СССР—Казахстан

Таблица 70 (окончание)

Типы месторождений	Вмещающие породы	Бериллиевые минералы		Характерный парагенезис		Примеры
		главные	второстепенные	главные минералы	сопутствующие редкометальные минералы	
Б. В ультраосновных породах						
Высокотемпературные слюдисто-кварцево-полевошпатовые и слюдитовые жилы	Измененные ультраосновные породы	Берилл	Хризоберилл, фенакит, бавенит, берилл-лиймаргарит	Плагиоклаз, кварц, флогопит, биотит, флюорит, хлорит, актинолит	Молибденит, вольфрамит	СССР—Урал; Египет—Джебел Забара; Австралия—Пууна
В. В карбонатных породах						
Флюоритовые пневматолиты и гидротермалиты в известняках	Известняки	Фенакит, хризоберилл, бертрандит	Эвклаз	Флюорит, мусковит, литиевый маргарит	Касситерит	СССР—Дальний Восток: США—Аляска, п-ов Сьюард
Бериллиеносные скарны (флюоритово-слюдисто-магнетитовые и др.)	»	Гельвин, даналит, хризоберилл	Фенакит, берилл	Флюорит, магнетит, везувиан, слюда	Иногда шеелит	СССР—Казахстан, Средняя Азия и др.; США—штат Нью-Мексико (Железная гора и др.)
Кварцевые и кварц-полевошпатовые жилы со скарновыми оторочками	»	Гельвин, даналит	Берилл	Кварц	Шеелит, вольфрамит	СССР—Казахстан; США—Нью-Мексико (Луна и др.)
Гидротермальные месторождения						
Месторождения сульфидно-касситеритовой формации	Метаморфизованные песчано-сланцевые породы	Гельвин-даналит	—	Флюорит	Касситерит	СССР—Сибирь
Метасоматические полиметаллические месторождения в известняках	Карбонатные породы	Гельвин	—	Сфалерит, галенит, халькопирит	—	СССР—Средняя Азия; США—Нью-Мексико (Грандвью)
Бериллоносные карбонатные жилы	То же	Берилл (изумруд), гельвин	—	Кальцит	Паризит	СССР—Сибирь; Колумбия—р-н Музо; Бразилия—Бом-Иезус дос Мейра
Альпийские жилы	Метаморфизованные породы	Эвклаз	Фенакит, миларит, бавенит, гадолинит	Кварц, ортоклаз, цеолиты	—	Швейцария, Германия, Австрия (Альпы)

Промышленное использование месторождений бериллия до самого последнего времени ограничивалось бериллоносными гранитными пегматитами, из которых вручную отбирались крупные кристаллы берилла.

Бериллсодержащие пегматиты, как правило, связаны с интрузиями нормальных биотитовых или двуслюдяных микроклиновых гранитов (равномернозернистых или порфировидных), преимущественно докембрийского и палеозойского возраста, в отдельных случаях переходящих в более основные разности гранитоидов. Из всего многообразия гранитных пегматитов наиболее благоприятными типами на берилл являются блоковые и полнодифференцированные мусковит-микроклиновые пегматиты, а также сложнозамещенные мусковит-альбитовые, сподумен-альбитовые и лепидолит-альбитовые пегматиты.

Берилл в блоковых и полнодифференцированных мусковит-микроклиновых пегматитах концентрируется главным образом на границе центральной зоны блокового кварца и окружающей его зоны блокового микроклина, реже кристаллы берилла залегают непосредственно в блоках кварца и микроклина. Наиболее типична для этих типов пегматитов крупнокристаллическая модификация берилла, характеризующаяся незначительным содержанием щелочей. Размер светло-зеленых и желтовато-зеленых кристаллов берилла колеблется от единиц сантиметра до 2 *м*, редко более по длинной оси. Средний размер в большинстве месторождений не ниже 2×5 *см*.

Мощность бериллоносной зоны в промышленных месторождениях этого типа пегматитов колеблется от 0,5 до 2 *м* (редко больше) в зависимости от размеров и морфологии пегматитовых тел. Наиболее мощные и выдержанные бериллоносные зоны отмечаются в крупных хорошо дифференцированных пегматитовых телах изометрической или линзообразной формы. Берилл в зоне имеет весьма неравномерное гнездовое распределение.

По данным мировой практики, содержание берилла в промышленных пегматитах этого типа колеблется между 0,2—0,5%, очень редко превышая этот предел. При этом общее ухудшение степени дифференциации пегматита сопровождается снижением содержания берилла, вплоть до полного его исчезновения.

Сложнозамещенные пегматиты с разнообразным комплексом замещения тесно связаны с блоковыми и полнодифференцированными пегматитами и характеризуются преобладающим развитием альбитовой зоны, наложенной на зону блокового микроклина, а также средне- и грубозернистого пегматита. В зависимости от конкретных геологических условий бериллоносная альбитовая зона располагается или в центральной части пегматита, вокруг кварцевого ядра, или же приурочена к эндоконтакту, будучи самой внешней зоной пегматитового тела.

Наиболее распространенная модификация берилла сложнозамещенных пегматитов — щелочной натриевый и натриево-литиевый берилл, тесно связанный с замещающим комплексом. Благодаря светлой (до белой) окраске и часто неправильной форме кристаллов этот берилл во многих месторождениях трудно диагностируется.

Для рассматриваемой группы бериллоносных пегматитов характерно более равномерное распределение берилла и в ряде случаев даже более высокое его содержание по сравнению с блоковыми и полнодифференцированными пегматитами.

Как показала мировая практика, отдельные наиболее крупные пегматитовые тела содержат до двух-трех тысяч тонн окиси бериллия, а

в отдельных пегматитовых полях общие запасы ее достигают десятков тысяч тонн.

Незначительные масштабы и сравнительная редкость пегматитовых месторождений берилла промышленного значения в большой степени лимитировали возможность получения значительного количества берилла, позволяя использовать его только в наиболее ответственных отраслях промышленности. Однако непрерывное расширение областей применения бериллия привело к необходимости обратить серьезное внимание на другие типы месторождений бериллия, не использовавшиеся ранее из-за сложности технологического процесса обогащения бериллиевых руд.

В сферу промышленного использования уже вовлечены грейзеновые месторождения бериллия, в ближайшие годы следует ожидать освоения и других, более сложных типов бериллиевых месторождений, многие из которых характеризуются весьма значительными концентрациями бериллия.

Фактический материал позволяет утверждать, что наивысшие и наиболее значительные по масштабам концентрации бериллия характерны для гидротермально-пневматолитических месторождений бериллия, образованных как среди алюмосиликатных (грейзенизированные граниты и грейзены), так и среди карбонатных (метасоматические флюоритовые залежи в известняках, бериллиеносные скарны) пород.

Таким образом, наибольшее потенциальное практическое значение из известных типов в настоящее время имеют замещенные сподумен-альбитовые пегматиты, а также крупномасштабные гидротермально-пневматолитические месторождения бериллия.

СТРОНЦИЙ

Английский химик А. Крофорд в 1790 г. при анализе нового минерала — стронцианита обнаружил в нем присутствие неизвестной «щелочной земли». В 1792 г. Хоп подтвердил существование нового элемента, который был назван стронцием по минералу, где он был впервые установлен. Независимо от Крофорда и Хопа и одновременно с ними стронций был открыт русским ученым Т. Е. Ловицем. Металлический стронций в виде амальгамы был получен в 1808 г. Дэви.

Стронций — типичный щелочноземельный металл, находящийся в первой подгруппе второй группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 38, атомный вес 87,63. Структура атома: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(5s)^2$.

Природный стронций состоит из смеси четырех стабильных изотопов: Sr^{84}, Sr^{86}, Sr^{87} и Sr^{88}, распространенность которых составляет соответственно 0,56; 9,86; 7,02 и 82,56%. Кроме того, получено 14 искусственных неустойчивых изотопов стронция, из которых наиболее долгоживущие Sr^{90} (период полураспада 27,7 лет) и Sr^{89} (50,5 дня) образуются при ядерных реакциях.

Первый потенциал ионизации атома стронция 5,68 *эв*, электроотрицательность — 125 *ккал/г · атом*. Радиус иона Sr^{2+} равен 1,27 Å (по Гольдшмидту) или 1,20 Å (по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию). Атомный радиус 2,15 Å (по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию), атомный объем — 34 *см³/г · атом*.

Стронций — серебристо-белый, легкий, ковкий и пластичный металл, являющийся хорошим проводником тепла и электричества. Известны три его полиморфных модификации. До 215±10° устойчива кубическая гранецентрированная модификация (α-Sr), между 215±10 и 605±±10° — гексагональная модификация (β-Sr) и выше 605±10° — кубическая объемноцентрированная модификация (γ-Sr).

Удельный вес стронция 2,59 *г/см³*, твердость по десятибалльной шкале — 1,8, температура плавления 752—797°, температура кипения —1366°, электропроводность (в процентах от электропроводности меди) — 4, удельное электросопротивление при 0° — 30,7 *мком/см*.

Стронций химически очень активен. Он быстро окисляется на воздухе, энергично взаимодействует с водой, с неметаллами соединяется с выделением большого количества тепла. С кислородом образует окись SrO — серовато-белый порошок, плавящийся при 2430° и растворяющийся в воде и кислотах. При давлении в 150 *атм* и 500° образуется перекись SrO_2. Гидроокись стронция $Sr(OH)_2$ является сильным основанием, из водных растворов она выпадает в осадок в виде $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, который под действием CO_2 быстро переходит в карбонат $SrCO_3$.

С галоидами образует соединения $SrCl_2$, $SrBr_2$, SrI_2 и SrF_2, среди которых лишь фторид стронция является труднорастворимым. Из кислородных солей наиболее важны $SrSO_4$, $SrCO_3$ и $Sr(NO_3)_2$, по химическим свойствам сходные с соответствующими солями кальция.

Сульфат стронция $SrSO_4$ — белый кристаллический порошок, растворимый в воде хуже, чем $CaSO_4$, но лучше, чем $BaSO_4$. В 100 *г* воды при 18° растворяется 11,4 *мг* $SrSO_4$. В соляной кислоте $SrSO_4$ растворяется плохо, в крепкой серной кислоте его растворимость выше, что, вероятно, связано с образованием комплекса $SrSO_4 \cdot H_2SO_4$.

Углекислый стронций $SrCO_3$ — белый порошок, плохо растворимый в воде (0,0011 *мг/л* при 20°, 0,065 *мг/л* при 100°). При 1340° он отделяет CO_2 и при 1497° плавится.

Азотнокислый стронций $Sr(NO_3)_2$ кристаллизуется в виде $Sr(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$, плавится при 645°. В воде легко растворим. В крепкой азотной кислоте, в отличие от углекислого кальция, практически не растворяется.

В природе стронций ведет себя как литофильный элемент, встречаясь главным образом в виде кислородных солей. Природные сульфиды стронция не обнаружены, из галоидных солей известен только фторид стронция — ярлит. Это объясняется кристаллохимическими свойствами стронция, который, обладая низкой электроотрицательностью и невысоким потенциалом ионизации, в природных процессах легко отдает свои наружные электроны и выступает в роли двухзарядного катиона, стремясь к образованию ионных, а не ковалентных связей.

Стронций и его соединения используются в промышленности пока еще в ограниченных масштабах по сравнению с выявленными его сырьевыми ресурсами. Главное значение имеют соли стронция в пиротехнике для производства сигнальных, осветительных и зажигательных ракет, пуль и снарядов. Соли стронция повышают химическую и термическую стойкость стекла, уменьшают его склонность к кристаллизации. Особенно важно производство ампульных безборных и нейтральных стекол со стронцием для медицины и специальных оптических стекол. Производятся стронциевые, борно-стронциевые, стронциево-литиевые, стронциево-цинковые и другие глазури со стронцием для фарфора и фаянса. Соединения стронция являются плавнями для разных сортов эмалей.

Одно время в сахарной промышленности широко применялся стронциановый метод комплексной переработки отходной кормовой патоки в сахар-рафинад.

Стронций входит в состав разнообразных люминофоров, и роль его в светотехнике очень актуальна. В радиотехнике и радиоэлектронике он служит для оксидирования катодов электронных ламп и в качестве геттера как материал для диэлектриков и сегнетоэлектриков. Частично возможно применение соединений стронция в металлургии и других отраслях промышленности.

Большую актуальность представляет радиоактивный изотоп Sr^{90}, используемый в миниатюрных атомных батареях, атомных бакенах и генераторах энергии, терморегуляторах и других приборах.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Среднее содержание стронция в земной коре впервые было определено Ф. Кларком в 1891 г. С тех пор данные Кларка неоднократно уточнялись как им самим, так и другими исследователями (табл. 71). На настоящем уровне знаний можно считать, что величина кларка стронция

находится в пределах 0,040—0,045, однако, несомненно, потребуется ее дальнейшее уточнение. При этом необходимо будет более точно учитывать распространенность различных типов горных пород в земной коре и вид функции распределения содержаний стронция в этих породах, так как только учет последнего обстоятельства позволит выбрать правильную методику вычисления среднего содержания стронция как в отдельных типах горных пород, так и в земной коре в целом.

Таблица 71

Среднее содержание стронция в земной коре

Исследователь	Год исследования	Sr, %	Исследователь	Год исследования	Sr, %
Кларк	1891	0,008	Кларк	1924	0,017
Фогт	1898	0,005	Нолль	1934	0,050
Кларк	1900	0,020	А. Е. Ферсман	1939	0,035
»	1911	0,040	Ранкама, Сахама	1950	0,030
»	1920	0,034	Турекьян, Калп	1956	0,044—0,045
Вашингтон	1920	0,018	А. П. Виноградов	1956	0,040
Кларк и Вашингтон	1922	0,034	»	1962	0,034

В земной коре стронций находится как в состоянии рассеяния, так и в виде самостоятельных минералов (табл. 72), которых в настоящее время насчитывается 27 (окислов — один, фторидов — один, карбонатов — четыре, сульфатов — два, фосфатов — восемь, ванадатов — два, боратов — шесть, силикатов — три) [1].

Наиболее часто встречаются и образуют крупные скопления (до промышленных) только целестин и стронцианит, остальные минералы в основном являются редкими.

Из гипогенных образований минералы стронция известны в щелочных породах, их пегматитах (беловит, лампрофиллит, нордит, стронцийапатит и др.) и связанных с ними гидротермальных образованиях (стронцианит, целестин, ярлит, анкилит, беггильдит, палермоит, гояцит, люсюнгит и бревстерит), а также в карбонатитах (стронцианит, целестин, анкилит, бербанкит, карбоцернаит, гояцит).

В осадочных и гипергенных образованиях встречаются стронцианит, целестин, ферморит, гояцит, сванбергит, тихвинит, соколовит, витчит, стронциоджинорит, стронциогильгардит, стронциоборит, сантафеит и дельриоит.

В количественном отношении среди минералов стронция, образующихся в магматическую стадию, преобладают силикаты, в гидротермальную стадию и в карбонатитах — карбонаты и фосфаты, в седиментационную стадию — сульфаты и бораты, в стадию гипергенеза — фосфаты, бораты и ванадаты.

Помимо собственных минералов, стронций в виде изоморфной примеси входит в породообразующие и акцессорные минералы и основная масса его в земной коре находится именно в этой форме, что особенно характерно для магматических пород. Число минералов, в которых

[1] Недавно сотрудником ИМГРЭ А. П. Хомяковым был открыт новый фторид стронция — тихоненковит $SrAlF_4(OH) \cdot H_2O$. Исследование минерала продолжается.

Таблица 72

Минералы стронция

Минерал	Формула	Содержание SrO, %
	Окислы	
Пандаит	$(Ba, Sr)_{2-x}$ $(Ta, Nb, Ti)_2O_{7-x} \cdot H_2O$	6,40
	Фториды	
Ярлит	$NaF \cdot 3SrF_2 \cdot 3AlF_3$ (?)	35,60
	Карбонаты	
Стронцианит	$SrCO_3$	70,19
Бербанкит	$Na_2(Na, Ce, Ba, Sr, Ca)_4(CO_3)_5$	19,70
Карбоцернаит	$(Ce, Na, Sr, Ca)CO_3$	12,43
Анкилит	$SrCe(CO_3)_2(OH) \cdot H_2O$	22,81
	Сульфаты	
Целестин	$SrSO_4$	56,42
Калистронцит	$K_2Sr(SO_4)_2$	24,35
	Фосфаты	
Беловит	$CeNaSr_3[PO_4]_3(OH)$	33,60
Стронцийапатит	$Sr_3Ca_2[PO_4]_3(F, OH)$	46,06
Ферморит	$(Ca, Sr)_5[(P,As)O_4]_3(F, OH)$	9,93
Бёггильдит	$Na_2Sr_2Al_2[PO_4]F_9$	31,89
Палермоит	$(Li, Na)_4SrAl_9[PO_4]_8(OH)_9$	9,20
Гояцит	$SrAl_3[PO_4]_4(OH)_5 \cdot H_2O$	22,45
Сванбергит (тихвинит, соколовит)*	$SrAl_3[SO_4][PO_4](OH)_6$	11,80—24,43
Люсюнгит	$(Sr, Pb)Fe_3[PO_4]_2(OH)_5 \cdot H_2O$	20,24
	Ванадаты	
Дельриоит	$CaSr \cdot V_2O_6 \cdot 2H_2O$	26,26
Сантафеит	$Na_2O \cdot 2MnO_2 \cdot 6(Mn, Ca, Sr)O \cdot 3(V, As)_2O_5 \cdot 8H_2O$	6,0
	Бораты	
Витчит	$SrB_6O_{10} \cdot 2H_2O$	32,45
Танеллит	$SrO \cdot 3B_2O_3 \cdot H_2O$	—
Стронциоджинорит	$(Sr, Ca)_2 \cdot B_{14}O_{23} \cdot 8H_2O$	10,20
Кургантаит	$(Sr, Ca)_2 \cdot [B_4O_8] \cdot H_2O$	37,48
Стронциогильгардит	$(Ca, Sr)_2(B_5O_8)(OH)_2 \cdot Cl$	25,39
Стронциоборит	$4(Ca, Sr)O \cdot 2MgO \cdot 12B_2O_3 \cdot 9H_2O$	21,66
	Силикаты	
Брёвстерит	$(Sr, Ba, Ca)[AlSi_3O_8] \cdot 5H_2O$	8,99
Лампрофиллит	$Na_4Sr_2Fe_2Ti_4Si_6O_{25}F_2$	14,12—16,76
Нордит	$CeNa_3SrMn_2Si_6O_{18}$	7,40

* Тихвинит и соколовит, вероятно, являются разновидностями сванбергита.

количественными методами обнаружено присутствие стронция, приближается к 90 (табл. 73). Несомненно, этот список будет увеличен. В этом отношении весьма показательна история открытия таких стронциевых минералов, как витчит, гояцит и сванбергит, в которых ранее стронций был ошибочно определен как кальций и только после применения более тщательных методов анализа было обнаружено, что эти минералы являются существенно стронциевыми. Поэтому можно ожидать, что ревизия многих кальциевых минералов, особенно фосфатов и боратов, позволит обнаружить в их составе примесь стронция, а возможно даже приведет к открытию новых стронциевых минералов.

Анализ табл. 73 показывает, что стронций в основном концентрируется в минералах кальция, калия и бария, а также входит в состав некоторых минералов редких земель и свинца, что объясняется изоморфизмом стронция с этими кристаллохимически близкими к нему элементами (табл. 74).

В магматических условиях наибольшее значение имеет изоморфизм стронция с кальцием и калием, благодаря которому (а также из-за низкой концентрации стронция в исходном магматическом расплаве) стронций не образует самостоятельных минералов и рассеивается в кальциевых и калиевых минералах.

Стронций замещает кальций в плагиоклазах, где его содержание обычно составляет $0{,}0n\%$, иногда до 0,3—0,4%. Основные плагиоклазы, богатые кальцием, содержат стронция больше, чем кислые. Так, в плагиоклазах из гранитоидов Калифорнии при составе An_{70-93} содержится 0,1—0,13% SrO, при составе An_{21} — всего 0,014% (Sen et al., 1959). Искусственно получен силикат стронция, изоструктурный анортиту (Escola, 1924). В пироксенах и амфиболах количество стронция, входящего на место кальция, редко превышает соответственно 0,001—0,01 и 0,02—0,03%.

Замещение кальция стронцием наблюдается также в апатите, сфене (до $0{,}n\%$) и других кальцийсодержащих минералах, однако подсчеты показывают, что бóльшая доля стронция, присутствующего в магматических породах, приходится на плагиоклазы (50—60%) и калиевые полевые шпаты (30—40%).

Большое значение имеет гетеровалентный изоморфизм стронция и калия, возможность которого уже давно была экспериментально подтверждена Диттлером и Лашем (Noll, 1934), синтезировавшими стронциевый полевой шпат и доказавшими его изоструктурность с калиевым. В природных калиевых полевых шпатах, возможно, происходит замещение $(K^{1+}Si^{4+})$ на $(Sr^{2+}Al^{3+})$, обеспечивающее уравнивание баланса электростатических зарядов. Обычно в калиевых полевых шпатах содержится $0{,}00n$ — $0{,}n\%$ SrO, причем стронций предпочтительнее входит в кристаллы их ранних, высокотемпературных генераций (Noll, 1934). В калиевых слюдах обычно содержится не больше $0{,}00n$ — $0{,}0n\%$ окиси стронция.

Хайер и Тейлор (Heier, Taylor, 1959) установили, что в калиевых полевых шпатах из гранитов Норвегии содержание стронция находится в прямой зависимости от содержания бария ($r_i = 1{,}33$ Å). Это указывает на то, что некоторая часть стронция в них может замещать барий. Вообще же изоморфизм $Ba^{2+} \rightleftarrows Sr^{2+}$ более характерен для постмагматических процессов.

При переходе от магматических и постмагматических условий к поверхностным изоморфная смесимость стронция и кальция понижается. Так, высокотемпературные кальциты гидротермальных месторождений всегда содержат больше стронция, чем кальциты, образовавшиеся при

Таблица 73

Содержание стронция в минералах-носителях

№ п/п.	Минерал	SrO, %	Исследователь
	Галогениды		
1	Флюорит	0,05—1,0	Данные А. П. Хомякова, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ; К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
2	Сильвин	0,00002	Noll (1934)
3	Карналлит	0,00005—0,0002	То же
	Окислы		
4	Перовскит	0,0001—0,676	Данные Л. С. Бородина, Б. П. Золотарева, В. В. Буркова, ИМГРЭ
5	Лопарит	0,62—4,38	К. А. Власов и др. (1959)
6	Мариньякит	0,3—1,07	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
7	Пирохлор	0,04—1,4	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, Б. П. Золотарева, В. В. Буркова, ИМГРЭ
8	Ферсмит	0,03	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
9	Бетафит	0,005—0,5	То же
10	Бадделеит	0,0001—0,1	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
11	Криптомелан	0,7	К. А. Власов и др. (1959)
	Карбонаты		
12	Кальцит	0,0—3,66	Данные В. В. Буркова, А. П. Хомякова, Г. Н. Мухитдинова и др., ИМГРЭ
13	Анкерит	0,0001—2,66	Данные А. П. Хомякова, Л. С. Бородина и др., ИМГРЭ
14	Альстонит	4,25	Дэна и др. (1953)
15	Арагонит	0,0—3,87	Данные В. В. Буркова, ИМГРЭ; Д. П. Сердюченко (1952), Дэна и др. (1953); Г. В. Гвахария (1959) и др.
16	Витерит	1,40	В. А. Франк-Каменецкий (1946)
17	Церуссит	3,15	Дэна и др. (1953)
18	Бастнезит	0,13	Данные А. П. Хомякова, ИМГРЭ
19	Паризит	0,1	То же
20	Калкинсит	0,54	Pecora, Kerr (1953)
21	Бенстонит	4,02	Lippmann (1961)
	Сульфаты		
22	Барит	0,0—10,0	Данные В. В. Буркова, ИМГРЭ; Hintze (1930)
23	Гипс	0,0001—0,35	» » » »
24	Ангидрит	0,001—1,2	» » » Noll (1934)
25	Алунит	0,01—0,2	» » »
26	Ярозит	0,05—1,0	» Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
27	Полигалит	0,12	Noll (1934)
28	Глауберит	0,2—0,8	Данные В. В. Буркова, ИМГРЭ
	Фосфаты		
29	Апатит	До 13,7	Власов и др. (1959); данные А. П. Хомякова, Е. М. Еськовой, А. Ф. Ефимова и др., ИМГРЭ
30	Бритолит	3,11	Данные Е. М. Еськовой, А. Г. Жабина, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
31	Гинсдалит	0,69	Ygberg (1945)
32	Горсейксит	5,33	Milton a. oth. (1958)
33	Вудхаузеит	0,95	Ygberg (1945)
34	Крандаллит	0,5	Frondel (1958)

Таблица 73 (продолжение)

№ п/п.	Минерал	SrO, %	Исследователь
35	Эрикит	0,9	В. И. Герасимовский (1937)
36	Монацит	0,005—0,05	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
		Силикаты	
37	Оливин	0,0—0,01	Wilkinson (1959); данные Б. П. Золотарева, В. В. Буркова, ИМГРЭ
38	Гранат	0,001—0,01	Noll (1934); данные Н. Ф. Челищева, ИМГРЭ
39	Шорломит	0,06	Данные Б. П. Золотарева, В. В. Буркова, ИМГРЭ
40	Сфен	0,034—1,04	К. А. Власов и др. (1959); данные А. Г. Ефимова, Г. Н. Мухитдинова, Б. П. Золотарева, ИМГРЭ
41	Ферсмит	0,32	А. Н. Лабунцов (1929)
42	Ломоносовит	0,5	К. А. Власов и др. (1959)
43	Мурманит	1,0	» » »
44	Чевкинит	0,005—0,05	Данные Е. М. Еськовой и др., ИМГРЭ
45	Ловчоррит-ринколит	1,12—3,56	И. Д. Борнеман-Старынкевич (1935)
46	Вудъяврит	0,95—1,67	» » »
47	Астрофиллит	0,04—0,05	К. А. Власов и др. (1959)
48	Эвдиалит	0,13—1,42	» » »
49	Волластонит	0,042	Eckermann (1952)
50	Шизолит	0,28	В. И. Герасимовский (1936)
51	Лейкосфенит	0,03	Данные А. Г. Ефимова, ИМГРЭ
52	Нептунит	0,31	» » »
53	Пироксены	0,001—0,03	Noll (1934), Wilkinson (1959) и др.
54	Эгирин	0,001—0,05	К. А. Власов и др. (1959)
55	Бронзит	0,01	Данные Н. Ф. Челищева, ИМГРЭ
56	Авгит	0,01—0,2	Noll (1934)
57	Диаллаг	0,001—0,01	» »
58	Амфиболы	0,001—0,1	» »
59	Эпидот	2,0	Г. Д. Афанасьев (1948)
60	Цоизит	2,5	» »
61	Ортит	До 0,5	Данные В. А. Хвостовой, ИМГРЭ
62	Рамзаит	0,05	К. А. Власов и др. (1959)
63	Куплетскит	1,0	» » »
64	Биотит	0,001—0,1	Noll (1934)
65	Мусковит	0,0005—0,01	Noll (1934); К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
66	Лепидомелан	0,001	Noll (1934)
67	Бериллийсодержащий маргарит	0,005—0,05	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
68	Хлорит	0,005—0,05	Cornwall, Rose (1957)
69	Каолинит	0,001—0,025	Данные В. В. Буркова, ИМГРЭ
70	Монтмориллонит	0,0—0,33	К. А. Власов и др. (1959); данные Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
71	Соконит	0,2	К. А. Власов и др. (1959)
72	Апофиллит	1,71	Г. В. Гвахария (1959)
73	Плагиоклазы	0,001—0,3	Cornwall, Rose (1957); Wilkinson (1959) и др.
74	Калиевые полевые шпаты	0,001—0,08	Heier, Taylor (1959); Sen et al. (1959) и др.
75	Микроклин	0,01—0,3	Данные Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
76	Санидин	0,48	Noll (1934)
77	Лейцит	0,01—0,1	» »
78	Нефелин	0,005—0,05	Noll (1934); К. А. Власов и др. (1959)

Таблица 73 (окончание)

№ п/п.	Минерал	Sr,O %	Исследователь
79	Содалит	0,01	Данные Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
80	Канкринит	До 1,0	То же
81	Гейландит	0,14—2,64	Г. В. Гвахария (1959) То же
82	Томсонит	1,18—5,76	Данные А. Г. Ефимова, ИМГРЭ
83	Десмин	0,12—0,63	Г. В. Гвахария (1959)
84	Ломонтит	0,13—0,32	То же
85	Птилолит	0,36	» »
86	Натролит	0,04	Данные А. Г. Ефимова, ИМГРЭ

Таблица 74

Кристаллохимические свойства стронция и близких к нему элементов
(Green, 1953)

	Sr	Ca	Ba	K	Y	La	Pb
Порядковый номер	38	20	56	19	39	57	82
Заряд	2	2	2	1	3	3	2
Атомный вес	87,63	40,08	137,36	39,10	88,92	138,92	207,21
Радиус иона, Å	1,20	1,04	1,38	1,33	0,97	1,04	1,26
Координационное число	8	8	8	8	6	8	8
Потенциал ионизации, *в* . . .	5,68	6,10	5,20	4,32	6,50	5,60	7,40
Электроотрицательность, *ккал/г·атом*	125	137	115	100	160	147	170
Коэффициент ионного замещения	0,08	0,09	0,07	0,03	0,14	0,12	0,08
Коэффициент энергии решетки	426	477	378	98	967	900	480

низких температурах в осадках. Очевидно, вхождение стронция в минералы кальция в поверхностных условиях в большей степени, чем в магматических, зависит от структурных особенностей этих минералов, что может быть показано на примере кальцита и арагонита.

Известно, что существуют две модификации карбоната стронция: α-$SrCO_3$ (низкотемпературная ромбическая) и β-$SrCO_3$ (высокотемпературная тригональная). Экспериментально доказано, что ромбические карбонаты стронция (стронцианит) и кальция (арагонит), существующие в природе, изоструктурны и дают непрерывный ряд твердых растворов (Faivre, 1944). В природных условиях смесимость этих минералов более ограничена, но тем не менее осадочные, а особенно гидротермальные арагониты часто содержат до 5—6% SrO.

Возможность изоморфной смесимости тригональных $SrCO_3$ и $CaCO_3$ также доказана экспериментально (Faivre, 1944), однако в природе тригональный β-$SrCO_3$ не встречается, и природные кальциты, в отличие от ромбической модификации карбоната кальция — арагонита, обычно не содержат значительных количеств примеси стронция. Оксбург с сотрудниками (Oxburg et al., 1959) показали, что в равных условиях арагонит способен допустить в свою решетку примерно в шесть раз больше стронция, чем кальцит.

Структура другого распространенного в осадках минерала — гипса также неблагоприятна для изоморфного замещения в ней кальция строн-

цием, в противоположность ангидриту, в котором содержание стронция может достигать нескольких процентов (см. табл. 73).

Итак, относительная трудность, с которой стронций входит в такие широкораспространенные в природе кальциевые минералы, как кальцит и гипс, препятствует его полному рассеиванию в карбонатных и сульфатных осадках и таким образом способствует образованию собственно стронциевых минералов. Тем не менее нельзя игнорировать то большое значение, которое имеет соосаждение стронция минералами кальция при его накоплении в карбонатных осадках бассейнов с нормальным режимом солености вод. Однако при этом необходимо помнить, что концентрация стронция в таких осадках в значительной степени зависит от биохимических процессов.

Что же касается изоморфизма стронция и калия, играющего такую значительную роль в магматических процессах, то в осадочных породах неизвестны калиевые минералы, в которых бы стронций замещал калий в ощутимых количествах. Так, низкое содержание стронция в осадочных галогенидах калия (см. табл. 73) объясняется не только сильной подвижностью стронция в среде с избытком хлораниона, но и ограниченностью изоморфизма стронция и калия в экзогенных минералах.

Изовалентный изоморфизм стронция и бария особенно характерен для гидротермальных и осадочных процессов. Он иллюстрируется существованием изоморфной серии барит — целестин и частым вхождением стронция в другие минералы бария.

Очень часто, особенно в минералах агпаитовых щелочных пород, стронций сопровождается редкими землями (ринколит, эриkит, эвдиалит и др.), по-видимому, в этих минералах стронций и редкие земли входят на место кальция.

Редкие земли также часто входят в состав собственных минералов стронция: лампрофиллита — 0,077—0,21% TR_2O_3, нордита — 20,2, беловита — 24,0, бербанкита — 9,04, карбоцернаита — 26,1, анкилита — 24,04, сванбергита — до 1,02 и сантафеита — до 1,23%. Вероятнее всего, редкие земли замещают содержащийся в этих минералах кальций, поскольку в бескальциевых стронциевых минералах примесь редких земель обычно отсутствует. Однако теоретически возможно замещение редкими землями и непосредственно стронция. В этом отношении показательно, что в стронциевых и стронцийсодержащих минералах концентрируются преимущественно элементы цериевой подгруппы, которые кристаллохимически ближе к стронцию, чем иттриевые редкоземельные элементы (см. табл. 74).

Недостаточно ясны причины вхождения стронция в некоторые гипергенные минералы свинца (см. табл. 73) — гинсдалит, вудхаузеит, церуссит, англезит. Вероятно, здесь имеется изовалентное замещение свинца, выступающего в этих условиях в виде двухзарядного катиона, стронцием. В то же время когда свинец образует соединения с ковалентным типом связи (галенит и другие сульфиды), то в них содержание стронция, типичного ионообразующего элемента, ничтожно мало (0,0000n — 0,000n%).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Стронций в магматическом процессе

По значению средних содержаний стронция главные типы магматических пород располагаются в следующий ряд: щелочные>средние>>основные>кислые>ультраосновные (табл. 75).

Таблица 75

Содержание стронция в различных типах магматических пород (%)

Породы					Исследователь
ультраосновные	кислые	основные	средние	щелочные	
0,01	0,008	0,01	0,032	0,06	Holmes, Harwood (1932)
0,006	0,012	0,014	0,017	—	Havesy, Würstlin (1934)
—	0,01	0,02	0,03	0,14	Noll (1934)
0,0027	0,03	0,044	0,08	—	А. П. Виноградов (1956)
0,0043	0,0285	0,0465	—	—	Turekian, Wedepohl (1961)
0,001	0,03	0,044	0,08	—	А. П. Виноградов (1962)

Содержание стронция в породах одного комплекса обычно подвержено значительным региональным колебаниям (табл. 76). Так, среди основных пород, на фоне обычных содержаний порядка 0,02—0,045% Sr, резко выделяется габбро Скаергаардской интрузии, в котором определено 0,2% Sr (Вагер, Митчелл, 1952); базальты Гавайских островов, содержащие 0,06—0,2% Sr (Nockolds, Allen, 1954) и т. д. (табл. 76). По данным В. В. Ляховича (1957), габбро-диабазы траповой формации Сибирской платформы, содержат 0,205% Sr, миндалекаменные габбро-диабазы — 0,082, диабаз-пегматиты — 0,212 (каждая цифра — среднее из двадцати анализов).

Аномально высокие содержания стронция характерны для некоторых гранитов. Граниты Японии в среднем содержат 0,21% SrO (восемь анализов; Assary, 1950).

Среди щелочных пород (нефелиновых сиенитов) миаскитовые разности характеризуются более высоким содержанием стронция — 0,24% SrO, чем агпаитовые — 0,098—0,22% (Герасимовский, Лебедев, 1958).

По данным К. А. Власова и др. (1959), в Ловозерском щелочном массиве в среднем содержится 0,09% стронция. Эта цифра более чем в два раза превышает кларк его для земной коры. Наибольшие содержания стронция в массиве установлены для пород дифференцированного комплекса (0,13% Sr), в которых присутствуют лампрофиллит и стронцийсодержащие лопарит и апатит. Среднее содержание SrO в отдельных породах комплекса: в фойяитах — 0,22, в ювитах — 0,10, в эгириновых луявритах — до 0,22%. В комплексе эвдиалитовых луявритов Ловозерского массива в среднем содержится 0,05% SrO, а в отдельных породах этого комплекса содержание окиси стронция составляет: эвдиалитовые луявриты — до 0,04, порфировидные луявриты — 0,26, эвдиалититы — 0,38—1,18%. Исключительно высокое содержание стронция в эвдиалититах объясняется постоянным присутствием его в минералах группы эвдиалита. Так, в вишнево-буром эвдиалите из эвдиалититов горы Вавнбед содержится 1,42% SrO.

В миаскитах щелочного массива Вишневых гор, по данным Е. М. Еськовой, А. Г. Жабина и Г. Н. Мухитдинова (ИМГРЭ), в среднем содержится 0,15% SrO, а в миаскит-аплитах — 0,1% SrO. Наиболее обогащены стронцием эндоконтактовые фации миаскитов — биотитовые сиениты. При образовании массива происходил вынос стронция и некоторая концентрация его в контактово-метасоматических образованиях, среди которых наиболее богаты стронцием (0,05%) эгирин-авгитомикроклиновые фениты. В меньшем количестве стронций содержится

Таблица 76

Содержание стронция в различных магматических породах

Порода	Местонахождение	Число анализов	Sr, %	Исследователь
Силикатная фаза метеоритов—хондриты	—	21	0,0011	Pinson a. oth. (1953)
Ультраосновные породы				
Перидотиты	—	—	0,0003	Engelgardt (1936)
Пироксениты	США	4	0,0003	Pinson a. oth. (1953)
Пикриты	ФРГ	7	0,0239	Hahn-Weinkeimer (1959)
Основные породы				
Габбро	Различные районы	34	0,02	Noll (1934)
»	Центральная Европа	82	0,014	Hevesy, Würstlin (1934)
»	Различные районы	222	0,010	Holmes, Harwood (1932)
Диабазы	Онтарио, США	59	0,030	Fairbairn a. oth. (1953)
Базальты	Мичиган, США	17	0,033	Cornwall, Rose (1957)
»	Океания, США и др.	245	0,0465	Turekian, Kulp (1956)
Средние породы				
Диориты	Германия	41	0,026	Noll (1934)
»	Центральная Европа	35	0,017	Hevesy, Würstlin (1934)
»	Различные районы	141	0,032	Holmes, Harwood (1932)
Кислые породы				
Граниты	Германия	43	0,010	Noll (1934)
»	Центральная Европа	94	0,012	Hevesy, Würstlin (1934)
»	Швеция	17	0,020	Lundegardt (1946)
»	Различные районы	106	0,008	Holmes, Harwood (1932)
Граниты, бедные кальцием	США, Европа и др.	85	0,010	Turekian, Kulp (1956)
Граниты, богатые кальцием	США, Европа и др.	85	0,044	То же
Все граниты *	То же	170	0,0285	» »
Риолиты	» »	23	0,0235	» »
Щелочные породы				
Сиениты	Европа	42	0,070	Noll (1934)
Нефелиновые сиениты	»	22	0,140	То же
Эффузивные сиениты	»	29	0,070	» »
Эффузивные нефелиновые сиениты	»	32	0,050	» »
Лейцит-сиениты	»	17	0,120	» »
Нефелиновые сиениты:				
порфировидные и равномернозернистые	Ловозеро, СССР	4	0,240	Герасимовский, Лебедев (1958)
фойяиты, уртиты, луявриты;	» »	15	0,098	То же
эвдиалитовые луявриты и др.	» »	9	0,220	» »
Тешениты	США	9	0,025—0,150	Wilkinson (1959)

* Турекьян и Калп объединяют под термином базальты собственно базальты, диабазы, долериты, габбро, нориты, а также андезиты и анортозиты, а под термином граниты—собственно граниты, гранодиориты и другие породы гранитного состава независимо от их происхождения.

в эгирин-авгито-микроклиновых жилах (0,03%) и в фенитизированных гранитных пегматитах (0,01%).

Значительное обогащение стронцием характерно для пород массивов сложного ультраосновного щелочного состава. Так, в одном из массивов ультраосновных щелочных пород в Уганде пироксениты содержат 0,034, биотитовые пироксениты — 0,06, а биотитовые пироксениты, богатые сфеном,— 0,1% SrO (Higazy, 1954).

Еще более высокие содержания стронция характерны для ультраосновных-щелочных пород массивов Африканда, Вуориярви и Салланлатва на Кольском п-ве (Золотарев и Бурков, 1962). В нефелино-пироксеновых породах из этих массивов определено 0,139% Sr (15 проб), в пироксенитах — 0,170 (16 проб), а в оливинитах — 0,443 (11 проб).

Так как геохимия стронция во многом определяется его связью с кальцием, то изменение отношения стронция к кальцию (для удобства оно обычно приводится в виде $Sr/Ca \cdot 10^3$) в различных породах является весьма показательным. Для главных типов магматических пород вычислены следующие средние значения $Sr/Ca \cdot 10^3$: ультраосновные — 3,5, основные — 6,5, средние — 17,0, кислые — 19,0 (Герасимовский и Лебедев, 1958). Анализ этого ряда приводит к выводу о том, что в процессе эволюции магмы происходит относительное (по сравнению с содержанием кальция) обогащение образующихся пород стронцием в направлении от ранних дифференциатов магмы к более поздним.

Вопрос о различии содержаний стронция в глубинных и эффузивных разностях магматических пород еще недостаточно выяснен. Произведенная нами оценка средних содержаний стронция в глубинных и эффузивных породах показала, что намечается определенная тенденция к накоплению стронция в последних (табл. 77). Это подтверждается и тем, что

Таблица 77

Содержание SrO (%) в глубинных и эффузивных породах

Породы	n	$\bar{x}$	$s\bar{x}$
Основные:			
глубинные	50	0,0448	0,0052
гипабиссальные	162	0,0314	0,0019
эффузивные	194	0,0516	0,0024
Средние:			
глубинные	19	0,0629	0,0103
эффузивные	42	0,0972	0,0077
Кислые:			
глубинные	195	0,0332	0,0025
эффузивные	46	0,0376	0,0069

Примечание. В таблице приняты следующие обозначения: n—число анализов, $\bar{x}$ —среднее арифметическое содержание стронция, $s\bar{x}$ —среднее квадратическое отклонение x. Использованы данные о содержании стронция в породах Turekian, Kulp (1956); Nockolds, Allen (1954); Fairbairn, Rose (1953) и др.

в эффузивных разностях всех главных комплексов магматических пород наблюдается относительная концентрация стронция по сравнению с кальцием (табл. 78).

Таблица 78

Изменение отношения SrO/CaO в различных породах (Noll, 1934)

Породы	SrO/CaO··100	Породы	SrO/CaO··100
Граниты	0,23	Габбро	0,11
Гранитные эффузивы	0,60	Габброидные эффузивы	0,12
Диориты	0,22	Сиениты	0,89
Диоритовые эффузивы . . .	0,45	Сиенитовые эффузивы .	1,92

Как уже говорилось выше, в ультраосновных, основных, средних и кислых породах стронций не образует самостоятельных минералов, а благодаря изоморфизму с кальцием и калием рассеивается в породообразующих и акцессорных минералах этих элементов. По мере выделения кальция из расплава стронций накапливается в продуктах магматической дифференциации и вместе с такими летучими компонентами, как фтор, хлор, бор, и с другими редкими элементами концентрируется в постмагматических образованиях.

В щелочных породах пониженное содержание кальция и повышенное стронция, по сравнению с другими магматическими породами, является причиной образования собственных стронциевых минералов. При этом последние присутствуют преимущественно в агпаитовых разностях и связанных с ними пегматитах (лампрофиллит, беловит, нордит), тогда как в миаскитовых разностях пока известна только стронциевая разновидность апатита. Это может быть объяснено тем, что в агпаитовых породах содержится меньше кальция, чем в миаскитовых, а в сумме щелочей натрий преобладает над калием, т. е. основные элементы — концентраторы стронция в агпаитовых разностях более дефицитны по сравнению с миаскитовыми.

Помимо собственных минералов, стронций в щелочных породах изоморфно входит в состав кальциевых и калиевых минералов. В агпаитовых породах Ловозерского массива рассеяние стронция в этих минералах происходило в основном в первую, магматически-флюидную стадию минералообразования (Власов и др., 1959). В эту стадию стронций замещал калий и кальций в калиевых полевых шпатах — 0,01% — 0,08, нефелине — 0,05, эгирине — 0,05, апатите — 2,43—6,24, лопарите — 0,62—4,38, шизолите — 0,28% SrO. Во флюидно-газообразную стадию минералообразования стронций входил в состав эгирина — 0,05%, арфведсонита — 0,05, эвдиалита-эвколита — 0,13—1,42, ломоносовита — 0,5, мурманита — 1, сфена — 1,04, рамзаита — 0,05% SrO. В флюидно-гидротермальную и гидротермальную стадии минералообразования стронций накапливался в эвдиалите, ринколите, пирохлоре, флюорите, позднем апатите и др.

В минералах из ультраосновных щелочных пород массивов Вуори-Ярви, Саланлатва и Африканда стронций распределяется следующим образом (Золотарев и Бурков, 1962). Минимальное количество Sr содержится в оливине — 0,01, нефелине — 0,015 и пироксене — 0,023%, максимальное — в перовските — 0,675, апатите — 0,612 и сфене — 0,414%, тогда как пирохлор — 0,065 и шорломит — 0,066% по содержанию SrO занимают промежуточное положение. Во всех этих минералах стронций замещает кальций, исключение составляет нефелин, в котором, очевидно, происходит замещение стронцием калия. В изученных ультраосновных щелочных породах с увеличением суммы содержаний кальциевых минералов соответственно возрастает содержание

стронция, что хорошо иллюстрирует тесную геохимическую связь этих элементов. В оливинитах основная часть стронция связана с перовскитом, в пироксенитах — с перовскитом, апатитом и сфеном, в нефелино-пироксеновых породах — с апатитом и сфеном. Поскольку перовскит в этих породах является наложенным минералом, образованным до стадии нефелинизации (Бородин, 1959), то можно предположить, что наблюдающееся в них необычайно высокое, по сравнению с обычными ультрабазитами, содержание стронция объясняется его привносом в процессе образования перовскита.

Стронций в пегматитовом процессе

Геохимия стронция в пегматитовом процессе изучена слабо. Судя по имеющимся в нашем распоряжении данным, для гранитных пегматитов стронций не характерен. Несмотря на увеличение в них отношения SrO/CaO по сравнению с материнскими породами, абсолютная концентрация его уменьшается от гранитов к связанным с ними пегматитам. Так, согласно В. В. Ляховичу (ИМГРЭ), в гранитоидах Талицкого массива на Алтае содержится 0,007—0,05% SrO, тогда как в пегматитах, с ними связанных, всего лишь 0,001%. Интересно отметить, что содержание стронция уменьшается и в постмагматических образованиях, связанных с талицкими гранитами (в кварцевых жилах оно составляет только 0,005% SrO). В гранитах Новой Англии, по данным двадцати определений, содержится 0,038% SrO, а в связанных с ними пегматитах — 0,02 (Shimer, 1943).

По сравнению с гранитами в пегматитах уменьшается также и содержание стронция в отдельных минералах (табл. 79).

Таблица 79

Содержание стронция в минералах из гранитов и пегматитов Колорадо
(Брей, 1952)

Комплекс	Порода	SrO, %	
		калиевый полевой шпат	мусковит
Боулдер Крик	Гранит	0,087	0,063
	Пегматит	0,044	0,0055
Оверленд Маунтин	Гранит	0,130	0,0098
	Пегматит	0,128	0,009
Силвер Плум	Гранит	0,081	0,015
	Пегматит	0,061	0,0066

Согласно К. А. Власову и Е. И. Кутуковой (1960), в гранитных пегматитах чистой линии из района Изумрудных копей на Урале основная масса стронция рассеивается в микроклине — 0,0005—0,0025, альбите — 0,0005—0,02, мусковите — 0,0005—0,005 и апатите — 0,0025%. В десилицированных пегматитах того же района стронций в наибольшем количестве содержится в апатите — 0,005, флюорите — 0,085 и бериллийсодержащем маргарите — 0,005—0,05% SrO.

Собственные минералы стронция в гранитных пегматитах пока не обнаружены. Только на конечных стадиях пегматитового процесса иногда образуются стронциевые разновидности некоторых кальцийсодержащих минералов. Г. Д. Афанасьевым (1948) в гранитных пегматитах

Уруштенского интрузивного комплекса на Северном Кавказе обнаружены стронциевые цоизит — 2,5 и эпидот — 2,0% SrO.

Данных по содержанию стронция в пегматитах ультраосновных и основных пород очень мало. Согласно Н. Ф. Челищеву (ИМГРЭ), изучавшему некоторые пегматиты габбро-перидотитовой формации Урала, наиболее высокие количества стронция в них содержатся в эпидоте — 0,462%; в флогопите определено 0,1% стронция, а в пироксене — 0,006—0,012%. По мнению указанного исследователя, уменьшение содержания стронция в роговых обманках из габбро-пегматитов (0,028%) и горнблендит-пегматитов (0,037%) по сравнению с роговыми обманками из горнблендитовых материнских пород (0,095%) указывает на уменьшение валового содержания стронция в пегматитовом процессе.

Щелочные пегматиты по сравнению с пегматитами гранитных, основных и ультраосновных магм характеризуются более высоким содержанием стронция в соответствии с повышенным содержанием этого элемента в их материнских породах. В пегматитах агпаитовых разностей по сравнению с исходными породами происходит значительная концентрация стронция и в них присутствуют такие стронциевые и стронцийсодержащие минералы, как лампрофиллит, нордит, беловит, штаффелит, стронциевый апатит и др. Кроме того, стронций в этих пегматитах замещает кальций в эвдиалите, эвколите, ринколите, пирохлоре, ловозерите.

В пегматитах, связанных с миаскитовыми разностями, содержание стронция ниже, чем в материнских породах. Так, в нефелин-полевошпатовых пегматитах и силифицированных щелочных пегматитах, залегающих в фенитах Вишневых гор, содержится, по данным Е. М. Еськовой, А. Г. Жабина и Г. Н. Мухитдинова (ИМГРЭ), 0,05% SrO, тогда как в материнских породах содержание его достигает десятых долей процента (см. стр. 142). По сравнению с материнскими породами содержание стронция уменьшается и в других ранних жильных образованиях Вишневых гор, например в миаскит-аплитах.

В пегматитах миаскитовых щелочных пород собственные минералы стронция неизвестны. Он рассеивается в микроклине — 0,01—0,3, альбите — 0,1—0,3, нефелине — 0,01%, а также в содалите 0,01, эгирин-авгите 0,01, биотите 0,01, сфене 1,0 и пирохлоре 0,3% (Вишневые горы, данные Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ).

Приведенные выше данные о содержании стронция в различных пегматитах позволяют сделать следующие выводы. В пегматитовом процессе стронций в основном рассеивается в кальциевых минералах. Уменьшение к конечным стадиям этого процесса содержания кальция приводит к относительной концентрации стронция. По этой причине в щелочных пегматитах минералы поздних стадий содержат повышенное количество стронция, а в некоторых случаях образуются даже самостоятельные стронциевые минералы.

В пегматитах гранитных, а также, вероятно, основных и ультраосновных пород, содержащих стронций в количестве меньшем, чем щелочные породы, этот элемент, очевидно, полностью рассеивается в породообразующих кальциевых и калиевых минералах еще в самом начале пегматитового процесса.

Стронций в гидротермальном процессе

Геохимическое поведение стронция в гидротермальном процессе изучено совершенно недостаточно. Однако уже имеющиеся в настоящий момент данные позволяют сделать вывод, что в большинстве гидротер-

мальных образований стронций идет по пути рассеяния и не образует концентраций, значительно превышающих его кларк. Максимальные содержания его отмечаются в минералах наиболее низкотемпературных стадий гидротермального процесса. Геохимическое сродство с кальцием обусловливает присутствие стронция во многих кальциевых минералах гидротерм: арагоните — до 3% SrO, кальците — до 2,5, альстоните — 4,25, флюорите — до 1,0, во многих цеолитах (гейландит — до 3,0%, уэльсит — до 2,5% и др.).

Для этого же процесса характерно вхождение стронция в состав минералов бария (барит — до 7% SrO, витерит — до 5% и др.). По Гундлаху (Gundlach, 1959), в процессе образования гидротермальных барито-полиметаллических месторождений стронций даже предпочтительнее аккумулируется в барите, чем в кальците и других кальциевых минералах. Произведенные этим исследователем подсчеты показывают, что в баритовых и барито-полиметаллических месторождениях Германии обычно около 95% стронция сосредоточено в барите и только 5% рассеиваются в кальците, флюорите и других минералах кальция или же идут на образование целестина и стронцианита. Среднее содержание стронция в исследованных Гундлахом баритах (187 образцов) составило 0,39%, а в кальцитах (116 образцов) — всего 0,0084%.

В гидротермальных растворах стронций мигрирует, вероятно, в виде сложных комплексных галоидных соединений. Это косвенным образом доказывается вхождением фтора в состав редко встречающихся гидротермальных минералов стронция — ярлита, беггильдита, ферморита.

При понижении концентрации галоидов в гидротермальных растворах и при более низких температурах образуются некоторые карбонаты (стронцианит, анкилит) и фосфаты (гояцит, беггильдит, ферморит) стронция. В окислительных условиях, в поверхностных зонах литосферы, при наличии в растворах большого количества SO^{2-} может возникать даже такой низкотемпературный минерал, как целестин. Наряду со стронцианитом он часто является одним из характерных минералов низкотемпературных баритовых и баритово-полиметаллических жил, однако его содержание в них обычно незначительно. Самостоятельные гидротермальные целестиновые и стронцианитовые месторождения встречаются очень редко, причем гидротермальная природа некоторых из них не является строго доказанной. Например, долгое время считали, что известные стронцианитовые жилы окрестностей Мюнстера (ФРГ), эксплуатировавшиеся в начале XX столетия, являются гидротермальными. Однако, вероятнее всего, они образовались в результате выщелачивания стронция из богатых этим элементом верхнемеловых осадочных пород подземными водами и последующего переотложения стронцианита в жилах в процессе эпигенеза этих пород.

Несомненно к гидротермальным относится месторождение целестина, расположенное в бассейне р. Нижняя Тунгуска (Бондарь, 1959). Здесь целестиновые жилы мощностью от 0,1 до 1,5 *м* залегают в брекчированной зоне палеозойских осадочных пород. Их образование, вероятно, связано с гидротермальной стадией формирования трапповых интрузий. Целестин в жилах находится в парагенезисе с галенитом, сфалеритом, пиритом и марказитом. Геохимические условия образования этого и подобных ему месторождений не изучены.

Значительная концентрация стронция отмечается в карбонатитах, связанных с щелочными ультраосновными массивами. В некоторых из этих образований Африки содержание стронция превышает 1,0% (Higazy, 1954). По Эккерманну (Eckermann, 1952), на о-ве Альнё, Швеция, в жильных биотит-доломитовых карбонатитах — бефорситах содержа-

ние стронция достигает 0,625%, а в биотит-кальцитовых карбонатитах — альвикитах — 0,2115%. Отношение SrO/BaO в карбонатитах непостоянно. Так в карбонатитах Альнё оно изменяется от 0,01 до 0,43, а некоторые африканские карбонатиты, наоборот, обогащены стронцием. В карбонатитах стронций изоморфно замещает кальций в кальците (до 2% SrO), апатите (до 1%), меланите, пироксенах, перовските и пирохлоре. Он также входит в состав барита, причем иногда образуется барито-целестин (Маунтин Пасс, США; Olson a. oth., 1954). Характерны для карбонатитов стронцианит, анкилит, описан стронциево-бариевый пирохлор-пандаит, возникающий в результате гидратации пирохлора (Панда Хилл, Африка; Jäger a. oth., 1959).

Повышенные концентрации стронция установлены в постмагматических карбонатных породах миаскитового массива Вишневых гор (данные Е. М. Еськовой, А. Г. Жабина и Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ). При этом меланократовые кальцитово-биотитовые породы содержат до 0,3% SrO, а лейкократовые кальцитовые породы с небольшим количеством биотита даже до 1,0% SrO. Основная масса стронция в этих породах сосредоточена в кальците (до 1% SrO), апатите и пирохлоре. На заключительных стадиях формирования постмагматических карбонатных пород образуется собственный минерал стронция — стронцианит.

Таким образом, в гидротермальном процессе и при образовании карбонатитов стронций рассеивается в минералах кальция и бария, причем наибольшие содержания его в этих минералах, как и в процессе пегматитообразования, возникают на последних стадиях процесса. На этих же стадиях иногда становится возможным образование самостоятельных минералов стронция, в частности, стронцианата и целестина. В редких случаях гидротермальные рудопроявления этих двух минералов могут иметь промышленное значение. Геохимия стронция в гидротермальном процессе требует дальнейшего изучения.

Стронций в экзогенных процессах

Согласно данным Грина (Green, 1953), кларк стронция для главных типов осадочных пород равен: песчаники — 0,0026, сланцы и глины — 0,0177, карбонатные породы — 0,0495. По другим данным, кларки стронция равны: песчаники — 0,002, глины и сланцы — 0,03, карбонатные породы — 0,061 (Turekian, Wedepohl, 1961). По А. П. Виноградову (1956), кларк стронция для сланцев и глин равен 0,045.

Содержание стронция в породах одного и того же типа подвержено значительным колебаниям. В табл. 80 приведены некоторые данные, характеризующие средние содержания стронция в породах конкретных регионов, а также в некоторых рудах осадочного происхождения. Судя по этой таблице, наиболее высокое содержание стронция характерно для сульфатолитов и карбонатных пород. При этом в сульфатолитах содержание стронция более или менее постоянно и, кажется, не зависит от возраста породы и ее географического положения. В среднем в гипсах и ангидритах содержание стронция находится на уровне 0,2%. При этом в первичных гипсах всегда содержится меньше стронция, чем в первичных ангидритах, что объясняется более легким вхождением стронция в решетку ангидрита по сравнению с решеткой гипса. При дегидратации гипсов следует поэтому ожидать повышения содержания стронция в образующихся ангидритах, а при гидратации ангидритов — понижения его содержания в образующихся гипсах. На самом деле, как показали наши исследования, в реликтах первичного ангидрита, заключенных в толще верхнеолигоценовых-миоценовых гипсов Южного Таджикистана

Таблица 80

Содержание стронция в различных осадочных образованиях

Породы	Местонахождение	Число анализов	SrO, %	Исследователь
Песчаники	Волго-Уральская и Эмбенская области, северо-восточный Кавказ, СССР	153	0,062	С. М. Катченков (1959)
Алевролиты	То же	157	0,059	То же
Песчаники и алевролиты (нижний мел—турон)	Юго-западная Фергана, СССР	10	0,021	Данные В. В. Буркова, ИМГРЭ
Песчаники и алевролиты (сенон-палеоген)	То же	76	0,211	То же
Песчаники (тортон)	Закарпатье, СССР	11	0,009	» »
Глинистые сланцы	США	35	0,0245	Turekian, Kulp (1956)
Известковые глинистые сланцы	»	69	0,03	То же
Глинистые сланцы (палеозой)	Германия	36	0,02	Noll (1934)
Глины	Волго-Уральская и Эмбенская области, северо-восточный Кавказ, СССР	627	0,073	С. М. Катченков (1959)
Глины (нижний мел—турон)	Юго-западная Фергана, СССР	14	0,019	Данные В. В. Буркова, ИМГРЭ
Глины (сенон-нижн. палеоген)	То же	60	0,196	То же
Глины (эоцен-олигоцен)	» »	40	0,026	» »
Глины (тортон)	Предкарпатье, СССР	13	0,008	» »
Карбонатные породы	Разные районы мира	362	0,044	Turekian, Kulp (1956)
» »	Русская платформа, СССР	97	0,047	А. П. Виноградов и др. (1952)
» »	» » »	535	0,071	С. М. Катченков (1959)
Известняки (нижний мел—турон)	Юго-западная Фергана, СССР	28	0,026	Данные В. В. Буркова, ИМГРЭ
Известняки (эоцен-олигоцен)	То же	29	0,033	То же
Известняки (тортон)	Предкарпатье, СССР	28	0,038	» »
Карбонатные илы . .	Атлантический океан	10	0,2075	Turekian, Kulp (1956)
Глинистые илы	Тихий океан	29	0,071	Goldberg, Arrhenius (1958)
Ангидриты (цехштейн)	Ф.Р.Г.	34	0,205	Jung, Knitzschke (1960)
» »	Волго-Уральская и Эмбенская области	46	0,16	С. М. Катченков (1959)
Гипсы и ангидриты (мел)	Фергана, СССР	31	0,373	Данные В. В. Буркова, ИМГРЭ
Галолиты (цехштейн)	Германия	—	0,00002—0,2	Noll (1934)
» (пермь)	Волго-Уральская область, СССР	37	0,001	С. М. Катченков (1959)
Туфы липаритовые и андезитовые (тортон)	Закарпатье, СССР	22	0,0108	Данные В. В. Буркова, ИМГРЭ
Фосфориты	Мангышлак, СССР	22	0,42	То же
Бокситы	Разные районы мира	—	0,019	К. Краускопф (1959)
Угли (зола)	Канада	182	0,056	Hawley (1955)
Нефть (зола)	СССР	156	0,26	С. М. Катченков (1959)

(район г. Куляб), всегда содержится больше стронция, чем во вмещающих вторичных гипсах (в среднем 0,n против 0,0n%).

Среди карбонатных пород наиболее обогащены стронцием доломиты и доломитизированные известняки, что объясняется присутствием в этих породах сингенетического целестина. В некоторых случаях содержание стронция в этих породах достигает нескольких процентов. С. М. Катченков (1959) отмечает, что в глинистых карбонатных породах обычно содержится больше стронция, чем в «чистых» карбонатах. А. П. Виноградов и др. (1952) показали, что в ходе эволюции Земли происходило закономерное увеличение содержания SrO и отношения SrO/CaO в карбонатных осадках. Ими установлено, что третичные карбонатные породы Русской платформы содержат в 50 раз больше стронция, чем протерозойские (0,15 против 0,0033% SrO). Аналогичные данные, как указывает А. П. Виноградов, получены и по Северо-Американской платформе.

Обращают на себя внимание значительные концентрации стронция в некоторых современных морских осадках. Например, Турекьян и Калп (Turekian, Kulp, 1956), изучавшие образцы глубоководных известковых илов из экваториальной части Атлантического океана, обнаружили в них удивительно высокое содержание стронция — 0,2075% SrO. Эти же исследователи еще раньше обращали внимание на обогащенность стронцием глубоководных глобигериновых илов третичного возраста (Kulp, Turekian, Boyd, 1952).

Судя по табл. 80, содержание стронция в песчаниках и глинах колеблется в широких пределах. Часто в отдельных регионах оно значительно превышает кларковые значения, приводимые Грином, Турекьяном, Ведеполем и другими авторами. Установлено, что в морских глинах обычно содержится больше стронция, чем в континентальных пресноводных (Keith, Degens, 1959). Производившиеся нами исследования верхнемеловых и палеогеновых отложений в юго-западной Фергане показали, что не только в глинах, но и в других типах пород среднее содержание стронция возрастает от разностей континентального облика к разностям морского и лагунного фациального облика (табл. 81).

Таблица 81

Содержание стронция в верхнемеловых и палеогеновых отложениях юго-западной Ферганы

Фации	Глины		Песчаники		Известняки	
	SrO, %	число анализов	SrO, %	число анализов	SrO, %	число анализов
Континентальные	0,019	14	0,021	10	0,026	18
Морские . . .	0,026	40	0,029	10	0,033	19
Лагунные . . .	0,196	60	0,211	76	—	—

В галолитах среднее содержание стронция обычно колеблется в пределах 0,0000n—0,00n%, более высокие содержания, видимо, следует отнести за счет привноса стронция в галогенные толщи и образования целестина в процессе эпигенеза. Данные о содержании стронция в эффузивно-осадочных породах практически отсутствуют. Поэтому в табл. 80 приведены лишь наши данные о содержании этого элемента в миоценовых туфах Закарпатья, судя по которым среднее со-

держание стронция в туфах примерно соответствует его кларку для песчаных пород. Фосфориты концентрируют стронций в значительном количестве, что объясняется как изоморфным замещением стронцием кальция в фосфатных минералах, так, возможно, и образованием гипергенных фосфатов стронция. Содержание стронция в бокситах, золах углей и нефтей (см. табл. 80) значительно ниже его кларка для литосферы. Сведения о содержании стронция в осадочных рудах железа и марганца отсутствуют, возможно, он в них находится в количестве ниже предела чувствительности применяемых аналитических методов.

Таким образом, среди главных типов осадочных пород наиболее обогащены стронцием сульфатолиты и карбонатные породы, в меньшей степени — глины, в еще меньшей — песчаники и туфы. Наиболее низким содержанием стронция характеризуются галолиты.

Процесс накопления стронция в осадочных породах может быть подразделен на четыре этапа: подготовительный, седиментационный, диагенетический и эпигенетический.

Подготовительный этап характеризуется выщелачиванием стронция из магматических и осадочных пород, его переносом поверхностными водами и накоплением в конечных водоемах стока — морских и озерных бассейнах. По данным многих исследователей, речные воды, как правило, отличаются очень низким содержанием стронция (0,00000n — 0,0000n%), весьма далеким от насыщения. Формы миграции стронция в поверхностных водах определяются особенностями иона Sr^{2+} (низкий потенциал ионизации, относительно высокая энергия гидратации), от которых зависит способность элемента к образованию устойчивых истинных растворов. Кроме этих кристаллохимических факторов, на формы миграции стронция влияют такие внешние факторы, как характер климата, орогидрография областей сноса и др. По М. А. Глаголевой (1958), в водах равнинных рек (Днепр, Дон) медь, кальций, барий и стронций мигрируют преимущественно в форме истинных растворов. В общем количестве мигрирующего стронция доля этих растворов составляет 87,5—98,3%, а доля взвесей всего 1,7—12,5%. В реках гористых районов (Рион, Чорох и др.) доля взвесей увеличивается иногда до 50%. Роль взвесей в миграции, по-видимому, еще более возрастает в районах с сухим жарким климатом при преобладании физического выветривания на водосборных площадях над химическим выветриванием.

В пресноводных озерах, судя по отдельным немногочисленным данным, содержится от 0,000n до 0,00n% SrO. Значительная концентрация стронция характерна для вод хлор-кальциевых озер. По Е. В. Посохову (1955), в водах соляных озер Казахстана содержится до 0,07% SrO. В морских водах содержится 0,0007—0,0014% SrO. Коэффициент концентрации стронция в морских водах по сравнению с речными равен 7,2 (Green, 1953). В морских водах по сравнению с речными значительно увеличивается и отношение SrO/CaO, что свидетельствует как об абсолютном, так и об относительном (в сравнении с кальцием) накоплении стронция в водах морей и океанов.

Воды открытого моря, в которых стронций накапливался в продолжение длительных периодов геологической истории, являются основным источником, из которого стронций поступает в осадки седиментационных бассейнов в результате хемогенного осаждения в виде сульфата, биогенных и сорбционных процессов. Эти процессы, составляющие сущность второго, седиментационного этапа в накоплении стронция в осадках, являются причиной возникновения рассеянных, кларковых содержаний этого элемента в известняках, песчаниках, глинах и других породах.

Несмотря на то, что содержание стронция в морских водах очень вы-

соко по сравнению с речными, стронций в водах морей находится все же в количестве, далеком от насыщения и непосредственное химическое осаждение этого элемента осуществляется лишь в специфических условиях — в эвапоритовых бассейнах аридных климатических зон. Главные особенности этого процесса стали понятными после изучения условий образования целестина в сульфатно-карбонатных пермских толщах на востоке Русской платформы (Миропольский, 1926; Виноградов, Боровик-Романова, 1945; Страхов, Борнеман-Старынкевич, 1946). Было установлено, что при наступающем за счет выпаривания воды осолонении морского бассейна одновременно с ростом содержания основных солей в рассолах постепенно повышается концентрация фтора, бора, брома, стронция, которые в конце концов достигают точки насыщения и осаждаются.

Максимум осаждения стронция в виде целестина приурочен к моменту насыщения рассола гипсом (в конце карбонатной и в самом начале сульфатной стадий галогенеза). Плотность рассола в это время составляет в среднем 1,122, а соленость — 8—15% NaCl. Осаждающийся целестин образует включения в доломитах и доломитовых известняках. При дальнейшем осолонении бассейна, на сульфатной стадии седиментации, осаждение целестина одновременно с гипсом или ангидритом некоторое время еще продолжается, но в количественном отношении оно явно идет на убыль. Весьма вероятно, что значительная часть стронция, в том случае если сульфатные осадки представлены ангидритом, изоморфно входит в состав ангидрита, а собственные минералы стронция при этом уже не образуются. В кристаллизующиеся на следующей, хлоридной стадии седиментации галит, полигалит, кизерит и другие минералы стронций входит в очень незначительном количестве. Причиной этого, вероятно, является истощение запасов стронция в водах эвапоритового бассейна, а также то, что при высокой концентрации хлориона стронций остается в растворе из-за исключительно хорошей растворимости стронциевого хлорида.

Современным аналогом стронциеродных эвапоритовых бассейнов геологического прошлого является залив Кара-Богаз-Гол. В этом заливе, соединенном с Каспием лишь узким проливом, через который происходит его питание морской водой, образуются карбонатно-сульфатные и солевые осадки, обогащенные стронцием. По нашим данным, содержание SrO в этих осадках колеблется от 0,2 до 0,8% (двадцать проб). Наиболее низкие содержания (0,2—0,3%) характерны для карбонатно-гипсовых илов части залива, расположенной недалеко от Карабогазского пролива; это может быть объяснено распределяющим действием поступающих в залив менее соленых каспийских вод. В осадках центральной части залива, содержащих значительное количество глауберита, мирабилита, натрийсингезита и других солей, содержание стронция также невелико (0,3%). Максимальное содержание стронция (0,5—0,8%) характерно для карбонатно-гипсовых илов промежуточной зоны.

Таким образом, в ряде аридных эвапоритовых водоемов стронций в результате химического осаждения концентрируется в известняковых, доломитовых, гипсовых и ангидритовых осадках, образующихся на начальных стадиях галогенеза. Производившееся нами изучение месторождений стронция в Фергане (Средняя Азия) показало, что в терригенных красноцветных и пестроцветных породах, подстилающих толщи гипсов, также происходит накопление хемогенного целестина, более того, масштабы стронциевой минерализации в этих породах намного превышают масштабы минерализации в доломитах сульфатно-карбонатных толщ (Бурков, Подпорина, 1962).

В гумидных климатических зонах стронций концентрируется преимущественно в результате биогенных процессов.

Установлено, что стронций накапливается в тканях многих морских и речных беспозвоночных. Он усваивается также различными водорослями. В бурых водорослях, отобранных у берегов Шотландии, содержится до 0,4% SrO, т. е. во много раз больше, чем в морской воде (Black, Mitchell, 1952).

В виде изоморфной примеси (до 1—2%) стронций входит в состав известковой части скелетов многих современных и ископаемых морских организмов — радиолярий, кораллов, моллюсков, мшанок и т. д. (Kulp a. oth., 1952; Turekian, Kulp, 1956). Известны радиолярии, строящие свой скелет из сульфата стронция. Особенно высокое содержание стронция, как и следовало ожидать, наблюдается в арагонитсодержащих скелетах. Рост числа видов таких организмов в мезозое и кайнозое, доказываемый работами многих исследователей, обусловил широкое развитие в эти периоды биохимических процессов концентрации стронция в осадках.

Содержание стронция в раковинах и тканях беспозвоночных прямо зависит от его концентрации в водах, где обитают эти организмы. Поскольку озерные и речные воды отличаются низким значением отношения SrO/CaO, то это отношение мало́ и в раковинах пресноводных организмов. В морских организмах, в связи с ростом отношения SrO/CaO в морских водах, это отношение также возрастает.

Значение сорбции для концентрации стронция в осадочных породах выяснено недостаточно полно. В состав глинистых минералов стронций, очевидно, не входит в виде изоморфной примеси, в отличие от силикатов и алюмосиликатов магмы, где он часто замещает кальций и калий. Известно, что глинистые минералы имеют сложные многослойные структуры, подчиняющиеся закону плотнейшей упаковки атомов внутри пакетов. Ввиду этого крупные ионы Sr^{2+}, по-видимому, не могут входить в эти структуры, не нарушая их целостности, в отличие от меньших по размерам ионов Mg^{2+}, Li^{1+} и некоторых других элементов.

Кларковые концентрации стронция в глинах, возможно, в большой степени зависят от сорбции ионов Sr^{2+} отрицательно заряженными гелевидными частицами глинистых минералов. Если при равенстве заряда и при прочих равных условиях способность ионов быть адсорбированными увеличивается с уменьшением энергии их гидратации, то для стронция и его обычных спутников — кальция и бария характерен ряд Ca<Sr<Ba (при энергии гидратации 375, 338 и 312 *ккал*).

В то же время исследование пелагических глинистых осадков Тихого океана показало, что в сорбированном состоянии в глине содержится всего лишь до 13% от общего количества стронция, а остальной стронций рассеивается в таких минералах, как апатит, филлиппсит, кальцит и др. (Goldberg, Arrhenius, 1958).

Судя по имеющимся данным, из глинистых минералов наибольшей поглотительной способностью отличается монтмориллонит. По данным Мак-Лаглина (McLaughlin, 1959), содержание стронция выше в каолинитовых глинах, чем в диккитовых, тогда как в галлуазитовых глинах стронций почти совсем не концентрируется.

Положительно заряженными гелями гидроокислов железа и алюминия стронций, очевидно, не сорбируется. Концентрацию стронция в некоторых бокситах (см. данные Бардошши в табл. 80), вероятно, следует объяснять не сорбцией, а образованием алюмофосфатов стронция типа гояцита, тихвинита и др. Это подтверждается находкой в недавнее время в бокситовых рудах Каменского района на Урале сванбергита

(Луканина, 1959), а в бокситах Соколовского месторождения, также на Урале,— тихвинита и соколовита (Гладковский, Шарова, 1960).

Значительные скопления минералов стронция в осадочных породах (конкреции, конкреционные прослои и т. д.) образуются в стадию диагенеза и эпигенеза. К сожалению, физико-химические особенности диагенетического перераспределения стронция в осадках изучены недостаточно полно, поэтому сейчас они могут быть рассмотрены лишь в общих чертах.

Ранее говорилось, что в осадках аридных водоемов стронций концентрируется при химическом осаждении целестина, который более или менее равномерно рассеивается в осадке, но не образует рудных концентраций. В осадках гумидного типа стронций концентрируется в результате биогенных процессов. Поскольку первичные формы нахождения стронция в аридных и гумидных осадках различны, то и процессы диагенетического перераспределения стронция в этих осадках будут различаться.

В осадках аридных водоемов зерна аутигенного целестина или сохраняются в исходном состоянии или, благодаря неоднородности физико-химических условий в осадке, частично переходят в раствор, после чего стронций снова выпадает в осадок в более благоприятных условиях. Большое значение, очевидно, имеет «стягивание» зерен целестина под действием кристаллизационных сил в отдельные точки осадка (образование зародышей будущих конкреций), растворение мелких зерен и рост более крупных и т. д. Меньшие масштабы процессов редукции сульфатов в аридных осадках по сравнению с гумидными способствуют сохранению и накоплению целестина в породах аридного облика.

При диагенезе осадков водоемов гумидного типа стронций, содержащийся в живых тканях организмов, переходит в иловые растворы при разложении органики. Стронций, входящий в состав арагонита и кальцита, также частично переходит в иловые воды при растворении этих минералов и при трансформации арагонита в кальцит, происходящей в осадке. Таким образом, в иловых водах происходит накопление значительных количеств стронция. При десульфатизации иловых вод гумидных бассейнов образование целестина должно затрудняться, в этих условиях стронций в значительной степени должен диффундировать в наддонную воду, менее насыщенную этим элементом. Этим, очевидно, и объясняется то, что в гумидных отложениях целестин значительно менее распространен, чем в аридных.

Однако в некоторых случаях процессы диагенетического перераспределения стронция в отложениях явно гумидного облика все же приводят к образованию значительных скоплений целестина (Бурков, 1961). Учитывая дефицит SO_4^{2-} в гумидных отложениях, можно предположить, что в таких случаях стронций с самого начала накапливался в осадках уже в сульфатной форме, подобно тому как это имеет место в раковинах *Acantharia*, имеющих целестиновый состав.

Эпигенетические концентрации минералов стронция образуются уже после литификации осадка, в результате выщелачивания стронция из первоначально обогащенных им пород подземными водами, его последующего переноса и осаждения из минерализованных вод или в пределах материнского горизонта, или в перекрывающих и подстилающих толщах. Сведения о содержании стронция в подземных водах имеются во многих работах. Наибольшее количество стронция отмечено в хлоридно-натриевых и хлоридно-натриево-кальциевых водах нефтеносных районов — в среднем 0,00n% (Виноградов, 1948 и др.). Иногда в этих водах содержание стронция возрастает до 0,n% (Второе Баку), что

объясняется высокой растворимостью стронциевого хлорида. В водах гидрокарбонатного состава содержание стронция обычно не превышает $0{,}0n$ %.

Количество стронция в водах зависит от содержания в них сульфатионов, осаждающих стронций в виде целестина, от химического типа воды и от степени ее минерализации. Содержание стронция увеличивается с возрастанием общей минерализации вод и с уменьшением в них содержания сульфатиона (Варов, Ромм, 1942).

Из минерализованных подземных вод стронций выделяется в результате изменения их гидрохимического режима. Так, рост сульфатизации вод при их прохождении через гипсоносные породы приводит к образованию труднорастворимого целестина. Стронций выпадает в осадок также при смешении стронцийсодержащих вод с водами иного состава. Например, на месторождении Лаутенталь при смешении хлоридных вод соляного источника с хлоридно-сульфатными рудничными водами наблюдалось образование сульфатов бария и стронция (Бетехтин, 1953).

Часто образование эпигенетических залежей целестина происходит в результате метасоматических реакций минерализованных подземных вод с карбонатными или сульфатными породами (Каржаув, 1955).

В процессе вторичных изменений осадочных пород и руд образуются редкие стронциевые минералы, относящиеся в основном к фосфатам и ванадатам: сантафеит, дельриоит, гояцит и др. Из них сантафеит и дельриоит появляются при изменении урано-ванадиевых руд, тихвинит — при гипергенных процессах в бокситах, гояцит — в коре выветривания.

В зоне выветривания, циркуляции подземных вод, а также в гипогенной гидротермальной обстановке имеет большое значение концентрация стронция в минералах алунитового структурного типа (Frondel, 1958). Помимо собственных стронциевых минералов, относящихся к этому типу (гояцит, сванбергит), стронций концентрируется в крандаллите (до 0,1—3,0% SrO) — в остаточных месторождениях, образующихся при выветривании морских фосфоритов, в гинсдалите, ярозите, алуните, натроалуните.

Особенности геохимии стронция в почвах разобраны в работе А. П. Виноградова (1950), по данным которого стронций в почвах не концентрируется по сравнению с кларком для литосферы, за исключением тундровых почв, развитых на нефелино-сиенитовых массивах (табл. 82). Во всех почвах Ba>Sr, что объясняется меньшей растворимостью соединений бария.

Таблица 82

Содержание Sr, Ba и Ca (%) в разных почвах СССР
(Виноградов, 1950)

Почвы	Ca	Sr	Ba	Ca/Sr	Ba/Sr
Тундровые	1,0	0,13	0,10	16	1,5
Подзолистые	0,47	0,009	0,06	70	8,8
Лесные серые	0,62	0,02	0,04	60	2,5
Каштановые	3,61	0,03	0,03	100	1,6
Сероземы					
Черноземы	4,36	0,04	0,04	140	2,2
Красноземы	0,20	0,003	0,01	80	6,0

Стронций в метаморфических процессах

Данные о содержании стронция в метаморфических породах сведены в табл. 83, анализ которой показывает, что сейчас еще нет возможности наметить какие-либо закономерности в распределении стронция среди различных типов этих пород. Еще меньше сведений о поведении стронция в процессе метаморфизма. Очевидно, при региональном метаморфизме осадочных пород в условиях высоких температур и давлений и при недостатке свободного кислорода наиболее распространенные в этих

Таблица 83

Содержание стронция в метаморфических породах

Породы	Местонахождение	Число анализов	SrO, %	Исследователь
Ортометаморфические				
Ортоамфиболиты	США	7	0,0326	Turekian, Kulp (1956)
Амфиболиты	»	8	0,0478	То же
»	Финляндия	25*	0,015	Сахама (1952)
Гранулиты	»	16*	0,016	То же
Гранитогнейсы	»	42*	0,02	» »
»	Швеция	7	0,01	Lundegärdth (1946)
Серпентиниты	ФРГ	37	0,0038	Hahn-Weinkeimer (1952)
Эклогиты	»	20	0,0239	То же
Зеленокаменные породы	Финляндия	23*	0,014	Сахама (1954)
Параметаморфические				
Параамфиболиты	США	8	0,0144	Turekian, Kulp (1956)
Кристаллические сланцы	»	24	0,0242	То же
Сланцы	»	57	0,071	Shaw (1954)
» и филлиты	Германия	300	0,002	Hevesy, Würstlin (1934)
Слюдяные сланцы	ФРГ	7	0,0285	Eugster (1960)
Графитовые »	»	3	0,0615	То же
Угленосные »	»	8	0,0127	» »
Лептитовые »	Финляндия	24*	0,005	Сахама (1952)
Сланцы, богатые алюминием	»	10*	0,01	То же
Филлиты	ФРГ	7	0,0291	Eugster (1960)
Глинистые сланцы	»	36	0,02	Noll (1934)
» »	США	33	0,015	Weber (1960)
Кварциты	ФРГ, ГДР	16	0,0134	Prashnowsky (1957)
»	Финляндия	46*	0,003	Сахама (1952)

* Число проб в средних смесях.

породах стронциевые минералы — целестин и стронцианит — становятся неустойчивыми ввиду выщелачивания из карбонатов CO_2 и восстановления SO_4^{2-} до S_2^{2-}. Аналогичным образом неустойчивы в этой обстановке гипергенные бораты и фосфаты стронция (гояцит, сванбергит, витчит и др.). Следовательно, при метаморфизме осадочных пород стронций должен переходить в растворы и мигрировать в них. Возможно поэтому не известно ни одного стронциевого месторождения, связанного с метаморфическими породами и обладающего признаками, указывающими на его первично-осадочное происхождение. Вместо таких месторождений

в метаморфических породах иногда встречаются выделения целестина по трещинам, и в очень редких случаях — мелкомасштабные эпигенетические рудопроявления этого минерала (Канада).

* *
*

Таким образом, в большинстве магматических пород стронций не образует самостоятельных минералов и их месторождений, а рассеивается в породообразующих минералах кальция и калия благодаря изоморфизму с этими элементами. По пути рассеивания стронций идет также и в

Формационно-генетическая классификация

Типы месторождений			Климат	Тектоническое положение	Фациальные условия рудообразования
стадия рудообразования	главный тип рудообразующего процесса	стронциеносные формации			
Седиментационно-диагенетическая	Хемогенный (источник стронция—воды гидросферы)	Сульфатно-карбонатная	Аридный	Синеклизы древних и эпипалеозойских платформ; краевые прогибы; реже—геосинклинали на конечных стадиях развития	Эвапоритовые бассейны различного облика (лагуны, эпиконтинентальные моря и их заливы) с повышенной соленостью вод
		Красноцветная гипсоносно-мергелистая		Синеклизы древних и эпипалеозойских платформ	Аллювиальные равнины с озерными и реликтовыми лагунными эвапоритовыми бассейнами
		Пестроцветная сульфатно-терригенная		Синеклизы в активизированных зонах эпипалеозойских платформ	Внутриконтинентальные эвапоритовые бассейны в областях с сильно расчлененным рельефом
	Вулканогенно-хемогенный (источник стронция—вулканогенные растворы)	Континентальная эффузивно-осадочная		Внутренние впадины геосинклиналей на конечных стадиях развития	Континентальные озерные бассейны в областях действующего вулканизма
	Биохемогенный	Карбонатно-глауконитовая	Гумидный	Платформенные синеклизы и впадины	Мелководные нормально-соленые эпиконтинентальные моря
Вторичная (эпигенетическая)	Кристаллизация из стронцийсодержащих растворов в жилах, жеодах и т. д. (тела выполнения)	Четкая генетическая связь с определенными формациями отсутствует	Различные климатические условия	Преимущественно складчатые зоны, внутри них—сводовые части антиклинальных структур	Генетическая связь с определенными фациями отсутствует
	Метасоматическое замещение целестином сульфатных и карбонатных пород (тела замещения)				

пегматитах, связанных с кислыми, основными и ультраосновными породами. Исключение составляют щелочные породы и их пегматиты, в которых, обычно на последних стадиях минерализации, образуются самостоятельные стронциевые минералы (лампрофиллит, беловит, нордит, стронцийапатит). Однако содержание этих минералов в породах, как правило, очень невелико, и поэтому промышленного значения они не имеют. Несмотря на то, что магматогенные месторождения стронция отсутствуют, принципиально возможно попутное получение его в процессе эксплуатации других магматогенных месторождений. В частности,

Таблица 84

стронциевых месторождений

Парагенез вмещающих стронциеносных пород	Характер оруденения	Сопутствующие минералы и руды	Масштабы оруденения	Примеры месторождений
Доломитовые известняки, доломиты, гипсы и ангидриты	Вкрапленность целестина в породах, реже—конкреции и жеоды целестина	Гипс, флюорит, галит	Оруденение прослеживается на больших территориях, но нигде не достигает промышленных масштабов	Рудопроявления в пермских породах Русской платформы
Красноцветные мергели с конкрециями и линзами гипса	Конкреции и конкреционные прослои целестина	Гипс, флюорит, барит, медистые соединения	Имеются промышленные месторождения	Иейт, Англия (триас); Вихтово, СССР (пермь), р. Вилюй, СССР (ордовик)
Пестроцветные глины, алевролиты и песчаники с прослоями гипсов и доломитов	Серии стратифицированных конкреций скрытокристаллического целестина (в терригенных породах), вкрапленность целестина (в доломитах и гипсах)	Гипс, барит	Крупные промышленные месторождения	Фергана (верхний мел, палеоген)
Туфы, туфогенные песчаники и глины с прослоями эффузивов	Серии прослоев и конкреции целестина и стронцианита	Бораты, окислы железа и марганца, халцедон	Встречаются редко; очень крупные промышленные месторождения	Калифорния, США (миоцен)
Известняки (часто зоогенные), мергели, известковистые песчаники	Конкреции целестина, его зоо- и фитоморфозы	Барит, глауконит, фосфориты, лимонит	Мелкомасштабные месторождения (только в мезозойских формациях)	Мангышлак, СССР (верхний мел)
Известняки, доломиты, мергели	Жеоды целестина	Гипс, кальцит, халцедон	Непромышленные рудопроявления	Рудопроявления в валанжинских известняках на Северном Кавказе
Глины	Жилы параллельно-шестоватого целестина	Кальцит	Мелкомасштабные непромышленные месторождения	Горы Кок-Тау, Туркменская ССР (олигоцен)
Известняки, доломиты, мергели	Жилы целестина и стронцианита	Кальцит, барит	Относительно крупные месторождения	Вестфалия, ФРГ (верхний мел)
Гипсы, ангидриты с прослоями глин и песчаников	Целестиновые линзы и линзообразные залежи неправильных очертаний	Кальцит, гипс, барит, самородная сера	Крупные месторождения	Средняя Азия, СССР (неоген)
Известняки, доломиты, мергели	Тела неправильных очертаний, сложенные целестином и приуроченные к зонам дробления и т. д.			Средняя Азия, СССР (неоген)

с этой точки зрения представляют интерес магматогенные апатитовые и лопаритовые руды, отличающиеся относительно высоким (1—2%) содержанием окиси стронция. При переработке этих руд возможно извлечение стронция из хлоридных плавов попутно с основными компонентами — ниобием, танталом и титаном.

Карбонатиты, баритовые и баритово-полиметаллические гидротермальные месторождения, в которых стронций в виде примеси находится в карбонатах, барите и других минералах, также не могут считаться первостепенными объектами для получения стронция. Несмотря на то, что суммарные запасы стронция в этих месторождениях могут быть большими, трудность технологии извлечения стронция (отделение его от бария и кальция, являющихся вредными примесями в применяемых в промышленности стронциевых соединениях) заставляет считать этот источник стронция малоперспективным. С экономической точки зрения заслуживают внимания низкотемпературные гидротермальные целестиновые и стронцианитовые месторождения, однако они встречаются относительно редко, и известные месторождения этого типа по запасам руд значительно уступают осадочным месторождениям, которые сейчас являются главным сырьевым источником стронция как в СССР, так и в зарубежных странах.

Эти месторождения по времени образования на различных стадиях формирования осадочных пород могут быть подразделены на две большие группы: седиментационно-диагенетические и эпигенетические (переотложенные). В основу более дробной классификации месторождений первой группы, по нашему мнению, должны лечь их связи со строго определенными формациями осадочных пород, поскольку именно эти связи определяют все основные признаки месторождений того или иного типа — характер минерализации, условия залегания рудных тел, масштаб месторождений и т. д. (Бурков, Подпорина, 1962). К таким стронциеносным формациям нами отнесены сульфатно-карбонатная, красноцветная гипсоносно-мергелистая, пестроцветная сульфатно-терригенная, континентальная эффузивно-осадочная и карбонатно-глауконитовая. При классификации эпигенетических месторождений, для которых тесная связь с определенными формациями не характерна, за основу следует брать морфологию рудных тел и характер вмещающих пород, учитывая при этом особенности механизма рудообразующего процесса (табл. 84).

Одной из характернейших геохимических особенностей стронция является различный характер распределения его кларковых и рудных концентраций по главным типам осадочных пород (Бурков, Подпорина, 1962). В гипсах, ангидритах и карбонатных породах, характеризующихся наиболее высоким кларком стронция, крупные седиментационно-диагенетические месторождения этого элемента, как правило, отсутствуют. Главной формой стронциевой минерализации в этих породах является вкрапленность зерен аутигенного целестина, прослеживающаяся иногда на громадных территориях, но практически никогда не имеющая промышленного значения. Наиболее крупные седиментационно-диагенетические залежи стронциевых руд локализуются не в карбонатных и сульфатных, а в терригенных породах определенных стронциеносных формаций (туфы континентальной эффузивно-осадочной формации в Калифорнии, глины и мергели красноцветной гипсоносно-мергелистой формации в Англии, алевролиты, глины и песчаники пестроцветной сульфатно-терригенной формации в Фергане и др.).

Противоречие между распределением кларковых и седиментационно-диагенетических рудных концентраций стронция может быть объяснено

следующим образом. Если в водах седиментационного бассейна будут достигнуты условия, при которых стронций сможет выпасть в осадок, то в терригенных осадках меньшее количество стронция будет рассеиваться в карбонатных минералах и большее — концентрироваться в виде самостоятельных минералов, чем в известняках, доломитах или гипсах, в которых при избытке кальция изоморфный с ним стронций более или менее равномерно рассеивается и не образует локальных скоплений. В отличие от седиментационно-диагенетических руд эпигенетические руды стронция, наоборот, тяготеют к карбонатным и сульфатным породам, т. е. к породам с наиболее высоким кларком этого элемента.

Реальность этих закономерностей подтверждается также опытом изучения конкретных месторождений стронция. Например, в Фергане изучавшаяся нами пестроцветная свита верхнего мела сложена глинами, алевролитами и песчаниками с подчиненными прослоями карбонатных пород, а залегающая выше свита гознау — гипсами. Наибольшее количество конкреций целестина, имеющих седиментационно-диагенетическое происхождение, сосредоточено в глинах и алевролитах, тогда как в карбонатных породах и в гипсах седиментационно-диагенетической может считаться лишь вкрапленность зерен целестина, а имеющиеся в этих породах целестиновые жеоды образовались в период эпигенеза. По своей роли в общем балансе целестина в пестроцветной свите эти жеоды значительно уступают седиментационно-диагенетическим конкреционным рудам в терригенных породах.

Среди осадочных седиментационно-диагенетических месторождений наибольшее практическое значение имеют месторождения, локализующиеся в пестроцветной сульфатно-терригенной и континентальной эффузивно-осадочной формациях. Наиболее крупные эпигенетические месторождения стронция представлены жильными и метасоматическими залежами в карбонатных и сульфатных породах.

СКАНДИЙ

Скандий относится к элементам, известным относительно недавно. Его химические свойства и местоположение в периодической системе элементов были предсказаны Д. И. Менделеевым в 1869 г., который назвал тогда еще не открытый элемент с атомным номером 21 экабором. Открыт он был Нильсоном в 1879 г. и назван по Скандинавии скандием.

В периодической системе элементов скандий находится в первой подгруппе третьей группы и относится к четвертому большому периоду.

Порядковый номер скандия 21, атомный вес 44,96. Помимо скандия, возглавляющего подгруппу, в нее входят иттрий, лантан, актиний. Кроме того, к ней примыкают лантаноиды и актиноиды. Наиболее близкими химическими и физическими свойствами из перечисленных элементов обладают Sc, Y, La и лантаноиды (см. табл. 91).

В природе известен один стабильный изотоп скандия с массовым числом 44,97 (Sc^{45}). Искусственно получены также радиоактивные изотопы (всего 12). Бóльшая часть этих изотопов имеет небольшой период полураспада и является β^+- или β^--излучателями. Наиболее долгоживущий радиоактивный изотоп Sc^{46} имеет период полураспада 85 дней. Структура атома скандия: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^1(4s)^2$. Основные размеры атома и иона скандия приведены в табл. 85.

Таблица 85

Размеры атома и иона скандия*

Заряд	Радиус, Å	Координационное число	Объем, Å
0	1,59	8	16,8
0	1,64	12	18,5
3^+	0,81	6	2,23

* По Паулингу (Pauling, 1927). Согласно Г. Б. Бокию (1954), ионный радиус Sc^{3+}=0,83 Å.

Скандий является одним из так называемых переходных элементов, у которых достраивается не внешний, а внутренний (3) уровень. В этом отношении ему подобен иттрий, у которого достраивается энергетический уровень (4). После отрыва валентных электронов атом скандия имеет внешнюю электронную оболочку типа благородных газов. Отношение ионного радиуса скандия к радиусу кислорода равно 0,58.

Металлический скандий обладает серебристым блеском, мягкий, тускнеет на воздухе; его плотность 3,0 *г/л*, температура плавления 1400°, температура кипения 2500° (Кэй, Лэби, 1962). Характеризуется слабыми парамагнитными свойствами.

Как было установлено В. И. Спицыным, Л. Н. Комиссаровой и А. А. Меньковым (1961), скандий кристаллизуется только в гексагональной решетке ($a=3{,}302\pm0{,}005$ *kx*; $c=5{,}255\pm0{,}005$; $c/a=1{,}591$; $z=2$).

Е. М. Савицким и др. (1962) были получены из дистиллированного металлического скандия (99,3—99,5% чистоты) монокристаллы размером до 12×10 *мм*.

Скандий обладает довольно хорошо выраженными металлическими свойствами и характеризуется весьма высокой химической активностью. Он растворяется в разбавленных минеральных кислотах, медленно разлагает горячую воду с выделением водорода, взаимодействует с многими типичными металлоидами. Известны, например, такие металлические соединения скандия: ScB_2, ScB_6, Sc_2C, Sc_4C_3, ScS, ScGe, $ScIr_2$, $ScOs_2$, ScRh, $ScRu_2$, Sc_2S_3, Sc_2Se_3, $ScSi_2$, ScN.

Соединения фосфора, содержащие скандий, как правило, отличаются высокой устойчивостью и слабой растворимостью не только в воде, но и в минеральных кислотах. В природных образованиях скандий содержится во многих фосфатах, образует собственный фосфатный минерал стерреттит $Sc(PO_4)\cdot2H_2O$, а также накапливается в фосфатных костных остатках.

Во всех природных соединениях скандий так же, как и его аналоги (алюминий, иттрий, лантан), проявляет положительную валентность, равную трем, поэтому в окислительно-восстановительных процессах он участия не принимает.

Скандий легко образует комплексные соединения (сульфаты, фториды, аммиакаты, карбонаты и др.). Комплексообразующее свойство скандия проявляется сильнее, чем у редкоземельных элементов. В этом отношении он похож на цирконий, гафний и торий.

Миграция скандия как в эндогенных, так и в экзогенных условиях может осуществляться в виде комплексных соединений. В эндогенных процессах наибольшее значение, вероятно, имеют галлоидные соединения, в особенности комплексные фториды типа $MScF_4$, M_2ScF_5 или M_3ScF_6, а в экзогенных процессах важная роль принадлежит комплексным сульфатам скандия, а также бикарбонатам. Двойные сульфаты скандия и аммония или скандия и натрия, например $(NH_4)_3Sc(SO_4)_3$ или $Na_3Sc(SO_4)_3\cdot5H_2O$, хорошо растворимы в воде (Комиссарова, 1958). Щелочно-карбонатные комплексы скандия также растворимы в воде. Аквaформы комплексов всегда более растворимы, чем безводные формы. Особо следует отметить, что Sc^{3+} наряду с UO_2^{2+}, Zr^{4+} и Th^{4+} способен образовывать непрерывные ряды многоядерных комплексных соединений типа $\{M[(OH)_p\,M]_x\}^{[(n-p)x+n]+}$, где p — число групп OH, n — заряд иона металла M^{+n}, x — степень полимеризации (Ганеев, 1962).

Некоторая часть скандия в экзогенных условиях, вероятно, мигрирует в сорбированном состоянии. Установлено, что коллоидные гидроокислы железа могут сорбировать скандий. В сорбированном состоянии скандий, по-видимому, переносится и при образовании бокситов. Некоторые глинистые минералы также могут сорбировать скандий. Максимовичем (Maksimowic, 1958), например, установлено присутствие скандия в каолините и гиббсите, образовавшихся в результате выветривания перидотитов и серпентинитов.

В промышленности скандий пока еще применяется ограниченно. Однако в последнее время изысканию минерального сырья и областей полезного использования скандия уделяется много внимания (Мальцев и др. 1960; Sanderson, 1961; Sargent, 1956; Baroch, 1960; Борисенко, Коганович, 1961 и др.).

Ведутся исследования по созданию сплавов на основе скандия для ракет, управляемых снарядов и космических кораблей и по легированию титана, церия, вольфрама, хрома и других металлов скандием. Фторид скандия испытывается как добавка к квантово-механическим усилителям—лазерам. Считается возможным применение скандия и его соединений в ядерной технике (в частности, для термоионных преобразователей), радиотехнике и электронике (добавка к мазерам, новые полупроводниковые материалы, материалы для сверхпроводников, ферромагнетиков и др.), в светотехнике (активация люминофоров), стеклоделии и керамическом производстве.

Радиоактивный изотоп Sc^{46} используется для мечения катализаторов в процессе крекинга нефти и для других нужд нефтяной промышленности. Этот изотоп успешно использован в различных гидротехнических и океанографических исследованиях. Намечается его применение в санитарной технике и медицине.

Д. Е. Бондаревым и Ю. В. Басихиным (1963) предложено использовать ферриты системы $MgO—MnO—Fe_2O_3$ с добавкой Sc_2O_3. Г. В. Самсонов и др. (1963) предложили использовать ScB_4 в катодной электронике и в производстве специальных сплавов. По мнению Е. М. Савицкого и др. (1962), одними из наиболее перспективных областей применения скандия являются радиоэлектроника, где он может быть использован в качестве активатора оксидных катодов, и радиотехника, где он может пойти на создание сверхпроводниковых материалов.

Отмечается повышенный интерес к скандиевому сырью в зарубежных странах. Многие американские фирмы, например, «Файрмонт кемикл компани», штат Нью-Джерси; «А. Д. Маккей Инкорт», штат Нью-Йорк и др., покупают материалы, содержащие скандий, или производят его соединения (Sergeant, 1956). В Канаде фирма «Рио Тинто Доу» производит скандий в лабораторных масштабах при переработке урановых концентратов из месторождений провинции Онтарио (Chemiqal Age_1, 1960). В Австралии разработана схема извлечения скандия из урановых растворов завода в Порт Пири (Chemiqal Age_2, 1960). Предложены технологические схемы извлечения скандия при переработке вольфрамитовых концентратов (Фаворская и др., 1960) и полупродуктов оловозаводов (Лахтин и др., 1962). Большой интерес представляет также метод выделения скандия из бедных полиметаллических железистых руд (Комиссарова и др., 1962).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Скандий широко распространен в минералах и породах земной коры. Его присутствие, обычно в незначительных количествах ($0{,}00n$—$0{,}000n$), установлено в интрузивных, эффузивных, осадочных и метаморфических породах. По своему кларку скандий относится к элементам VI декады В. И. Вернадского, где он находится вместе с вольфрамом, оловом, ртутью, мышьяком и др.

Впервые кларк скандия был определен Фогтом в 1898 г. в $n \cdot 10^{-10}\%$. С тех пор эта величина неоднократно уточнялась (табл. 86), и в настоящее время наиболее принятым является кларк, равный $6 \cdot 10^{-4}\%$, первоначально установленный В. и И. Ноддак.

Для интрузивных пород Советского Союза (Кольский п-ов, Урал, Алтай, Восточное Забайкалье, Саяны и другие районы) нами были определены значения средних содержаний скандия в дунитах, перидотитах, пироксенитах, габбро, гранитоидах и сиенитах. Для вычисления средних содержаний скандия в этих породах были применены статистические

Таблица 86

Среднее содержание скандия в земной коре

Sc, %	Исследователь	Sc, %	Исследователь	Sc, %	Исследователь
$n \cdot 10^{-10}$	Vogt (1898)	$6 \cdot 10^{-4}$	I и W. Noddack (1930)	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$*	Tongeren (1938)
$n \cdot 10^{-5}$	Clark, Washington (1924)	$6 \cdot 10^{-4}$	Berg (1932)	$6 \cdot 10^{-4}$	А. П. Виноградов (1949)
$n \cdot 10^{-5}$	В. И. Вернадский (1954)	$6 \cdot 10^{-4}$	А. Е. Ферсман (1933)	$5 \cdot 10^{-4}$	Mason (1952)
$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	Berg (1929)				

* Для пород Малайского архипелага.

методы. Использование этих методов наиболее эффективно в том случае, если известен вид функции распределения элемента в исследуемых породах.

Проверка гипотезы согласованности распределения содержаний скандия с логнормальным законом (по асимметрии и эксцессу) в дунитах, перидотитах, пироксенитах, габбро, гранитоидах и сиенитах показала, что все полученные отношения $|\gamma_1/\sigma_{\gamma_1}|$ и $|\gamma_2/\sigma_{\gamma_2}|$ меньше трех (табл. 87; γ_1 — оценка асимметрии, γ_2 — оценка эксцесса; σ_{γ_1} и σ_{γ_2} — их стандартные отклонения). На этом основании гипотезу логнормального распределения скандия в интрузивных породах следует считать подтвердившейся, и для вычисления максимально правдоподобной оценки среднего содержания α_1 следует пользоваться средними арифметическими логарифмов содержаний $\overline{\lg x}$ и средними квадратичными отклонениями логарифмов содержаний (S).

Таблица 87

Результаты проверки правдоподобия гипотезы о логнормальном распределении содержаний Sc_2O_3 в породах и максимально правдоподобные оценки средних содержаний Sc_2O_3

Порода	n	$\overline{\lg x}$	S^2	γ_1	γ_2	$\gamma_1/\delta_{\gamma_1}$	$\gamma_2/\delta_{\gamma_2}$	α_1	$\pm\lambda$
Дуниты . .	11	$\bar{4}{,}647$	0,048	—0,490	—1,522	0,662	1,028	0,00050	0,00007
Перидотиты	8	$\bar{4}{,}781$	0,085	—0,880	—0,143	1,010	0,254	0,00073	0,00015
Пироксениты	18	$\bar{3}{,}706$	0,159	—0,252	—1,227	0,436	1,122	0,00590	0,00112
Габбро . . .	12	$\bar{3}{,}414$	0,035	—0,200	—1,000	0,283	0,704	0,00280	0,00030
Гранитоиды	23	$\bar{4}{,}403$	0,199	—0,043	—0,375	0,084	0,368	0,00041	0,00008
Сиениты и др. . . .	8	$\bar{4}{,}166$	0,130	0,042	—1,850	0,048	1,070	0,00024	0,00006

Примечание. λ — точность для 95%-ной надежности.

Полученные средние содержания Sc_2O_3 в отдельных типах пород были использованы для вычисления среднего содержания скандия в изверженных породах. Необходимые для этого вычисления величины распространенности различных пород были взяты по Фогту (Vogt, 1932) с поправками Гольдшмидта (Goldschmidt, 1933) для гранитоидов (табл. 88). Полученное среднее содержание Sc_2O_3 в изверженных породах соответствует 0,00055% Sc, т. е. очень близко к кларковому.

Значение среднего содержания скандия в изверженных породах было использовано для определения среднего содержания его в осадочных

Таблица 88

Среднее содержание Sc_2O_3 в изверженных породах

Порода	Часть литосферы, %	Среднее содержание Sc_2O_3 в данной группе пород, 10^{-4}, %	Распространенность Sc_2O_3 по группам пород, 10^{-4}, %
Гранитоиды	78	4,1	3,2
Габбро	18,25	28,0	5,1
Сиениты и нефелиновые сиениты	3,5	2,4	0,084
Пироксениты	0,10	59,0	0,059
Перидотиты	0,15	7,3	0,011
В среднем для изверженных пород	—	—	8,454

породах. Для вычисления были взяты соответствующие цифры Гольдшмидта (Goldschmidt, 1933), оценивающие количество разрушенных изверженных пород и продуктов их эррозии:

	Кг на 1 *см*² земной поверхности
Масса океанов	278
Масса («средних») изверженных пород . .	160
Масса («средних») глин и песчаных осадков	155

Используя эти значения в качестве коэффициентов, можно составить уравнение

$$160x = 155y + 278z,$$

где x — среднее содержание скандия в изверженных породах;
y — то же в осадочных породах;
z — то же в морях и океанах.

Так как значение z крайне низко — 0,00004 *г/т* Sc_2O_3 (Mason, 1952), то им можно пренебречь. Подставляя в уравнение значение x, равное 5,5 *г/т*, получим

$$y = \frac{160 \cdot 5{,}5}{155} = 5{,}7 г/т.$$

Таким образом, среднее содержание скандия в осадочных породах составляет 0,00057%. Эту цифру мы проверили по данным других авторов, используя величины распространенности для глин и сланцев, песчаников и карбонатных пород Петтиджона (Pettijohn, 1949). Содержания Sc_2O_3 в глинах и сланцах были взяты по А. П. Виноградову (1956), а в песчаниках и карбонатных породах — по Сахама (Sahama, 1945). Среднее содержание скандия в осадочных породах (табл. 89) составило 0,0006%. Это значение весьма близко к выведенному нами выше (0,00057% Sc).

Таким образом, полученные значения среднего содержания скандия в изверженных породах СССР, а также вычисленные средние содержания скандия в осадочных породах близки к его кларку в земной коре ($6 \cdot 10^{-4}$%).

Основной формой нахождения скандия в породах является рассеяние в породообразующих минералах. Собственные минералы скандия — тортвейтит, стрерреттит и его разновидность — кольбекит представляют

Таблица 89

Среднее содержание Sc_2O_3 в осадочных породах

Порода	Часть литосферы, %	Среднее содержание Sc_2O_3 в данной группе пород, 10^{-4}, %	Распространенность Sc_2O_3 по группам пород, 10^{-4}, %
Глины и глинистые сланцы . .	60	15	9
Песчаники	20	1	0,2
Карбонатные породы	20	0	0
В среднем для осадочных пород	—	—	9,2

большую редкость и найдены в ограниченном количестве всего в нескольких точках земного шара. Значительно большим распространением пользуются скандиеносные минералы, в которых скандий присутствует в виде изоморфной примеси (табл. 90). В настоящее время известно более ста таких минералов, содержание Sc_2O_3 в которых обычно колеблется от 0,0005 до 0,2—0,3%. По своему составу скандиеносные минералы относятся к шести классам: галогенидам, окислам, вольфраматам и молибдатам, карбонатам, фосфатам и силикатам, наибольшее число их принадлежит силикатам и окислам.

Таблица 90

Минералы, содержащие скандий

Минерал	Содержание Sc_2O_3, %	Исследователь
Сернистые соединения		
Борнит	<0,0002	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Галогениды		
Флюорит	До 1	И. В. Григорьев (1961)
Нейборит	0,015	Chao a. oth. (1961)
Гагаринит	0,05—0,07	А. В. Степанов, Э. А. Северов (1961)
Окислы простые и сложные		
Титаномагнетит	0,0002—0,001	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Магнетит	0,001—0,003	Neumann (1961)
Мартит	0—0,07	Л. Ф. Борисенко (1961)
Гематит	<0,0002—0,002	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Касситерит	0,005—0,2	Л. Ф. Борисенко, Н. В. Лизунов (1959)
Бадделеит	0—0,07	Л. Ф. Борисенко (1959_3)
Рутил	0—0,005	То же
Псиломелан	0,00045—0,0045	Hewett a. oth. (1963)
Криптомелан	0,0015—0,003	То же
Ильменорутил	0,0015—0,3	Neumann (1961)
Ильменит	0,0015—0,15	То же
Хромит	0,0003—0,0006	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Перовскит	0,0015—0,020	А. А. Кухаренко, М. Клер (1962)
Стрюверит	0—0,01	А. А. Ситнин, Т. Н. Леонова (1961)
Торианит	0,46	Kobayashi, 1918_2 (см. Doelter, 1912—1931)

Таблица 90 (продолжение)

Минерал	Содержание Sc_2O_3, %	Исследователь
Давидит	0,02—0,3	Hayton (1960)
Браннерит	0,05	Л. Ф. Борисенко (1959₃)
Абсит — ториевый браннерит	0,19	Whittie (1954)
Фергюсонит	0,02	Л. Ф. Борисенко (1959₃)
Самарскит	0,45	М. П. Белопольский, Н. П. Попов (1961)
Эвксенит	0—0,1	Л. Ф. Борисенко (1959₃)
Хлопинит	0,2	То же
Виикит	1,17	Wuorinen (1936)
Колумбит-танталит	0—0,15	Л. Ф. Борисенко (1961)
Эшинит	Есть	Eberhard (1908)
Бломстрандин	0,005	Hongslo, Langmyhr (1960)
Пирохлор	0—0,08	Л. Ф. Борисенко (1959₃)
Бетафит	0—0,05	» (1961)
Обручевит	0,05—0,25	А. П. Калита (1961)
Ампангабеит	0,15	Л. Ф. Борисенко (1961)
Лоранскит	0,1	То же
Вольфраматы и молибдаты		
Ферберит	0—0,1	Л. Ф. Борисенко, Л. Н. Комиссарова (1960)
Вольфрамит	0—0,2*	Л. Ф. Борисенко (1961)
Гюбнерит	0—0,07	То же
Шеелит	0—0,1	» »
Повеллит	0—0,007	Данные А. Г. Жабина, ИМГРЭ
Карбонаты		
Бастнезит	0—0,007	Л. Ф. Борисенко (1961)
Сидерит	До 0,005	Данные А. Н. Спицына, ИМГРЭ
Фосфаты и ванадаты		
Монацит	0—0,02	Данные Л. Н. Рудовской, ИМГРЭ
Ксенотим	0,0015—1,5	Neumann (1961)
Чёрчит	0,*n*	В. И. Нонешникова (1960)
Триплит	0—0,05	В. Гольдшмидт, К. Петерс (1938)
Смирновскит	0,007	Л. Ф. Борисенко (1961)
Карбонат-фторапатит	0—0,015	То же
Апатит	0,0015—0,075	Neumann (1961)
Бритолит	Есть	М. А. Кудрина и др. (1961)
Нингиоит	0—0,15	Muto a. oth. (1959)
Псевдованеллит	0—0,03	Л. Ф. Борисенко (1961)
Стерреттит	?	Mrose, Weppner (1959)
Кольбекит	?	То же
Крандаллит	0—0,03	Л. Ф. Борисенко (1961)
Сиклерит	0,005	Данные Ю. С. Слепнева, ИМГРЭ
Пурпурит	0,005	То же
Брокит	0,001	Fisher, Meyrowitz (1962)
Гендерсонит	0,0015—0,007	Lindberg a. oth. (1962)
Силикаты		
Оливин	0,0003—0,001	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Топаз	Есть	И. Ф. Григорьев (1961)

* По Лейтвейну (Leutwein, 1951), максимальное содержание Sc_2O_3=0,4%.

Таблица 90 (окончание)

Минерал	Содержание Sc_2O_3, %	Исследователь
Клиногумит	0,0015—0,0046	А. А. Кухаренко, М. Клер (1962)
Циркон	0—0,08	Е. Буркер и др. (1955)
Циртолит	0,1	Л. Ф. Борисенко (1961)
Торит	0—0,05	То же
Гельвин	0—0,1	Данные А. Н. Заседателева
Гранат	0—0,2	А. С. Дудыкина (1959)
Меланит	0,004—0,010	А. А. Кухаренко, М. Клер (1962)
Шорломит	0,0006—0,0046	То же
Везувиан	0,0012—0,0015	» »
Тёрнебомит	Есть	Н. В. Свеяжин (1962)
Вилюит	0,0023	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Ортит, иттроортит	0,07—0,80	В. А. Хвостова (1962)
Кейльгауит	~0,05	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Гадолинит	0—0,1	Л. Ф. Борисенко (1961)
Титанит	0—0,003	Nokkolds, Mitchell (1948)
Чевкинит	0,007	Л. Ф. Борисенко (1961)
Иттриалит	0—0,02	» (1959₂)
Тортвейтит	37,0—41,9	Marble, Glass (1942)
Бертрандит	Есть	И. Ф. Григорьев (1961)
Розенбушит	0,0015	Neumann (1961)
Мозандрит	0,0015	То же
Ионструпит	0,0015	» »
Вёлерит	0,0015	» »
Вагнерит	0,0015—0,003	» »
Берилл	0—0,2	Л. Ф. Борисенко (1961)
Баццит	3—10	Huttenlocher (1954); Bergerhaff, Nowacki (1955)
Турмалин	0—0,5	Л. Ф. Борисенко (1961)
Кордиерит	0,0015—0,003	Neumann (1961)
Эвдиалит	0,0005—0,007	Данные В. Г. Фекличева, ИМГРЭ
Авгит	0—0,038	Sen a. oth. (1959)
Диопсид	0,005—0,023	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Салит	0,004	Francis (1958)
Эгирин	0—0,01	Л. Ф. Борисенко (1961)
Гиперстен	0—0,01	То же
Сподумен	0,0001—0,0012	Данные Н. Н. Мартьянова, ИМГРЭ
Роговая обманка	0—0,03	Л. Ф. Борисенко (1961)
Актинолит	0—0,005	То же
Тремолит	0—0,03	» »
Эпидот	0—0,01	» »
Биотит	0—0,01	» »
Мусковит и ферримусковит	0—0,6	Данные А. Н. Заседателева
Цинвальдит	0,005—0,05	В. В. Иванов и др. (1959)
Флогопит	0—0,01	Л. Ф. Борисенко (1961)
Лепидолит	0,001—0,003	Данные А. А. Ситнина, ИМГРЭ
Серпентин	0—0,01	В. Гольдшмидт, К. Петерс (1938)
Бастит	0,005	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Хлорит	0—0,01	В. Гольдшмидт, К. Петерс (1938)
Нонтронит	0—0,005	Данные И. И. Гинзбурга
Волконскоит	До 0,005	Е. Н. Борисенко, Л. Ф. Борисенко (1962)
Саконит	Есть	И. И. Гинзбург, И. Б. Витовская (1956)

Основные кристаллохимические константы

	Mg	Al	Ca	Sc
Порядковый номер	12	13	20	21
Атомный вес	24,32	26,98	40,08	44,96
Заряд	2	3	2	3
Радиус иона	0,74	0,57	1,04	0,83
Координационное число	6	6	6	6
Ионный потенциал	2,70	5,26	1,92	3,61
Потенциал ионизации, *в*	14,97	28,31	11,82	24,64
Электроотрицательность, *ккал/г·атом*	174	220	137	200
Коэффициент ионного замещения (обмена)	0,14	0,23	0,09	0,20
Коэффициент энергии решетки	590	1280	477	1075

* Ввиду последовательного и постепенного изменения значений констант для лантаноидов приведены (1954) и Грину (Green, 1959).

Для абсолютного большинства скадниеносных минералов характерно присутствие в катионной части редких земель, двухвалентного железа, магния, марганца, кальция, циркония и некоторых других элементов. Большинство перечисленных элементов (табл. 91) имеют близкие значения размеров ионных радиусов при одинаковых координационных числах (VI). После отрыва валентных электронов ионы этих элементов имеют на внешнем подуровне шесть электронов (только у двухвалентного марганца их пять). Они характеризуются также сходными значениями электроотрицательности. Близость указанных констант позволяет скандию замещать в природных соединениях Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, TR^{3+}, Al^{3+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}.

Для скандия характерны изоморфные замещения как изовалентные, так и гетеровалентные.

Изовалентное замещение скандием редкоземельных элементов (Sc→TR) имеет место во многих редкоземельных минералах, особенно существенно иттриевых. Изоморфная примесь скандия в этих минералах обычно составляет приблизительно 0,05—0,2% Sc_2O_3. Равенство валентностей скандия и редких земель, аналогичное строение их ионов, близость значений размеров ионных радиусов при одинаковом координационном числе, сходство их коэффициентов энергии решетки позволяют скандию ассоциировать с редкоземельными элементами, имеющими различные максимумы в ΣTR (Борисенко, 1959₃). Скандиеносные минералы редких земель могут содержать, помимо иттрия, повышенные количества самария, гадолиния, диспрозия, эрбия и иттербия, причем содержание этих элементов в скандиеносных минералах не отличается постоянством.

Кроме собственных редкоземельных минералов, скандий обнаруживается также в качестве изоморфной примеси в минералах, содержащих редкие земли: циртолите, малаконе, браннерите, абсите, давидите, бацците, бадделеите, гранате, пирохлоре, карбонат-фторапатите и др. В этих минералах он может сопровождаться элементами не только иттриевой, но и цериевой подгрупп. Например, состав ΣTR, выделенных из скадиеносного карбонат-фторапатита, носит ярко выраженный цериевый характер с максимумом на церий.

Таблица 91

скандия и близких к нему элементов

Mn	Fe^{2+}	Y	Zr	La	Лантаноиды* Ce—Lu	Hf	Th	U
25	26	39	40	57	58—71	72	90	92
54,94	55,85	88,92	91,22	138,92	140,13—174,99	178,50	232,06	238,07
2	2	3	4	3	3	4	4	4
0,91	0,80	0,97	0,82	1,04	1,02—0,80	0,82	0,95	0,89
6	6	6	6	6	6	6	6	6
2,20	2,50	3,10	4,87	2,88	2,94—3,75	4,87	4,21	4,50
15,70	16,24	20,6	33,83	19,2	19,7	31,0	29,2	—
170	185	160	200	147	—	(185)	170	190
0,13	0,14	0,14	0,20	0,12	—	0,27	0,16	0,19
560	580	967	1980	900	922—1002	1995	1750	1800

данные лишь крайних членов этой группы (Ce и Lu). Константы даются по Н. В. Белову, Г. Б. Бокию

Изовалентное замещение скандия с алюминием имеет место, по-видимому, в бацците (скандиевый берилл), в котором содержание Sc_2O_3 составляет 3—10% (Bergerhoff, Nowacki, 1955), и псевдовавеллите — примерно 0,03% (Борисенко, 1961). В бацците скандий может занимать место алюминия, располагаясь между кольцевыми радикалами (Si_6O_{18}) и находясь в шестерной координации. Некоторое увеличение размеров элементарной ячейки бацците ($a_0=9{,}51$) по сравнению с обычным бериллом ($a_0=9{,}21$) связано скорее всего с увеличением межатомного расстояния в алюмокислородных октаэдрах ввиду больших размеров ионов скандия, занявшего место алюминия.

Гетеровалентный изоморфизм наблюдается двух родов: 1) трехвалентный ион скандия замещает двухвалентный катион и 2) трехвалентный ион скандия замещает четырехвалентный катион. Первый случай характерен для главных породообразующих минералов — пироксенов, амфиболов, оливина и биотита, в которых ион скандия замещает двухвалентное железо или магний. Компенсация валентностей, по видимому, осуществляется за счет одновременного вхождения алюминия по схеме $(Fe, Mg)^{2+}+Si^{4+}\rightarrow Sc^{3+}+Al^{3+}$. Содержание скандия в указанных породообразующих минералах колеблется от $\leqslant$0,0005 до 0,04% Sc_2O_3.

Другим примером гетеровалентного изоморфизма первого рода является замещение скандием совместно с TR кальция в карбонат-фторапатите по схеме $3Ca^{2+}\leftarrow 2(Sc^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, ..., Lu^{3+})$. Хотя величина ионного радиуса у скандия (0,83 Å) меньше, чем у кальция (1,04 Å), подобное замещение возможно (Капустинский, 1961).

Второй случай, вероятно, имеет место в цирконах: $Zr^{4+}+Si^{4+}\leftarrow\leftarrow Sc^{3+}+P^{5+}$. Изоморфное замещение циркония скандием оказывается возможным благодаря близости размеров их ионных радиусов (Sc 0,83 Å, Zr 0,82 Å) и равенству значений электроотрицательностей (200 *ккал/г·атом*). Интересно отметить, что значения параметров искусственно полученного $ScPO_4$ почти совпадают с аналогичными величинами для $ZrSiO_4$ (Rose, 1956).

Содержание скандия в цирконе и его разновидностях достигает 0,05—0,1%.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Основная масса скандия в земной коре находится в рассеянном состоянии в изверженных горных породах (Вернадский, 1927). Среднее содержание Sc_2O_3 в различных типах этих пород находится в пределах приблизительно 0,0002—0,003%. Низкие концентрации скандия в магматическом расплаве и сходство кристаллохимических констант его с двухвалентным железом, магнием и в меньшей степени с кальцием способствуют широкому рассеянию скандия в этих породах.

Частично скандий накапливается к более поздним стадиям магматического процесса, в связи с чем ряд минералов пегматитов и пневматолито-гидротермальных образований главных комплексов изверженных пород содержит 0,1—0,8% Sc_2O_3.

Основные направления миграции скандия в процессе формирования магматических пород и их жильных дериватов можно представить следующим образом: а) рассеяние преимущественно в темноцветных минералах магматических пород и б) некоторая концентрация в отдельных минералах постмагматических образований. Склонность скандия к рассеянию проявляется, хотя и в различной степени, на всех этапах формирования магматических пород и их дериватов. Даже в минералах пегматитов и пневматолито-гидротермальных месторождений, в которых скандий иногда образует повышенные концентрации, его содержание обычно не превышает сотые и редко достигает нескольких десятых долей процента. Накапливается скандий в таких случаях, как правило, не в одном, а в нескольких минералах месторождения. Например, на одном из редкометальных месторождений Центрального Казахстана скандиеносными являются вольфрамит, берилл и слюда, а содержание Sc_2O_3 в них обычно не выходит за пределы одной десятой доли процента (Борисенко, 1957).

Только в отдельных, чрезвычайно редких случаях, природа которых остается пока недостаточно изученной, происходит образование собственных минералов скандия — тортвейтита (пегматиты Норвегии, Мадагаскара, Японии), кольбекита (кварц-вольфрамитовая жила, Садисдорф, Саксония) и стерреттита (месторождение варисцита, Фэрфилд, США).

Скандий в магматическом процессе

Среди магматических пород (табл. 92) наиболее высокие концентрации скандия приурочены к пироксенитам (до 0,02—0,03% Sc_2O_3) и габбро (до 0,0076% Sc_2O_3). Главные породообразующие минералы этих пород — пироксены, роговая обманка и биотит — могут содержать до 0,01—0,04% Sc_2O_3 (табл. 93).

Значительное содержание в указанных минералах закисного железа (5—20%) оказывало, вероятно, решающее влияние на поведение скандия при кристаллизации этих пород. Наличие же в их составе алюминия обеспечивало необходимую компенсацию заряда при замещении двухвалентного железа трехвалентным скандием.

Содержание скандия в оливине и титаномагнетите (магнетите) обычно не превышает десятитысячных долей процента. Низкое содержание скандия в этих минералах объясняется особенностями их состава и структуры, затрудняющими необходимую компенсацию заряда при гетеровалентном замещении. Различные содержания Sc_2O_3 в пироксенах, амфиболах, оливинах и титаномагнетите приводят к зависимости суммарного содержания скандия в гипербазитах от количественных

Таблица 92

Содержание скандия в магматических породах

Порода	Место взятия проб (массив, район)	Число проб	Пределы содержания Sc_2O_3, %	Исследователь
Дунит	Норвегия	2	0,0005	Гольдшмидт (1938)
»	Джексон Каунти, США	1	0,001	То же
»	г. Дун, Новая Зеландия	1	0,0005	» »
Оливин-дунит	Трансвааль, Африка	2	0,0005	» »
Гортонолит-дунит	» »	2	0,0005	» »
Дунит	Рай-Из, Полярный Урал	1	0,00055	Л. Ф. Борисенко (1961)
»	Уктус, Средний Урал	5	0,00015—0,0004	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
»	Нижне-Тагильский, Средний Урал	18	0,0002—0,0008	То же
»	Баранчинский массив, Средний Урал	5	0,0002—0,0004	» »
Оливинит	Ниттис, Кольский п-ов	3	0,0002—0,0003	» »
»	Ингалинский, Забайкалье	2	0,0003—0,0004	Л. Ф. Борисенко (1961)
Перидотит	Шотландия	—	0,003	Nockolds, Mitchell (1948)
»	Финляндия	1	0,006	Sahama (1945)
»	Масло, Полярный Урал	2	0,00015—0,00046	Л. Ф. Борисенко, Д. А. Родионов (1961)
»	Рай-Из, Полярный Урал	2	0,0008—0,00085	То же
»	Алапаевский, Средний Урал	1	0,0011	» »
»	Баранчинский, Средний Урал	6	0,002—0,007	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
»	Билимбай, Средний Урал	1	0,004	То же
»	Качканарский, Средний Урал	2	0,005	» »
»	Нижне-Тагильский Средний Урал	1	0,008	« »
»	Васильевские горы, Средний Урал	10	0,0036—0,0080	» »
»	Клюевское, Средний Урал	4	0,0020—0,0075	» »
»	Уктусский, Средний Урал	1	0,004	» »
»	Светлый бор, Средний Урал	1	0,002	» »
»	Ниттис, Кольский п-ов	9	0,002—0,0028	» »
»	Малайский архипелаг	2	0,0003—0,0005	Tongeren (1938)
Перидотит серпентинизированный	Баженовское, Средний Урал	2	0,001—0,0017	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Лерцолит	Италия	1	0,001	Гольдшмидт (1938)
»	Норвегия	1	0,001	То же
Биотитовый пироксенит	Уганда	1	0,0087	Kvalheim, Strock, (1939)
То же	Северная Ирландия	1	0,0096	То же
» »	Верхняя Бирма	1	0,0178	» »
Оливиново-биотитовый пироксенит	Канада	1	0,0093	» »

Таблица 92 (продолжение)

Порода	Место взятия проб (массив, район)	Число проб	Пределы содержания Sc_2O_3, %	Исследователь
Пироксенит	Шотландия	—	0,006	Nockolds, Mitchell (1948)
»	Финляндия	1	0,01	Sahama (1945)
»	Рай-Из, Полярный Урал	1	0,0044	Л. Ф. Борисенко, Д. А. Родионов (1961)
»	Качканарский, Средний Урал	33	0,010—0,023	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
»	Баранчинский, Средний Урал	36	0,010—0,025	То же
»	Нижне-Тагильский, Средний Урал . . .	34	0,008—0,017	» »
»	Шихвальная гора, Средний Урал . . .	2	0,007—0,008	» »
»	Баронские горы, Средний Урал	7	0,008—0,010	» »
»	Билимбай, Средний Урал	10	0,011—0,018	» »
»	Светлый бор, Средний Урал	1	0,009	» »
»	Вересовый бор, Средний Урал	1	0,010	» »
»	Уктусский массив . .	2	0,010	» »
»	Хабарный, Южный Урал	1	0,012	Л. Ф. Борисенко, Д. А. Родионов (1961)
»	Ниттис, Кольский п-ов	4	0,0032—0,006	То же
»	Африканда » »	5	0,008—0,02	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
»	Вуориярви, Карелия	2	0,0083—0,0086	Л. Ф. Борисенко, Д. А. Родионов (1961)
»	Арбарастах, Якутия	3	0,015—0,017	Л. Ф. Борисенко (1959$_1$)
»	Гулинский, Таймыр .	1	0,005	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
»	Ждановское, Кольский п-ов	1	0,008	То же
Кимберлит	Кимберлей Майн, Южная Африка	1	0,0005	Гольдшмидт (1938)
»	Якутия	3	0,0009—0,001	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Горнблендит	Первоуральск, Средний Урал	3	0,0025	То же
»	Качканар, Средний Урал	2	0,004—0,0045	» »
»	Кавказ	2	0,007—0,0077	» »
»	Баранчинский, Средний Урал	4	0,006—0,02	» »
Габбро	Малайский архипелаг	9	0,0002—0,005	Tongeren (1938)
»	—	—	0,003	Goldschmidt (1934)
»	Гренландия	—	0,001—0,003	Wager (1947)
Кварц-биотитовый норит	Южная Калифорния	1	0,0038	Sen a. oth. (1959)
Габбро	Шотландия	5	0,0015—0,006	Nockolds, Mitchell (1948)
Оливиновый норит	»	1	0,003	То же
Габбро-норит	Южная Калифорния	6	0,0038—0,0076	Larsen (1948)
Габбро-долерит	» Лапландия .	—	0,003	Rankama, Sahama (1950)
Габбро	Рай-Из, Полярный Урал	2	0,003—0,004	Л. Ф. Борисенко (1959$_1$)

Таблица 92 (продолжение)

Порода	Место взятия проб (массив, район)	Число проб	Пределы содержания Sc_2O_3, %	Исследователь
Габбро	Змеевая, Средний Урал	1	0,0046	Л. Ф. Борисенко, Д. А. Родионов (1961)
»	Уктус, Средний Урал	1	0,0012	То же
»	Баранчинский, Средний Урал	26	0,002—0,006	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
»	Нижне-Тагильский, Средний Урал . . .	6	0,001—0,003	То же
»	Качканар, Средний Урал	2	0,002—0,0025	» »
»	Билимбай, Урал . .	1	0,0068	» »
»	Егоровский, Урал . .	1	0,0039	» »
»	Хабарный, Южный Урал	3	0,0029—0,005	Л. Ф. Борисенко, Д. А. Родионов (1961)
»	Патын, Кузнецкий Алатау	1	0,003	Л. Ф. Борисенко (1959$_1$)
»	Нагорье Сангилен, Тува	2	0,003—0,005	Данные В. Г. Хрюкина, ИМГРЭ
»	*Западное Прибайкалье*	1	*0,003*	*Л. Ф. Борисенко (1959$_1$)*
»	Ниттис, Кольский п-ов	1	0,0026	Данные Н. Ф. Челищева, ИМГРЭ
Диабаз	Великие озера, США, Канада	57	0,0056	Fairbairn a. oth. (1953)
»	Восточные Саяны . .	2	0,005—0,007	Данные В. В. Булдакова, ИМГРЭ
»	Кавказ	2	0,003—0,005	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
»	Малайский архипелаг	9	0,0002—0,0005	Tongeren (1938)
Габбро-диабаз	Керсонский мыс, Онежское озеро . .	1	0,003	Л. Ф. Борисенко (1959)
»	Нагорье Сангилен, Тува	1	0,003	Данные В. Г. Хрюкина, ИМГРЭ
»	Сибирские траппы . .	20	0,0002—0,0007	В. В. Ляхович (1957)
»	Норильск	5	0,0013—0,0039	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
»	Южный Сахалин . .	1	0,006	Данные Ю. Е. Баранова. ИМГРЭ
Базальт	Малайский архипелаг	6	0,0002—0,0005	Tongeren (1938)
»	Гавайские о-ва . . .	3	0,0015	Wager, Mitchell (1953)
»	Северо-Восточная Ирландия	9	0,003—0,0045	Patterson, Swain (1955)
»	Парнкутайи, США . .	—	0,0005—0,0015	Ингерсон (1959)
»	Алеутские о-ва, Аляска	—	0,006	Byers (1961)
»	Япония	—	0,005	Hamaguchi (1961)
»	Сирия, южная часть	18	0,001—0,003	Данные А. А. Краснова, ИМГРЭ
»	Гавайские о-ва . . .	19	0,0046—0,0092	Нокколдс, Аллен (1959)
»	Шотландия	3	0,0023—0,0046	То же
»	Медисин-Лейк, США	3	0,0023—0,006	» »
Базальт оливиновый	Сьерра-Невада, США	2	0,0046	» »
То же	Малые Антильские о-ва	2	0,0030—0,0076	» »
Базальт и андезит	Лава Хаконе, Япония	39	0,0015—0,009	» »

Таблица 92 (продолжение)

Порода	Место взятия проб (массив, район)	Число проб	Пределы содержания Sc_2O_3, %	Исследователь
Тешенит	Новый Южный Уэльс, Австралия	1	0,0015	Wilkinson (1959)
Долерит	Карру	29	0,003—0,009	Нокколдс, Аллен (1959)
Оливиновый долерит	Северо-Восточная Ирландия	11	0,0034	Petterson, Swain (1958)
Долеритовый спилит	Швейцария	1	0,006	Amstutz (1953)
Пегматитовое габбро	Баранчинский, Средний Урал	1	0,0069	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Габбро-пегматит	Рай-Из, Полярный Урал	2	0,004—0,006	Л. Ф. Борисенко (1959₁)
»	Пай-Ер, Полярный Урал	2	0,005—0,006	То же
»	Золотой Камень, Северный Урал	1	0,008	» »
»	Ниттис, Кольский п-ов	1	0,0045	Данные Н. Ф. Челищева, ИМГРЭ
»	Нюд » »	1	0,0073	То же
Лабрадоровый порфирит	Печенга » »	3	0,0022—0,0069	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Габбродиорит	Нагорье Сангилен, Тува	2	0,002—0,0025	Данные В. Г. Хрюкина, ИМГРЭ
Диорит	Малайский архипелаг	5	0,0005—0,003	Tongeren (1938)
»	Западная Шотландия	9	0,0015—0,0046	Nockolds, Mitchell (1948)
Тоналит	Южная Калифорния	5	0,0015—0,0046	Larsen (1948)
»	» »	1	0,0046	Sen a. oth. (1959)
Диорит	Рай-Из, Полярный Урал	1	0,00045	Л. Ф. Борисенко (1959₁)
»	Изумрудные Копи, Восточный Урал	1	0,0029	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
Роговообманковый диорит	Нагорье Сангилен, Тува	1	0,005	Данные В. Г. Хрюкина, ИМГРЭ
Биотит-роговообманковый диорит	То же	1	0,0035	То же
Диорит-порфирит	Изумрудные Копи, Восточный Урал	1	0,0015	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
Кварцевый диорит	Рефтинский, Северный Урал	1	0,0004	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
» »	Добринский, Хабаровский край	1	0,0011	То же
» »	Нагорье Сангилен, Тува	1	0,0025	Данные В. Г. Хрюкина, ИМГРЭ
» »	Алеутские о-ва, Аляска	—	0,003	Byers (1961)
Диорит	Тагило-Баранчинский, Средний Урал	11	0,0005—0,002	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Андезит	—	—	0,0007	Goldschmidt (1934)
»	Малайский архипелаг	48	0,0001—0,001	Tongeren (1938)
»	Медисин-Лейк, США	1	0,0038	Нокколдс, Аллен (1959)
»	Алеутские о-ва, Аляска	—	0,0003	Byers (1961)

Таблица 92 (продолжение)

Порода	Место взятия проб (массив, район)	Число проб	Пределы содержания Sc_2O_3, %	Исследователь
Андезит	Южный Сахалин . .	1	0,002	Данные Ю. Е. Баранова, ИМГРЭ
Андезитовый порфирит	Тагило-Баранчинский, Средний Урал . . .	1	0,0007	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Гранодиорит	Финляндия	1	0,001	Sahama (1945)
»	Бразилия	2	0,0002—0,00066	Herz, Dutra (1960)
»	Белуха, Восточное Забайкалье	4	0,0003—0,0007	Л. Ф. Борисенко, Д. А. Родионов (1961)
»	Карахольский, Западная Тува	1	0,0023	То же
»	Сысертский, Средний Урал	1	0,0004	» »
»	Ильменогорский, Урал	1	0,0012	» »
»	Сынорский, Дальний Восток	1	0,0007	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
»	Шилово-Коневский, Южный Урал . . .	1	0,0006	Борисенко (1961)
»	Южная Калифорния, США	3	0,0015—0,0023	Sen a. oth (1959)
Дацит	Малайский архипелаг	4	0,0001—0,0002	Tongeren (1938)
Граносиенит	Памбакский, Армения	1	0,001	Данные С. М. Кравченко, ИМГРЭ
»	Восточные Саяны . .	1	0,002	Данные В. В. Булдакова, ИМГРЭ
Керсантит	Памбакский массив, Армения	1	0,0025	Данные С. М. Кравченко, ИМГРЭ
Гранит	Малайский архипелаг	15	0,0001—0,0005	Tongeren (1938)
»	Финляндия	6	0,0001	Sahama (1945)
»	Канада	26	0,00015—0,00092	Ahrens (1954)
»	—	—	0,0002	Goldschmidt (1954)
»	Япония	—	0,00035	Hiroshiono (1961)
»	Белуха, Восточное Забайкалье	3	0,00003—0,0003	Л. Ф. Борисенко (1959)
»	Кукульбей, Восточное Забайкалье	1	0,00036	То же
»	Дурулгуевский, Восточное Забайкалье	2	0,00016—0,00018	» »
»	Шерлова гора, Восточное Забайкалье . .	3	0,0001—0,0002	» »
»	Этыкинский, Восточное Забайкалье	1	0,00004	» »
Порфировидный гранит	То же	4	0,00001—0,0001	Данные А. А. Ситнина, ИМГРЭ
Гранит	Убино-Белореченский, Алтай	1	0,0001	Л. Ф. Борисенко, Д. А. Родионов (1961)
»	Омчикандинский, Якутия	2	0,0001—0,00013	Л. Ф. Борисенко (1959)
»	Кзыл-тас, Центральный Казахстан . .	6	0,0002—0,0006	То же
»	Эльджуртинский, Кавказ	2	0,0009—0,001	Данные В. В. Ляховича, ИМГРЭ
»	Шилово-Коневский, Урал	2	0,0003	Л. Ф. Борисенко (1959)

Таблица 92 (окончание)

Порода	Место взятия проб (массив, район)	Число проб	Пределы содержания Sc_2O_3, %	Исследователь
Гранит порфировидный	Нагорье Сангилен, Тува	3	0,0002	Данные В. Г. Хрюкина, ИМГРЭ
Биотитовый гранит (контаминированный)	Восточный Саян . .	4	0,0007—0,001	Данные В. В. Булдакова, ИМГРЭ
Аплит	Шилово-Коневский, Урал	1	0,0001	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Кварцевый порфир	Малайский архипелаг	1	0,0005	Tongeren (1938)
То же	Швейцария	—	0,002	Amstutz (1953)
Риолит	Малайский архипелаг	2	0,0002	Tongeren (1938)
Аплит	» »	1	0,0001	То же
Риолит	Медисин-Лейк, США	1	0,0023	Нокколдс, Аллен (1959)
Сиенит	Малайский архипелаг	2	0,0005—0,001	Tongeren (1938)
»	Южная Лапландия .	—	0,0003	Rankama, Sahama (1954)
Нефелиновый сиенит	Арканзас, США . . .	3	0,0005	Mackenzie, Murata (1952)
Миаскит	Вишневые горы, Средний Урал	1	0,00026	Л. Ф. Борисенко (1961)
Нефелиновый сиенит	Бердяушский плутон, Урал	1	0,00009	То же
То же	Татарка, Енисейский кряж	1	0,00005	» »
» »	Кия, Енисейский кряж	1	0,0001	» »
» »	Коргередаба, Тува .	1	0,00018	» »
» »	Ловозеро, Кольский п-ов	1	0,00006	» »
» »	Памбакский, Армения	6	0,0001—0,0005	Данные С. М. Кравченко, ИМГРЭ
Щелочной сиенит	» »	3	0,0001	То же
Роговообманковый сиенит	Нагорье Сангилен, Тува	1	0,0003	Данные В. Г. Хрюкина, ИМГРЭ
Меланократовый луяврит	Ловозеро, Кольский п-ов	1	0,0004	Л. Ф. Борисенко (1961)
Роговообманковый луяврит	То же	1	0,00046	То же
Мельтейгиты	Кольский п-ов . . .	—	0,0018	А. А. Кухаренко, М. Клер (1962)
Ийолиты, уртиты	» » . . .	—	0,0014	То же

соотношений в них этих минералов. Из табл. 94 видно, что максимальные содержания скандия характерны для пироксенита. По мере увеличения в породе количества оливина (или титаномагнетита) содержание скандия в ней уменьшается.

В процессе кристаллизации основных пород происходит некоторое обогащение скандием пегматитовых расплавов-растворов. Содержание Sc_2O_3 в габбро-пегматитах Рай-Иза (Полярный Урал) составляет ~0,005%, в то время как в материнских габбро ~0,0035% (Борисенко, Щербина, 1959). Более высокими содержаниями Sc_2O_3 (до 0,0073%) характеризуются, по данным Н. Ф. Челищева, габбро-пегматиты Мончегорского массива (см. табл. 92).

Содержание скандия в диоритах и гранодиоритах близко или несколько выше кларкового (0,0004—0,005% Sc_2O_3). Базальты,

Таблица 93

Содержание Sc_2O_3 в породообразующих минералах изверженных пород

Порода	Оливин	Пироксен	Роговая обманка	Биотит	Исследователь
Дунит	0,0005	—	—	—	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Перидотит	0,0007	0,01	—	—	Goldschmidt, Peters (1931)
Пироксенит	—	0,01	—	0,0007	Oftedal (1943)
»	0,0003	0,017	—	—	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
»	0,0003	0,015	—	—	То же
»	—	0,012	0,015	—	» »
Габбро	0,0024	0,0167	—	—	Snyder (1959)
»	0,0017	0,012	—	—	То же
»	—	—	0,010	—	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Базальт	—	—	0,02	—	То же
»	0,0005	—	—	—	Гольдшмидт (1938)
Норит	—	0,006	0,008	—	Sen a. oth. (1959)
Тоналит	—	—	0,0125	0,0005	То же
Гранодиорит	—	—	0,015	0,0025	» »
»	—	—	0,015	0,0007	» »
Гранит	—	0,003	0,02	0,0015	» »

Таблица 94

Содержание скандия в гипербазитах Урала

Порода	Sc_2O_3, %	Минеральный состав гипербазитов, %			
		диопсид	оливин (серпентин)	роговая обманка	титаномагнетит
Пироксенит	0,020	98,8	0,4	0,8	—
»	0,017	88,0	10,0	0,7	0,3
Оливиновый пироксенит	0,015	81,5	13,4	4,0	1,1
» »	0,010	69,3	23,6	0,9	0,2
Перидотит	0,007	63,0	33,3	—	3,6
Пироксеновый оливинит	0,005	17,8	76,6	—	5,6
Дунит	0,001	5,1	91,1	—	1,8
»	0,0003	—	~100	—	—

диабазы, долериты и андезиты содержат скандий примерно в таких же пределах. Максимальное содержание скандия (0,009% Sc_2O_3) установлено Нокколдсом и Алленом (1959) в долерите. Интересно отметить обнаружение скандия в конденсатах газа андезитового купола на Камчатке (Баширина, 1962). Содержание скандия в порфировидных включениях пироксена миндалекаменного базальта (Кавказ) достигает 0,02%, тогда как в основной массе содержится не более 0,005% Sc_2O_3.

В кислых породах содержание скандия обычно ниже кларкового (0,00001—0,0007% Sc_2O_3). Содержание его в даците, аплите, кварцевом порфире, риолите также обычно ниже его кларка. В гранитоидах скандий также находится в виде изоморфной примеси в биотите, роговой обманке, а также в мусковите и титаните и отсутствует в полевых шпатах, кварце и нефелине. Поэтому участки гранита, обогащенные, например, биотитом, характеризуются более высокими содержаниями скандия.

Так, по данным В. В. Ляховича, биотитовые шлиры в гранитах Эльджуртинского массива (Северный Кавказ) содержат 0,0015—0,0018% Sc_2O_3. Количество же скандия в лейкократовых шлирах этих гранитов составляет 0,0002—0,0003% Sc_2O_3.

Незначительное количество минералов-носителей скандия в граните, вероятно, способствует некоторому его накоплению в пегматитовом расплаве и пневматолито-гидротермальных растворах.

Существенное значение для накопления скандия в пегматитовом расплаве-растворе имеет также ограниченный изоморфизм скандия в темноцветных минералах гранитоидов. Факт нахождения акцессорного тортвейтита в аплитах Южного Урала, установленный А. Д. Червинской (ИМГРЭ), в известной степени подтверждает это предположение.

Нефелиновые сиениты и сиениты также характеризуются невысокими концентрациями скандия (0,00001—0,00046% Sc_2O_3).

Скандий в пегматитовом процессе

В пегматитовом процессе происходит некоторая концентрация скандия, которая в отдельных случаях приводит к образованию собственного его минерала — тортвейтита. Однако обычно концентрация скандия оказывается недостаточной для образования его собственных минералов, и скандий рассеивается в редкоземельных и некоторых других минералах (например, циртолите, берилле, колумбите, касситерите и т. д.), содержание Sc_2O_3 в которых иногда достигает 1,5%.

Скандиеносные пегматиты пользуются относительно широким распространением как на территории СССР (Карелия, Забайкалье, Урал, Украина), так и за рубежом (Норвегия, Швеция, о. Мадагаскар, Япония). Генетически они связаны с разновозрастными интрузиями гранитной магмы от архейских (Карелия) до герцинских (Средний Урал) и мезозойских (Забайкалье). Интрузии, к которым обычно приурочены скандиеносные пегматиты, образованы нормальными биотитовыми микроклиновыми гранитами.

Скандий накапливается в гранитных пегматитах двух типов: в плагиоклаз-микроклиновых с редкими землями и в натро-литиевых. Последний тип в отношении скандиеносности занимает подчиненное положение.

Одним из решающих факторов, оказавших влияние на скандиеносность пегматитовых провинций, по-видимому, является наличие в районе комплекса основных вмещающих пород, содержащих обычно скандий в повышенном по сравнению с кларковым количестве. Примеры пегматитовых полей Карелии, Норвегии, Швеции, в которых значительным распространением пользуются амфиболиты, содержащие 0,002—0,005% Sc_2O_3,подтверждают это предположение. Можно допустить, что ассимиляция магматическим расплавом вмещающих пород основного состава привела к некоторой концентрации скандия в этом расплаве.

Известны также пегматитовые тела, у которых существенные контактовые изменения указывают на возможность ассимиляции скандия из вмещающих пород непосредственно пегматитовым расплавом-раствором. Так, например, повышенные содержания скандия (0,10% Sc_2O_3) установлены в берилле из гранитных пегматитов Аризоны, залегающих в кварцево-слюдяно-амфиболовых сланцах (Schaller a. oth, 1962). Эти же бериллы характеризуются высокими содержаниями FeO (2,24%) и MgO (2,16%). Последнее авторы объясняют активным воздействием пегматитового расплава-раствора на вмещающие породы, богатые амфиболом. Подобным образом мог быть извлечен из них и скандий.

Образование тортвейтита лишь в немногих жилах пегматитового

поля Южной Норвегии Нейман (Neumann, 1961) связывает с низким содержанием в них Fe^{2+}. При более высоком содержании в пегматитовом расплаве Fe^{2+} образуется большее количество железистых минералов, которые захватывают скандий в виде изоморфной примеси, препятствуя тем самым образованию тортвейтита. Находка А. Д. Червинской акцессорного тортвейтита в аплитовой жиле (Урал) с чрезвычайно низким содержанием Fe^{2+} подтверждает вывод Неймана.

Сакураи Кин-ичи и др., обнаружившие в 1962 г. тортвейтит в пегматитах Широйши района Кобе (Япония), объясняют его образование накоплением скандия в остаточном расплаве, а не ассимиляцией его из вмещающих пород. В пользу этого говорит, по их мнению, залегание пегматитовых жил Широйши непосредственно в гранитах.

Вообще же в пегматитовом процессе отчетливо проявлена тенденция скандия к рассеянию во многих минералах. По данным А. П. Калиты (1961), в пегматитовых жилах Нуолайнниеми (Карелия) скандий содержится в обручевите — 0,25, TR-бетафите — 0,05, ксенотиме — 0,03, циртолите — 0,03, гранате — 0,12%. В пегматитах Ивеланда (Южная Норвегия) Нейман обнаружил скандий в давидите — 0,02—0,05, магнетите — 0,02, ильмените — 0,001—0,1, колумбите — 0,03—0,1, берилле — 0,001—0,1, ильменорутиле — 0,05—0,2, ксенотиме — 0,001%. Поэтому вполне понятно, что при относительно низком содержании скандия в пегматитовом расплаве-растворе образование большого числа минералов-концентраторов скандия препятствовало появлению тортвейтита.

Типичными минералами-концентраторами скандия в пегматитах отмеченных выше типов являются: тортвейтит, эвксенит, хлопинит, обручевит, ампангабеит, самарскит, фергюсонит, ксенотим, ортит, гадолинит, циртолит — для плагиоклаз-микроклиновых пегматитов и касситерит, колумбит — для натро-литиевых.

Скандиеносные минералы, как правило, отсутствуют в самом раннем парагенетическом комплексе пегматитов; их обычно нет и в зоне графического пегматита. Тортвейтит находится в промежуточной зоне между графической и крупноблоковой (Schetelig, 1911). Скандиеносные редкоземельные минералы (эвксенит и др.) образуются на более поздней стадии процесса и встречаются в блоковом микроклине или на границе кварц-микроклинового пегматита с кварцевым ядром. Часть скандия вместе с летучими соединениями в результате процессов эманации и кристаллизационной дифференциации накапливается в остаточном пневматолито-гидротермальном метасоматозпроизводящем растворе и выпадает в твердую фазу в процессе замещения. Например, в пегматитах Алакуртти к зонам альбитизации приурочены такие скандиеносные минералы, как ортит, обручевит, TR-бетафит, циртолит и колумбит. На Урикском месторождении (Восточный Саян) в зонах альбитизации встречается скандиеносный касситерит.

Таким образом, часть скандия в виде тортвейтита или скандиеносных редкоземельных и некоторых других минералов при формировании пегматита удаляется в твердую фазу в процессе их кристаллизации. Частично он концентрируется к поздним стадиям пегматитового процесса и связывается в минералах комплекса замещения.

Говоря о возможных путях миграции скандия в пегматитовом процессе, следует отметить его способность к образованию легко подвижных комплексных соединений в присутствии летучих — OH, Cl, F и CO_2. Тесная ассоциация скандия в зонах замещения с редкими землями, ниобием, танталом и цирконием, которые являются хорошими комплексообразователями, косвенным образом указывает на возможность миграции скандия в виде комплексных соединений.

Скандий в пневматолито-гидротермальном процессе

В этом процессе в целом ряде случаев происходит концентрация скандия, приводящая к накоплению его (>0,01% Sc_2O_3) в некоторых минералах альбитизированных гранитов, грейзенов и кварцево-грейзеновых образований, скарнов, карбонатитов и др.

Формирование большей части скандиеносных месторождений пневматолито-гидротермального генезиса связано с процессами постмагматического изменения гранитов и вмещающих их пород (исключение представляют некоторые карбонатитовые месторождения). По времени образование этих месторождений соответствует стадиям раннего щелочного (альбитизация) и кислотного (грейзенизация) метасоматоза.

Присутствие скандия в малаконе и колумбите в количестве 0,04—0,06% было установлено в альбитизированных гранитах Северного Казахстана. Однако в настоящее время трудно еще говорить о наличии прямой связи между накоплением скандия и процессом альбитизации, так как в аналогичных альбитизированных гранитах Юго-Восточной Тувы скандий в малаконе не обнаружен, а его содержание в колумбите не превышает 0,02% Sc_2O_3 (данные Э. А. Северова).

Повышенные концентрации скандия отмечаются в следующих минералах грейзенов: вольфрамите — до 0,4% Sc_2O_3, касситерите — до 0,2, берилле — до 0,2, слюдах — до 0,05.

Генетически месторождения скандия грейзенового типа связаны с лейкократовыми гранитами, относящимися к группе ультракислых или кислых пород, богатых щелочами. Изучение редкометальных месторождений Центрального Казахстана и Восточного Забайкалья показало, что грейзеновые тела, содержащие скандиеносные вольфрамиты и касситериты, встречаются преимущественно в материнских гранитах (Кара-Оба) и реже — в породах кровли (Байназар). В абсолютном большинстве месторождений скандия грейзенового типа наблюдается тесная ассоциация скандиеносных вольфрамитов, касситеритов и бериллов с топазом и флюоритом. Присутствие топаза является характерным признаком для парагенезиса скандиеносных минералов грейзеновых и кварцево-грейзеновых месторождений.

Наблюдаемая связь скандиеносных минералов с фторсодержащими минералами указывает, вероятно, на то, что фтор играл решающую роль при выносе скандия из магматического очага. На большое значение в миграции скандия комплексных соединений указывалось выше. По-видимому, скандий в виде комплексов мог переноситься в кислых, а также частично в нейтральных и щелочных растворах. В кислотную стадию образования грейзенов, когда существенная роль принадлежала фтору, скандий, видимо, переносился в виде комплексных фторидов типа $MScF_4$, M_2ScF_5 или M_3ScF_6. Кислые растворы, реагируя с вмещающими породами, постепенно изменяли свой характер на более щелочной. В этих условиях постепенного возрастания pH происходило выпадение из раствора олова и вольфрама в виде касситерита и вольфрамита, содержащих скандий. Большей частью мелкие выделения скандиеносных касситерита и вольфрамита приурочены к зоне кварц-топазового грейзена. По-видимому, в этой зоне за счет существенного удаления из раствора фторида в виде топаза условия были близки к нейтральным.

Касситериты и вольфрамиты из жильного выполнения грейзенов, как правило, также содержат скандий. Содержания скандия в минералах, отобранных из собственно грейзена и жильного выполнения одного и того же рудного тела, близки (табл. 95), что позволяет говорить о сходстве условий их образования.

Таблица 95

Содержание Sc_2O_3 в вольфрамитах .

Месторождение	Из грейзена				Из кварцевых жил выполнения			
	число определений	минимальное	максимальное	среднее	число определений	минимальное	максимальное	среднее
Шерлова гора . .	7	0,005	0,07	0,053	8	0,02	0,07	0,048
Кара-Оба	9	0,005	0,05	0,022	30	0,005	0,07	0,023

В месторождениях скарнового типа скандий отмечается в повышенных концентрациях в ряде скарновых минералов: ферримусковите (до 0,6% Sc_2O_3), мусковите, берилле, гельвине и др. Это имеет место в основном в слюдисто-флюоритово-магнетитовых скарнах с хризобериллом. Наблюдается ассоциация скандиеносных минералов с флюоритом, т. е. здесь также устанавливается тесная связь скандия с фтором.

Вероятно, можно допустить некоторую аналогию между образованием скандиеносных месторождений грейзенового типа в алюмосиликатных породах и контактово-метасоматических месторождений в известняках. Наличие в обоих случаях минералов фтора говорит о том, что поступавшие растворы были богаты летучими и имели кислый характер. При высокой концентрации фтора в скарнообразующих растворах скандий, вероятно, мог переноситься в виде комплексных фторидов. В процессе взаимодействия скарнообразующих фторсодержащих растворов с известняками происходило связывание фтора кальцием известняков при постоянном увеличении pH растворов. В этих условиях понижалась миграционная способность скандия и он фиксировался в виде изоморфной примеси в ферримусковите и других минералах.

Помимо слюдисто-флюоритово-магнетитовых скарнов, скандий обнаружен в магнетит-пироксен-амфиболовых скарнах, пользующихся довольно широким распространением. По данным Кретца (Kretz, 1959), содержание скандия в пироксене из этих скарнов (Канада) достигает ~0,005%, а в амфиболе — 0,008% (Гренвиль, Канада). По нашим данным, диопсиды некоторых скарновых месторождений СССР содержат скандий в следующих количествах:

Район	Sc_2O_3, %
Евстюниха, Урал	0,0040
Лебяжинский р-к, Урал	0,0035
Еремеевская копь	0,0032
Кличка, Восточное Забайкалье	0,0010
Слюдянка, Прибайкалье	0,0009
Ахматовская копь, Урал	0,0007
Питкяранта, Карелия	Не обн.

Несколько особняком среди скандиеносных месторождений описываемого генезиса стоят карбонатитовые месторождения. Скандий установлен в пирохлоре (до 0,08% Sc_2O_3) и бадделеите (до 0,07% Sc_2O_3) из карбонатитовых тел, пространственно связанных с массивами ультраосновных щелочных пород. По всей вероятности, скандий в этом случае был привнесен из ультраосновных пород — пироксенитов, подвергшихся метасоматическим изменениям, и затем переотложен в минералах карбонатитовых образований. Содержание скандия в пироксене ультраосновных пород щелочного комплекса, содержащих повышенные количества скандия (0,017% Sc_2O_3 — Арбарастах, Якутия; ~0,01% Sc_2O_3 —

Вуори-Ярви, Карелия; ~ 0,02% Sc_2O_3 Африканда, Кольский п-ов), достигает 0,02%. Миграция же скандия в щелочной среде при наличии CO_2, вероятно, была возможна в виде двойных карбонатов скандия.

Особое место среди скандиеносных месторождений пневматолито-гидротермального типа занимают также залежи с давидитовой минерализацией в древних комплексах. Согласно Керру (1958), эти залежи представляют собой гипотермальные образования и сформировались «на грани или ниже температуры и давления, характерных для пегматитов или мигматитов». Скандий (~0,2% Sc_2O_3) установлен в давидите месторождения Радиум Хилл (Южная Австралия), рудные тела которого залегают в докембрийских парагнейсах, амфиболитах и кварцитах. Залежи имеют жилообразную форму и приурочены к трещинам и сбросам. По простиранию они прослеживаются на несколько тысяч метров. В периферических частях таких залежей наблюдаются сильно серицитизированные зоны, которые по направлению к осевой части рудного тела переходят в агрегат, состоящий из биотита, кварца (розового), ильменита, рутила, гематита и давидита. Давидит расположен обычно в осевой части жилы (Parkin, Glasson, 1954).

Рудопроявления сходного типа обнаружены также в одном из районов СССР (Петросян, 1961). Район сложен глубокометаморфизованными гнейсами докембрия. Рудные зоны со скандийсодержащим давидитом «фиксируются в поле развития биотит-кварц-плагиоклазовых гнейсов и ортоамфиболитов, чередующихся с линзами бескварцевых плагиогнейсов и плагиоклазитов. Рудные тела — линзы и гнезда — локализуются в зальбандах мелких тектонических трещин. Оруденение приурочено к метасоматическим телам плагиоклазитов и лейкократовым разностям ортоамфиболитов». Рудные минералы представлены давидитом, ильменитом, хромитом, редкоземельным сфеном и др. Главным носителем скандия является давидит, суммарное содержание TR_2O_3 и Sc_2O_3 в котором составляет 5,5%. По устному сообщению Э. В. Петросяна, содержание скандия в давидите достигает десятых долей процента. Оруденение, по-видимому, связано с высокотемпературными гидротермальнометасоматическими процессами. «Уран, очевидно, привносился растворами, источником же титана явились темноцветные минералы амфиболитов и гнейсов». Скандий, вероятно, также обязан своим происхождением амфиболитам, которые обычно характеризуются несколько повышенной скандиеносностью (см. табл. 98).

Другой разновидностью месторождений этого типа являются скаполит-кальцитовые жильные образования (р-он Мавузи, Мозамбик, Африка). Их формирование связано с широко развитыми зонами скола в глубокометаморфизованных породах докембрия и происходило, как считает Дэвидсон (Davidson, 1949), за счет газовых эманаций из гранитов. Хайтон (Hayton, 1960) приводит содержание скандия в давидите из скаполит-кальцитовых жил: для двух африканских образцов (Мозамбик) и для трех южноавстралийских (Радиум Хилл) — 0,2% Sc_2O_3, а для одного образца из Радиум Хилл — 0,3% Sc_2O_3. Главными сопутствующими компонентами скандия в месторождениях данного типа являются уран, торий, железо, титан.

Скандий в гидротермальном процессе

Присутствие скандия в месторождениях гидротермального типа отмечается в ряде случаев (см. табл. 98). Однако существенные концентрации в них он образует редко. Характерными сопутствующими элементами скандия в гидротермальном процессе, так же как и в пневматолито-

гидротермальном, являются вольфрам и олово. Содержание Sc_2O_3 в вольфрамитах и касситеритах гидротермальных месторождений составляет тысячные доли процента и обычно не превышает 0,005%. В этих минералах большой группы исследованных нами гидротермальных месторождений (Борисенко, Лизунов; 1958, 1959) скандий вообще не обнаружен. Вероятно, в условиях низких температур и при отсутствии достаточного количества фтора и CO_2 поступление скандия было затруднено.

Вместе с тем в альпийских жилах (Италия, Швейцария) известны единичные находки скандиевого берилла (баццита), содержащего около 3—10% Sc_2O_3. На основании тесной ассоциации Sc-берилла с кальцитом можно предположить, что скандий мог поступать в пустоты альпийских жил в виде карбонатных комплексных соединений. Скандий установлен также в бастнезите флюорито-сидеритовых гидротермальных образований.

Скандий в гипергенном процессе

В процессе гипергенеза намечаются два пути миграции скандия, которые определяются нахождением этого элемента в тех или иных минералах материнских пород. Скандий, содержащийся в касситерите, ксенотиме, цирконе, в меньшей степени в вольфрамите и некоторых других минералах, которые не подвергаются в поверхностных условиях сильному разрушению, остается вместе с этими минералами в россыпях. Особый интерес представляют в отношении скандия россыпи, генетически связанные с гранитами и гранитными пегматитами, грейзенами и карбонатитами. Перспективными, по-видимому, являются аллювиальные и элювиально-делювиальные россыпи пирохлора, бадделеита, эвксенита, ортита и других скандиеносных минералов и прибрежно-морские россыпи циркона, монацита, ильменита, касситерита и граната. Интерес представляют также хорошо развитые коры выветривания на гранитах и других изверженных породах, содержащих скандиеносные акцессорные минералы (циркон, касситерит и др.).

Скандий, присутствующий в виде изоморфной примеси в главных породообразующих минералах — пироксене, амфиболе, оливине,— в процессе гипергенеза ведет себя иначе. Эти минералы в гипергенных условиях подвержены значительному разрушению, в связи с чем содержащийся в них скандий высвобождается и может быть перенесен и переотложен или сорбирован глинистыми минералами коры выветривания. В этих условиях решающее значение приобретает ионный потенциал скандия и pH раствора. Скандий относится к элементам с промежуточным значением ионного потенциала (3,59), т. е. таким элементам, которые образуют сравнительно нерастворимые гидроокислы. Как видно из табл. 91, наиболее близкие к скандию ионные потенциалы имеют U, Th, Y, Mg, Fe^{2+}, Mn, а также Zr и Al. С большинством этих элементов скандий тесно ассоциирует в гипергенных образованиях. Вместе с U, TR и Mn скандий накапливается в глинистом цементе песчаников, вместе с Al, Zr — в бокситах, глинах и глинистых сланцах, вместе с Fe^{2+} — в сидерите и некоторых других образованиях железа, вместе с Al, Fe, Mg, Ca, TR, U, Zr — в костных остатках организмов, вместе с U и TR — в золах углей и нефтей.

Выпадение в осадок $Sc(OH)_3$ происходит при pH 6,1, $Fe(OH)_2$ — при pH 5,5, $Al(OH)_3$ — при pH 4. Значение pH природных растворов оказывает большое влияние на поведение в них ионов скандия. В кислом растворе скандий может находиться в растворенном состоянии и переноситься в виде катиона Sc^{3+}. В нейтральном или щелочном растворе скан-

дий выпадает в осадок в виде нерастворимого гидроокисла. Так как природные воды имеют в основном слабокислый (pH 6 у дождевой воды), нейтральный или щелочной (pH 8,3 у морской воды) характер, скандий может переноситься только либо в виде комплексов, например $[Sc(CO_3)_2]^{-1}$, либо в сорбированном состоянии. По той же причине скандий не образует существенных концентраций в воде океана (pH 8,3), где его содержание составляет только около $4 \cdot 10^{-9}$% Sc; постоянно поступающий с материков скандий накапливается в донных осадках. Исследования показали, что содержание скандия как в глубоководных глинах океанов, так и мелководных глинах дельты Миссисипи выше кларкового и колеблется от 0,0012 до 0,0029% (см. табл. 95). Вполне возможно, что значительная часть скандия попадает в океаны вместе с глинистым веществом. Максимович (Maksimovic, 1958) отмечает повышенные коцентрации скандия в глинистых минералах коры выветривания. Присутствие скандия (до 0,005%) в нонтроните коры выветривания (Урал) было установлено И. И. Гинзбургом (Гинзбург, Витовская, 1956).

Вероятно, вместе с глинистым веществом скандий переносился и накапливался при образовании бокситов. Содержание скандия в бокситах СССР осадочного происхождения достигает 0,01% Sc_2O_3 (табл. 96). Концентрация скандия в бокситах определяется содержанием его в материнских породах. Маккензи и Мурата (Mackenzie, Murata, 1952) установили, что в бокситах, образовавшихся за счет разрушения нефелиновых сиенитов (~0,00033% Sc), содержание скандия составляет лишь 0,00069%, т. е. по существу равно кларковому значению. При образовании бокситов за счет разрушения гипербазитов, базитов, туфогенных песчаников, некоторых сланцев и эффузивов содержание Sc_2O_3 в них может составлять от 0,001 до 0,01%.

Некоторое накопление скандия происходит в бурых железняках, которые образовались за счет пород, содержащих скандий. Например, некоторые конгломератовые разности бурых железняков, образование которых генетически связано с магнетитовыми скарнами, содержат ~0,005% Sc_2O_3. По данным В. В. Лукс, содержание Sc_2O_3 в бобово-конгломератовых рудах одного из месторождений Урала достигает 0,0053%.

Помимо ионного потенциала и pH раствора, одним из важных свойств скандия, способствующих его концентрации в гипергенных условиях, является сродство к фосфору, что находит свое подтверждение на примере некоторых природных образований. По данным О. В. Крашенинниковой, скандий накапливается в редкоземельных фосфатах в песчаниках. Наши исследования показали присутствие скандия в костных остатках рыб, сложенных карбонат-фтор-апатитом (до 0,015% Sc_2O_3), а также в псевдоваволлите (0,03% Sc_2O_3) варисцитового месторождения Ферфилд (США). Там же Мроуз и Уэпнер (Mrose, Weppner, 1959) открыли собственный минерал скандия — стерреттит $Sc(PO_4) \cdot 2H_2O$, образовавшийся, как полагают, в приповерхностных условиях.

Важное значение для накопления скандия в осадочных породах имеет углистое вещество. Как было показано некоторыми исследователями (Гольдшмит, 1938; Бурксер и др., 1955; Волков, 1958 и др.), скандий встречается в концентрациях, превышающих кларковые содержания в золах углей, торфа и сырых нефтей. Содержание скандия в золе углей, например, может достигать 0,1% (табл. 97). Следует отметить наличие углистого вещества в глинах, содержащих скандиеносные костные остатки рыб. В скандийсодержащих пестроцветных породах формации Сан де Кристо (плато Колорадо) также встречаются обугленные обломки древесины. По всей вероятности, углистое вещество способствовало осаждению скандия из растворов, либо непосредственно улавливая

Таблица 96

Содержание скандия в осадочных образованиях

Тип образований	Число проб	Sc_2O_3, %	Исследователь
Ил (радиоляриевый и глобигериновый)	2	0,0003	Гольдшмидт (1938)
Красная глина	3	0,0003—0,0007	То же
Мелководные глины дельты Миссисипи	30	0,0012	Young (1954)
Глубоководные глины Тихого океана	20	0,0029	То же
То же	18	0,0027	Goldberg, Arrenius (1958)
» »	9	0,0016	Wedepohl (1960)
Глубоководные глины Атлантического океана	—	0,0013	То же
Глины визейского яруса, Подмосковный бассейн	2886	0,0018	К. П. Волков (1962)
Соленосные глины Ферганы	3	0,00052—0,00097	Данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ
То же Прикаспия	3	0,00032—0,0005	То же
» » Пермской области	3	0,00097—0,0013	» »
» » Тянь-Шаня	4	0,0008—0,0011	» »
» » Памира	13	0,0011—0,0013	« »
Ванадийсодержащие глины Колорадо	3	0,008—0,009	Tschanz a. oth. (1958)
Глины и сланцы	—	0,0015	А. П. Виноградов (1956)
Сланцы, Новая Зеландия	7	0,003—0,009	Taylor (1955)
Доломиты Финской Лапландии	1	0,0001	Sahama (1945)
Доломиты Биннеталя	1	Не обн.	Гольдшмидт (1938)
Карбонатные породы Южной Лапландии	1	» »	Sahama (1945)
Известняки Тодильто, США	—	0,00002	Graff (1960)
Мрамор с углистым веществом	1	0,0003	Данные В. Г. Хрюкина, ИМГРЭ
Окислы железа осадочного происхождения	4	0,001—0,01	Гольдшмидт (1938)
Сидерит Урала	1	0,003	Данные А. Н. Спицына, ИМГРЭ
Марганцевые желваки из глубоководных осадков океана	1	0,0003	Гольдшмидт (1938)
То же, Тихий океан	5	0,001—0,0022	Hewett a. oth (1963)
Костные остатки рыб	26	0,001—0,015	Л. Ф. Борисенко (1961)
Железисто-фосфатные конкреции, Иркутский амфитеатр	2	0,015—0,045	В. Н. Доминиковский, В. Л. Либрович (1957)
Алевролиты и песчаники, Иркутский амфитеатр	6	0,0015—0,0045	То же
Алевролит Южного Сахалина	70	$\leqslant$0,0001—0,006	Данные Ю. Е. Баранова, ИМГРЭ
Аргиллит, глина Южного Сахалина	40	0,0001—0,005	То же
Аргиллит свиты Моррисон, Колорадо, США	32	0,001	Neumann, Elston (1959)
Песчаник, то же	152	0,001	То же
Песчаник Южного Сахалина	35	0,0002—0,003	Данные Ю. Е. Баранова, ИМГРЭ
Песчаник, конгломерат, Южная Дакота, США	—	0,012—0,015	Cuppels (1952)
Пестроцветная формация Сан де Кристо, США	—	0,0001—0,01	Tschanz a. oth (1958)
Песчаник хлорит-серицитовый Горного Алтая	—	0,005	Данные К. А. Волочковича, ИМГРЭ

Таблица 96 (окончание)

Тип образований	Число проб	Sc_2O_3, %	Исследователь
Туффит, туфобрекчия	20	0,0003—0,005	Данные Ю. Е. Баранова, ИМГРЭ
Яшма Южного Сахалина . . .	1	0,0001	То же
Бокситы, Франция и др. . . .	8	0,0003	Гольдшмидт (1938)
Бокситы, Арканзас, США . . .	4	0,0004—0,001	Mackenzie, Murata (1952)
Бокситы, СССР	428	0,001—0,01	К. Ф. Терентьева (1959)
» »	8	0,0005—0,01	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ

его, либо косвенным образом, благодаря выделению H_2S и S^{2-}, образующихся при разрушении органических остатков и создающих восстановительную обстановку. В восстановительной среде выделяются многие минералы урана (формация Сан де Кристо, Колорадо; формация Миссисипи, Онтарио) — браннерит, метатюямунит и др., которые часто содержат скандий. Источником же скандия, вероятно, были кластические породы (песчаники, аргиллиты, алевролиты, туфы), переслаивающиеся с пластами угля или с прослоями песчаников, обогащенных углистым веществом. Многие исследователи как советские, так и зарубежные указывали на повышенные содержания скандия в кластических

Таблица 97

Содержание скандия в золе углей, нефтей и торфа

Порода	Местонахождение	Sc_2O_3, %	Исследователь
Бурый уголь	Подмосковный бассейн, Кряжево-Васильевское	0,0023	К. Ю. Волков (1958)
» »	Подмосковный бассейн, Чипляевское	0,0026	То же
» »	Подмосковный бассейн, Шиповское	0,0025	» »
» »	Подмосковный бассейн, Арцыбашевское	0,0016	» »
» »	Украина	0,0005—0,005	О. А. Кульская, О. Ф. Вдовенко (1961)
» »	Германия	0,0005—0,005	Гольдшмидт (1938)
Лигнит	США, Северная и Южная Дакота	0,001—0,1	Deul, Annell (1956)
»	США, Колорадо	0,001—0,01	
»	» Техас	0,001—0,01	» »
Каменный уголь	СССР	0,0045—0,059	М. П. Белопольский и др. (1961)
» »	Западная Сибирь	0,001—0,1	А. Б. Травин, Н. В. Арнаутов (1956)
» »	Украина, Львовская обл.	0,01—0,03	Е. С. Бурксер и др. (1955)
» »	То же	0,0005—0,03	О. А. Кульская, О. В. Вдовенко (1961)
» »	Германия (группа месторождений) и Англия . .	0,001—0,01	Гольдшмидт (1938)
Торф	Германия	<0,0005	То же
»	Украина, Ровенская и Киевская обл.	0,001	Е. С. Бурксер и др. (1962)
Нефть	То же	0—0,0*n*	Ericksona oth. (1954)
»	—	0,0004?	Krauskopf (1955)

породах, к которым приурочены скандийсодержащие угленосные толщи. По данным Ю. Е. Баранова, содержание скандия в алевролитах и аргиллитах, переслаивающихся с углями (Южный Сахалин), достигает 0,005%. Ньюман и Эльстон (Newman, Elston, 1959) указывали, что содержание скандия в аргиллитах и песчаниках свиты Моррисон (плато Колорадо), вмещающих залежи U-V руд, в которых обнаруживается скандий, составляет $\leqslant$ 0,001%. Таким образом, скандий мог выщелачиваться подземными водами из аргиллитов, алевролитов и песчаников и высаживаться в пластах этой же толщи, обогащенных углистым веществом. Однако часть скандия, установленная в золе углей содержится в кластическом материале.

Скандий в метаморфических процессах

Образующиеся при метаморфизме породы — сланцы, гнейсы, амфиболиты, песчаники — довольно часто содержат скандий в количествах,

Таблица 98

Скандий в метаморфических породах

Порода, местонахождение	Содержание, %	Исследователь
Серый тальковый сланец, Виргиния, США	0,001	Goldschmidt, Peters (1931)
Хлоритовый сланец, Вермонт, США	0,001	То же
Графитовый » Суматра	0,002	Tongeren (1938)
Тальковый » Соданкиля, Финляндия	0,0001	Sahama (1945)
Серицитовый » Финляндия	0,0003	То же
Глинистые сланцы девонской формации Литлтон, США	0,0017	Shaw (1954)
Кварцево-альбитово-биотитовый сланец, Новая Зеландия	0,0056	Taylor (1955)
Биотитовые слюдяные сланцы, село Анновка, УССР	0,0009	Е. С. Буркер и др. (1955)
Сланцы, село Лелековское, Копань, УССР	0,012	То же
Палеозойские глинистые сланцы, Европа . .	0,0023	Wedepohl (1960)
» » Япония	0,0021	То же
Роговообманковый сланец, Восточный Саян	0,004	Данные В. В. Булдакова, ИМГРЭ
Филлитовый сланец » »	0,0065	То же
Ороговикованный сланец Удакан	$\leqslant$0,005	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
Филлит, Печенга	0,0026	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Пироксеново-плагиоклазовый гнейс, село Вишня, УССР	0,0001	Е. С. Буркер и др. (1955)
Биотитово-плагиоклазово-амфиболовый гнейс, Ленинские хутора, УССР	0,015	То же
Гнейс, Бразилия	0,0006	Herz, Dutra (1960)
Амфиболовый гнейс, Урал	0,0015	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
Кварциты, Южная Лапландия	0,0001	Sahama (1945)
Кварцитовидный песчаник (с халькозином, борнитом, магнетитом, гематитом), Удокан	$\leqslant$0,005	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
Амфиболит, Южная Норвегия	0,002	Goldschmidt (1933)
» Соданкиля, Финляндия	0,0003	Sahama (1945)
» Салла »	0,001	То же
» Старый Крым	0,0015	Е. С. Буркер и др. (1955)
» Алакуртти, Северная Карелия	0,005	Л. Ф. Борисенко (1961)
» Вишневые горы, Урал	0,001	То же
» Нижне-Тагильский массив, Урал	0,005	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ

Генетические типы скандиеносных месторождений

Процесс минералообразования	Тип месторождений	Вмещающие породы	Характерный парагенезис	Скандиеносные минералы	Примеры
			Эндогенные		
Магматический	Титаномагнетитовый в пироксенитах, горнблендитах и габбро	Зеленокаменные эффузивно-осадочные породы, амфиболиты и др. метаморфизованные породы	Пироксен, амфибол, титаномагнетит и оливин		Урал
Пегматитовый	Плагиоклазо-микроклиновые пегматиты с редкоземельными минералами	Граниты, гранитогнейсы, габбро, амфиболиты	Кварц, плагиоклаз, микроклин, биотит, мусковит, реже клевеландит	Тортвейтит, эвксенит, хлопинит, обручевит, ампангабеит, самарскит, фергюсонит, ксенотим, ортит, гадолинит, циртолит и др.	Европейская часть СССР, Карелия, Иттерби, Швеция; Ивеланд и др., Южная Норвегия; о-в Мадагаскар; Япония
	Альбитово-сподуменовые пегматиты	Граниты (эндоконтактная часть) и различные породы кровли интрузивов	Микроклин, кварц, мусковит, альбит, турмалин (черный)	Касситерит и колумбит	Восточные Саяны; Борщевочный кряж, Забайкалье
Пневматолито-гидротермальный	Альбитизированные граниты	Граниты	Кварц, альбит, микроклин, биотит	Колумбит-танталит, малакон	Казахстан
	Грейзены и кварцево-жильные месторождения, сопровождающиеся грейзенами	Граниты, гранит-порфиры и вмещающие их алюмосиликатные породы	Кварц, мусковит, топаз, флюорит, турмалин	Вольфрамит, браннерит, касситерит, мусковит, берилл, циннвальдит	Казахстан; Сибирь; Циннвальд, Садисдорф (ГДР)
	Скарны слюдисто-флюоритово-магнетитовые	Известняки (зона контакта с гранитами)	Флюорит, магнетит, везувиан	Беррил, ферримусковит, мусковит, гельвин	Казахстан
	Скарны магнетит-пироксен-амфиболовые	Зона контакта сиенитов с эффузивно-осадочными породами	Гранат, эпидот, магнетит	Пироксен, амфибол	Урал
	Карбонатиты	Ультраосновные и щелочные породы	Кальцит	Бадделеит, пирохлор, пироксен, оливин	Арбарастах, Якутия
	Давидитовая минерализация в древних комплексах	Гнейсы, кварциты, амфиболиты	Биотит, кварц, ильменит, рутил, гематит	Давидит	Радиум Хилл, Австралия
Гидротермальный	Сульфидно-вольфрамитовые и сульфидно-касситеритовые	Граниты и вмещающие их алюмосиликатные породы	Кварц, халькопирит, пирит, сфалерит, висмутин, турмалин и др.	Вольфрамит, касситерит	Восточное Забайкалье; Северо-восточная Азия
	Низкотемпературные ферберитовые	Сланцы, гнейсы	Роговиковый кварц, халцедон, киноварь, антимонит	Ферберит	Восточное Забайкалье
	Альпийские жилы	Гранит	Кальцит	Бацит	Бавено, Италия; Швейцария
	Флюорит-сидеритовые образования	Терригенно-карбонатные породы	Флюорит, сидерит, барит	Бастнезит	Сибирь
			Экзогенные		
	Россыпи	Пески, алевролиты и др.	Кварц, топаз, гранат, рутил	Касситерит, вольфрамит, циркон, колумбит, минералы TR	Европейская часть СССР, Мабл Бар, Австралия
	Кора выветривания на гипербазитах	—	Магнезит, опал, халцедон	Каолин, гиббсит, нонтронит	Тортон, Югославия; Урал
	Кора выветривания на гранитах	—	Каолин	Циркон, колумбит, касситерит	Украина
	Кора выветривания на барит-флюорит-сидеритовых жилах с минералами TR	—	Гидрогётит, галлуазит, штаффелит	Бастнезит, ферригаллуазит, монтмориллонит, пиролюзит	Сибирь
	Сорбционные осадочные:				
	в песчаниках	Песчаники	Асболан, пиролюзит, лимонит	Рабдофанит (?), гидроокислы TR	Украина
	в глинах, содержащих костные остатки рыб	Глины	Пирит, монтмориллонит	Коллофан, карбонат-фторапатит и другие фосфаты	Кавказ
	в пестроцветах типа «плато-Колорадо»	Аркозы, алевролиты, песчаники	Лимонит, халькопирит, малахит, метатюямунит, органика	?	Сан де Кристо, США
	в медистых песчаниках	Песчаники, алевролиты	Борнит, халькозин, магнетит,	?	Удокан, Восточная Сибирь
	в конгломератах	Аркозы, кварциты	Кварц, пирит, серицит-хлорит, уранинит, тухолит	Браннерит	Район Блайнд-Ривер, Канада
	бокситы	Граувакки, аргиллиты	Гидроаргиллит, гиббсит, бемит, диаспор	Сидерит, хлорит, гидрослюды, глинистые минералы	Арканзас, США
	угли и сырая нефть	Алевролит, аргиллит, песчаники	—	—	Южный Сахалин; Дакота, США
	бурый железняк (бобово-конгломератовый)	—	Гидрослюды	Гидроокислы железа, глинистые минералы	Урал
	Выделения варисцита в пустотах или брекчированных зонах	Фосфатные отложения	Халцедон, лимонит	Стерреттит, крандаллит, псевдовавеллит	Фэрфилд, США

превышающих кларк (обычно в два-три раза). Такие несколько повышенные содержания скандия в метаморфических породах, по-видимому, могут быть объяснены его довольно высокими, по сравнению с другими осадочными породами, содержаниями в глинах и некоторых разновидностях песчаников, послуживших материалом для образования метаморфических пород. Дополнительного существенного привноса скандия в процессе метаморфизма, видимо, не было. Наблюдаемая в отдельных случаях некоторая концентрация скандия (до 0,01%) скорее всего объясняется его перераспределением в толще метаморфических пород (табл. 98).

* *
*

Подводя итог обзору путей миграции и факторов концентрации и рассеяния скандия в процессах минералообразования, можно дать следующую оценку перспективности месторождений различных генетических типов на скандий (табл. 99). Наиболее перспективными, исходя из потребностей современного производства, являются такие месторождения, в которых скандий содержится в виде примеси от 0,00n до 0,n% в различных минералах (см. табл. 90). Известные же в настоящее время месторождения собственных минералов скандия очень незначительны по масштабам и вряд ли могут решать проблему скандиевого сырья. Поэтому наиболее перспективным является попутное получение скандия при производстве Fe, U, Th, Al, W, Sn, Nb, Ta, Li, TR, Zr, Be. Некоторое количество скандия, вероятно, может быть получено из зол каменных углей и нефтей. В настоящее время уже известны технологические схемы попутного извлечения скандия при производстве W, Sn, Be, U, TR. Разработка новых схем для попутного получения скандия, в особенности при производстве Fe, Al, U, Zr значительно увеличит добычу скандия, что в свою очередь даст возможность расширить области его применения.

Наиболее значительными запасами скандия обладают некоторые типы осадочных месторождений: россыпные месторождения циркона; конгломераты с урановой минерализацией; глины, содержащие костные остатки рыб; бокситы и др., а также железорудные титаномагнетитовые месторождения, генетически связанные с массивами ультраосновных пород. Огромные масштабы некоторых железорудных магматических месторождений при довольно стабильных содержаниях скандия (0,01—0,02% Sc_2O_3) в рудных пироксенитах позволяют считать их одним из перспективных источников скандия.

ИТТРИЙ

Иттрий — элемент третьей группы пятого периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Относится он к подгруппе скандия и расположен между Ga, In, Sr и Zr. Название происходит от шведской деревни Иттерби, близ которой в конце XVIII в. был обнаружен иттрийсодержащий минерал — гадолинит.

Иттрий и иттриевые земли выделены в 1794 г. финским химиком Гадолином.

Иттрий имеет порядковый номер 39, атомный вес 88,92. Его ядро состоит из 50 нейтронов и 39 протонов. Существует лишь один изотоп иттрия — Y^{39}. Строение электронных орбит атома следующее: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^1(5s)^2$.

По своей основности иттрий и лантаноиды иттриевой группы (Dy—Lu) примерно соответствуют магнию, в то время как лантаноиды цериевой группы являются более сильными основаниями, примерно соответствующими кальцию.

Иттрий устойчиво трехвалентен. Его ионный радиус — 1,06 Å (по Гольдшмидту) почти равен ионному радиусу диспрозия. По остальным кристаллохимическим и химическим свойствам более близок к элементам иттриевой группы, чем цериевой (см. табл. 112, на стр. 224), вместе с которыми он всегда встречается в природе.

Простые фториды, фосфаты и карбонаты иттрия в воде нерастворимы. В то же время аналогичные комплексные соединения типа Na_3YF_6, $Na_3Y(CO_3)_3$ и т. д. являются хорошо растворимыми, лучше, чем соответствующие соединения цериевых лантаноидов. В подобной комплексной форме наиболее вероятен перенос иттрия минералообразующими растворами.

Во многих случаях иттрий используется в промышленности совместно с редкоземельными элементами, так как входит в состав мишметалла и других смешанных соединений.

Исключительно важное значение приобрели в радиоэлектронике иттриевые гранаты, позволившие создать серию новых приборов. Большое будущее предсказывается металлическому иттрию и сплавам на его основе как конструкционному материалу для атомной техники, ракетостроения и космических кораблей благодаря сочетанию в нем ряда благоприятных физических и механических свойств (малый удельный вес, высокая температура плавления, сравнительно малое сечение поглощения тепловых нейтронов).

Эффективное воздействие оказывают добавки иттрия на улучшение свойств ванадия и сплавов с хромом, а также в качестве модифицирующей добавки к чугуну.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Среднее содержание иттрия в земной коре 0,0028% (по Гольдшмидту). Из лантаноидов лишь один церий превосходит его по распространенности.

Иттрий образует 18 собственных минералов, содержащих более 5—10% Y_2O_3 (табл. 100). Эти минералы принадлежат к классам силикатов (7), окислов (5), фторидов (3), фосфатов (2) и карбонатов (1).

Кроме того, известны иттриевые разновидности ряда лантаноидных (преимущественно цериевых) минералов: эшинита, давидита, бастнезита, паризита, синхизита, бритолита и ортита.

Таблица 100

Собственно иттриевые минералы

Минерал	Формула	Содержание Y_2O_3, %
Фториды		
Иттрофлюорит	(Y, Ca) $(F, O)_2$	9,6
Гагаринит	$Na(Y, Ca, Na)_2F_6$	19
Чухровит	$YCa_3Al_2(SO_4)F_{13}\cdot 10H_2O$	7,2
Окислы		
Обручевит	$(Y, U, Ca)_{2-x}Nb_2O_6(OH)_{1+x}$	8,3
Кобеит	$(Y, U)(Ti, Zr, Fe, Nb)_2(O, OH)_6$	13
Фергюсонит	$(Y, Ca, U, Th)(Ti, Nb)O_4$	26
Эвксенит	$Y(Nb, Ti)_2(O, OH)_6$	20
Самарскит	$(Y, Gd, U, Fe)Nb_2O_6$	8
Карбонаты		
Тенгерит	$Y_2(CO_3)_3\cdot nH_2O$	25
Фосфаты		
Ксенотим	YPO_4	36
Черчит	$YPO_4\cdot 2H_2O$	26
Силикаты		
Гадолинит	$Y_2FeBe_2[SiO_4]_2O_2$	30
Кейльгауит	$(Y, Ca)(Al, Ti)O[SiO_4]$	6
Спенсит	$Y_2Ca_3FeAl[B_3Si_4O_{21}]$	17
Гелландит	$Y_2Ca_2Al_2Si_3O_{14}\cdot 4H_2O$	20
Таленит	$Y_2[Si_2O_7]$	33
Каппеленит	$Y_6BaB_6Si_3O_{25}$	28
Кайпозит	$Y_2Ca_2[Si_4O_{12}](CO_3)\cdot H_2O$	19

Из числа иттриевых минералов наибольшим распространением пользуются ксенотим, фергюсонит, эвксенит, гадолинит и черчит. Иттриевые минералы встречаются почти исключительно в гранитоидах и связанных с ними месторождениях (пегматитовых, пневматолитовых и гидротермальных). В парагенетической ассоциации с иттриевыми минералами обычно находятся цериевые минералы (монацит, ортит), циркон, сфен, спессартин, флюорит, биотит, магнетит, молибденит и др. Иттриевые минералы, особенно групп окислов и силикатов, имеют сложный химический состав, содержат много урана (замещающего иттрий) и часто находятся в метамиктном состоянии.

Таблица 101

Основные минералы, содержащие иттрий

Минерал	Формула	Максимальное содержание Y_2O_3, %	Порода, месторождение	Исследователь
Фториды				
Флюорит	CaF_2	1,5(Y)	Гидротермалит гранитов, Казахстан, Кара-Оба	Л. П. Ермилова и др. (1960)
Окислы				
Уранинит	UO_2	7,5	Пегматит гранитов, Япония, Иисака	Дэна и др. (1951)
Бетафит	$(Ca_{1,5}U_{0,5})$ $[TiNbO_7]$	1,3	Пегматит гранитов, Сибирь	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Браннерит	UTi_2O_6	3,0	Метаморфизованный конгломерат, Канада, Блайнд Ривер	Roscoe (1959)
Колумбит	$FeNb_2O_6$	0,8	Пегматит гранитов, Урал	Данные Б. А. Макарочкина
Ферсмит	$CaNb_2O_6$	2,0	Фенит, Урал, Вишневые горы	А. Г. Жабин и др. (1960)
Ильменит	$FeTiO_3$	0,3	Пегматит, щелочных гранитов Якутия	В. Н. Зуев и др. (1961)
Циркелит	$CaZrTi_2O_7$	2,0	Щелочной сиенит, Кольский п-ов, Ловозеро	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Вольфраматы				
Иттротунгстит . .	$Y_2(WO_4)_3 \cdot nH_2O$	9(?)	Гипергенный, Малайя, Крамат Пулай	Butler (1957)
Карбонаты				
Сидерит	$FeCO_3$	0,8	Альбитит щелочных граносиенитов, Тува	Данные В. Б. Александрова, ИМГРЭ
Силикаты				
Торит	$ThSiO_4$	6,0	Пегматит гранитов, Япония	Frondel (1958)
Циркон	$ZrSiO_4$	9,0	То же	То же
Спессартин	$(Mn_2Fe)Al_2Si_3O_{12}$	1,5	Пегматит щелочных гранитов, Кольский п-ов, Кейвы	И. В. Бельков (1958)
Эпидот	$Ca_2Al_3[Si_2O_7]$ $[SiO_4]O(OH)$	1,6	Гранит Восточного Саяна	Данные В. В. Ляховича, ИМГРЭ
Эвдиалит	$Na_2(Ca_5FeZr)Si_9O_{24}(OH, Cl)_2$	2,9	Пегматит щелочных сиенитов, Бурятия, Ботогол	Данные К. А. Жук-Почекутова, ИМГРЭ
Мизерит	$KCa_5Si_6O_{17}F$	3,0	Альбитит, Восточная Сибирь	И. И. Куприянова, З. В. Васильева (1961)

Помимо собственных минералов, иттрий в виде изоморфной примеси находится почти во всех минералах (около двухсот), содержащих в тех или иных количествах лантаноиды (см. табл. 111). Наиболее распространенными иттрийсодержащими минералами являются минералы Ca, U, Th, Zr, Fe, Mn: флюорит, уранинит, торит, циркон, колумбит, ферсмит и др. (табл. 101). Из них особенно высокие содержания иттрия установлены в ураните — до 7,5% Y_2O_3, цирконе — до 9,0, торите — до 6,0 и иттротунгстите — до 0,9.

Для иттрия в собственных и иттрийсодержащих минералах характерен изовалентный и гетеровалентный изоморфизм.

Изовалентный изоморфизм проявлен у иттрия с тяжелыми лантаноидами иттриевой группы и скандием.

Иттрий является главным редкоземельным элементом в минералах и составах TR с максимумами лантаноидов на Dy, Er, Yb. Содержание иттрия в этих минералах (ксенотиме, фергюсоните и др.) достигает 50% (до 75% на ΣTR), причем оно примерно в три раза больше суммы содержаний тяжелых лантаноидов (фиг. 13). В давидите иттрий обратно коррелирует с лантаном.

Скандий замещается иттрием в тортвейтите, а иттрий скандием — в ксенотиме, фергюсоните и других иттриевых минералах.

Гетеровалентный изоморфизм развит у иттрия с Ca, Zr, U, Pb, Mn, Fo и другими близкими с ним кристаллохимически элементами.

Основными схемами гетеровалентного изоморфизма являются следующие:

$$Y^{3+}Ti^{4+} \rightarrow Ca^{2+}Nb^{5+}$$ — эвксенит — ферсмит;

$$Y^{3+}P^{5+} \rightarrow Zr^{4+}Si^{4+}$$ — ксенотим — циркон;

$$Y^{3+}O^{2-} \rightarrow Ca^{2+}F^{1-}$$ — иттрофлюорит — флюорит;

$$Y^{3+}Fe^{2+} \rightarrow Ca^{2+}Al^{3+}$$ — иттриевый ортит — эпидот,

а также получившие подтверждение экспериментальным путем схемы:

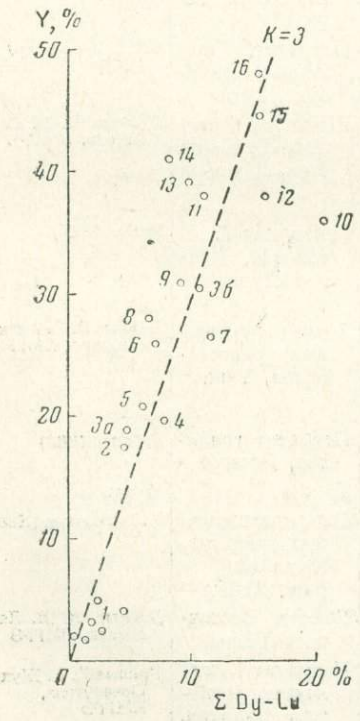
$$Y^{3+}Al^{3+} \rightarrow (Mn, Fe)^{2+}Si^{4+}$$ — спессартин;

$$Y^{3+} \rightarrow U^{4+}O^{2-}_{0,5}$$ — уранинит;

$$Y^{3+}B^{3+} \rightarrow Ca^{2+}C^{4+}$$ — кальцит;

$$Y^{3+}S^{2-}_{0,5} \rightarrow Pb^{2+}$$ — галенит.

Наиболее широко представлен изоморфизм иттрия с кальцием. Иттрием преимущественно замещается кальций в тех минералах, в которых он характеризуется низкими координационными числами (шесть — восемь — в сфене, кальците, эпидоте и др.).



Фиг. 13. Зависимость между содержаниями иттрия и тяжелых лантаноидов (Dy—Lu)

1 — ринколит; *2* — сфен; *3а* и *3б* — эвдиалит; *4* — кларковое соотношение; *5* — ортит; *6* — бритолит; *7* — апатит; *8* — апофиллит; *9* — синхизит; *10* — эшинит; *11* — торит; *12* — гадолинит; *13* — мизерит; *14* — чухровит; *15* — ксенотим; *16* — самарскит

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Во всех геологических процессах иттрию сопутствуют лантаноиды, особенно тяжелые иттриевой группы. В отличие от лантаноидов иттрий концентрируется лишь в гранитоидах и связанных с ними месторождениях. Имеются отличия и в миграционной способности иттрия и тяжелых лантаноидов при процессах выветривания.

Иттрий в магматическом процессе

Данных по среднему содержанию иттрия в различных типах пород очень мало. Обычно это спектральные анализы отдельных исследователей, собранные и обобщенные Турекьяном и Ведеполем (табл. 102). Эти данные свидетельствуют о закономерном увеличении содержания иттрия от ультраосновных и основных пород к кислым.

Таблица 102

Среднее содержание иттрия в различных типах изверженных пород
(Turekian, Wedepohl, 1961)

Породы	Y, %	Породы	Y, %
Ультраосновные	0,000*n*	Граниты	0,0040
Основные	0,0021	Сиениты	0,0020
Гранодиориты	0,0035		

Ультраосновные и основные породы содержат весьма малые количества иттрия (табл. 103), обычно меньше кларковых.

В основных породах иттрий рассеивается в кальциевых акцессорных минералах: апатите — 0,07% Y_2O_3, сфене — 0,2, гранате — 0,1, перовските — 0,1 (табл. 104) и, вероятно, плагиоклазах, амфиболах и пироксенах. Значительных концентраций и собственных минералов иттрий в габброидах обычно не образует. Иногда в генетической связи с этими породами отмечается оригинальный собственный лантан-иттриевый минерал — давидит (6—18% TR_2O_3). Давидитовая минерализация в широких масштабах представлена в Мозамбике (Тете), где этот минерал обнаружен в измененном скаполитизированном габбро, их пегматитах и гидротермалитах. Эти образования приурочены в основном к тектонически ослабленным зонам в краевых частях массива (Davidson, Bennet, 1950). Давидит содержит около 0,4% иттрия. Этот же минерал в последнее время был встречен в основных породах плагиоклаз-амфиболового состава в СССР (Петросян, 1961). Давидит обычно ассоциирует с ильменитом, сфеном, скаполитом, гиперстеном, тремолитом — минералами кальция, магния, двухвалентного железа, титана. Для иттрия этих образований характерна парагенетическая ассоциация с U, TR, Ti и Fe.

В щелочных разновидностях пород ультраосновного и основного комплексов обычно не наблюдается значительных концентраций иттрия. Так, щелочные ультраосновные породы Кольского п-ва (пироксениты, мельтейгиты и др.) содержат лишь около 0,0003% иттрия, целиком находящегося в рассеянной форме в составе андрадита (до 0,1%),

Таблица 103

Содержание иттрия в изверженных породах *

Порода, местонахождение	Y_2O_3, %	Исследователь
Ультраосновные и основные		
Перидотит, Полярный Урал, Слюдяная горка . . .	0,0005	Ю. А. Балашов, Н. В. Туранская (1962)
Габбро-долерит, Южная Лапландия	0,0006	Сахама (1952)
Ультраосновные щелочные породы, Кольский п-ов	0,0003	Данные А. А. Кухаренко
Щелочной габброид, Киргизия, Сандык	0,004	Б. И. Злобин, Ю. А. Балашов (1961)
Гранитоиды		
Гранофир, Финляндия, Сорка	0,0089	Сахама (1952)
Юноархейский гранит, Финляндия, Юва	0,032	То же
Древнеархейский гранит, Финляндия, Астельсхолм	0,003	» »
Диорит, Киргизия, Сусамыр	0,008	Данные Ю. А. Балашова
Гранодиорит, то же	0,004	То же
Лейкократовый гранит, то же	0,009	» »
Аплит, то же	0,018	» »
Среднее для массива Сусамыр	0,005	» »
Нефелиновые и щелочные сиениты		
Щелочной сиенит, Киргизия, Сандык	0,005	Б. И. Злобин, Ю. А. Балашов (1961)
Нефелиновый сиенит, Кольский п-ов, Сахариок . .	0,068	Данные Ю. А. Балашова
Хибинит и фойяит, Кольский п-ов, Хибины	0,007	То же
Нефелиновый сиенит (древний комплекс), Кольский п-ов, Ловозеро	0,008	Ю. А. Балашов (1962)
Нефелиновый сиенит (дифференцированный комплекс), Кольский п-ов, Ловозеро	0,018	То же
Комплекс эвдиалитовых луявритов, Кольский п-ов, Ловозеро	0,055	» »
Среднее для Ловозерского массива	0,025	» »

* Содержания иттрия высчитывались на основании рентгеноспектральных определений состава редких земель (см. табл. 114 и др.).

сфена, амфиболов и пироксенов. В щелочных габброидах массива Сандык (Киргизия), содержащих 0,004% Y, иттрий также идет по пути рассеяния в плагиоклазах, сфене и апатите.

Значительно больше иттрия и собственно иттриевых минералов в различных гранитоидах, хотя известны и гранитоиды, лишенные иттриевой минерализации. Таковы щелочные баркевикитовые граниты и граносиениты, с которыми генетически связаны крупнейшие гидротермальные месторождения бастнезита, флюорита и гематита (Калифорния, Монголия и др.).

Бóльшая часть иттрия в гранитоидах, в отличие от ультраосновных и основных пород, связана с собственно иттриевыми минералами. Ведущие иттрийсодержащие минералы гранитоидов (апатит, сфен, циркон и др.) обычно содержат более высокие количества иттрия (до 3,3% Y_2O_3), чем те же самые минералы из ультраосновных и основных пород.

В кислых дифференциатах габброидов — гранодиоритах и плагиогранитах — не наблюдается обычно собственных иттриевых

Таблица 104

Содержание иттрия в эндогенных минералах

Минерал	Порода, местонахождение	Y_2O_3, %	Исследователь
	Связанные с основными породами		
Андрадит	Щелочной пироксенит, Африканда	0,1	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Апатит	Габбро, Западная Тува, Эдыгей	0,07	В. В. Ляхович (1962)
Сфен	» Урал, Павда	0,2	То же
Анортит	» Урал	0,00*n*	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Давидит	Измененное скаполитизированное габбро, Мозамбик	0,4	Butler (1961)
Перовскит	Скарн габбро, Урал	0,1	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
	Связанные с гранитоидами		
	Гранитный ряд		
Фергюсонит	Граниты, Средняя Азия	20	Данные И. Е. Сморчкова
Гадолинит	» » »	25	То же
Ксенотим	» Урал	30	Данные Е. И. Семенова. ИМГРЭ
Кайнозит	» Тува	20	Данные В. И. Нонешниковой, ИМГРЭ
Циркон	» Украина, Екатериновка	3,3	Данные В. В. Ляховича, ИМГРЭ
Апатит	» » Кировоградская обл.	0,1	Л. К. Гаврилова, Н. В. Туранская (1958)
Сфен	» Дальний Восток, Шмаковский массив	2,0	Данные В. В. Ляховича, ИМГРЭ
Спессартин	» Урал, Мурзинка	0,3	То же
Эпидот	» Восточный Саян, р. Тагул-Гутара	1,6	» »
Флюорит	» Западная Тува, Алаш	1,3	» »
Иттрофлюорит	Пегматиты, Норвегия, Хундхолмен	8,1	Дэна и др. (1951)
Уранинит	» Европейская часть СССР	1,5	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Обручевит	» » »	8	А. П. Калита (1961)
Давидит	» Норвегия, Ивеланд	3,4	Neumann, Sverdrup (1960)
Фергюсонит	» » Ризер	27	А. И. Гинзбург и др. (1960)
Самарскит	» Сибирь	8	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Эвксенит	» Европейская часть СССР	11	А. П. Калита (1961)
Эшинит	» Монголия	3,5	Го Чен-цзи (1958)
Монацит	» Колорадо	2,0	Heinrich, Gross (1960)
Ксенотим	» Европейская часть СССР	45	Э. Е. Вайнштейн и др. (1956)
Гадолинит	» Европейская часть СССР	31	Данные Г. Д. Афанасьева
Кейльгауит	» Норвегия, Крагеро	6	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Гелландит	» » »	20	Brögger (1890)
Таленит	» Швеция	33	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Y-ортит	» Европейская часть СССР	5,5	А. Н. Лабунцов (1939)
Уранинит	» Европейская часть СССР	1,5	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ

Таблица 104 (продолжение)

Минерал	Порода, местонахождение	Y_2O_3, %	Исследователь
Бетафит . . .	Пегматиты, Сибирь	1,3	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Апатит	» Забайкалье	0,9	В. А. Корнетова, З. В. Васильева (1961)
Эпидот	» Средний Урал, г. Слюдяная	0,7	Данные Д. А. Минеева, ИМГРЭ
Тортвейтит . .	» Мадагаскар	9	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Торит	» Норвегия	3	То же
Циртолит . .	» Япония	3,3	» »
Иттрофлюорит .	Гидротермалиты, Средняя Азия	9,0	В. Н. Зуев, А. В. Костерин (1960)
Y-синхизит . .	» Средняя Азия	18	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Ксенотим . . .	» Магаданская обл.	36	То же
Шеелит	» Казахстан	0,1	» »
Ненадкевит . .	» СССР	0,5	» »

Габброидный ряд

Андрадит . . .	Скарн плагиогранитов, Закавказье, Дашкесан	0,05	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Спенсит	Пегматит, Нью-Джерси, Скраб Оукс	12	Jaffe, Molinski (1962)
Y-синхизит . .	Гидротермалит, то же	20	Smith a. oth. (1960)

Щелочной ряд

Церит	Пегматит граносиенитов, Колорадо	2,2	Murata a. oth. (1957)
Фергюсонит . .	Пегматит гранитов, Европейская часть	20	И. В. Бельков (1958)
Y-бритолит . .	» » »	18	Данные Н. И. Плетневой
Кейльгауит . .	» » »	4	То же
Гадолинит . .	» » »	30	И. В. Бельков (1958)
Таленит . . .	» » »	36	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Спессартин . .	» » »	1,5	То же
Флюорит . . .	» » »	0,3	» »
Мариньякит . .	Альбитит граносиенитов, Сибирь	1,8	Н. З. Скоробогатова (1961)
Фергюсонит . .	» » »	19,5	Е. А. Петрова (1961)
Эвксенит . . .	» » »	17	В. Б. Александров (1957)
Сидерит . . .	» » »	0,8	То же
Циртолит . . .	» » »	1,5	Е. А. Петрова (1961)
Гагаринит . . .	Альбитит гранитов, Казахстан	19	А. В. Степанов, Э. А. Северов (1961)
Мизерит . . .	Метасоматит гранитов, Восточная Сибирь	2,96	И. И. Куприянова, З. В. Васильева (1961)
Флюорит . . .	Гидротермалит граносиенитов, Сибирь	0,20	Данные А. П. Хомякова, ИМГРЭ
Анкерит . . .	То же	0,05	То же
Паризит . . .	» »	3	» »

Таблица 104 (окончание)

Минерал	Порода, местонахождение	Y_2O_3, %	Исследователь
Связанные с нефелиновыми и щелочными сиенитами			
Бритолит	Нефелиновый сиенит, Европейская часть СССР	10	И. В. Бельков (1958)
Эгирин-авгит	То же, Тува	0,00*n*	Данные А. С. Павленко
Эвдиалит	» » Ловозеро	0,4	Данные Е. И. Семенова ИМГРЭ
Стенструпин	Содалитовый сиенит, Гренландия	3	То же
Циркелит	Сиенит, Ловозеро	1,7	» »
Циркон	» »	0,8	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Пирофанит	Пегматит нефелиновых сиенитов, Ловозеро	0,1	Данные Е. И. Семенова ИМГРЭ
Шизолит	То же, Ловозеро	0,1	То же
Апофиллит	» » »	0,2	» »
Ринколит	» » Хибины	0,9	Ю. С. Слепнев (1957$_2$)
Эвдиалит	Пегматит сиенитов, Бурятия, Ботогол	3	Данные К. А. Жук-Почекутова, ИМГРЭ
Ферсмит	» » Урал	0,7	А. Г. Жабин и др. (1960)
Эшинит	» » »	4,2	Б. А. Макарочкин и др. (1959$_2$)
Меланоцерит	» » Норвегия, Ланге-зундфиорд	8	Brögger (1890)
Каппеленит	То же	27	То же

минералов. Спенсит и иттриевый синхизит образуются в них в незначительных количествах только на контакте с рудными телами, являющимися продуктами более поздних процессов минералообразования. В самих гранодиоритах и плагиогранитах иттрий концентрируется в сфене и апатите, содержащих до 2% Y_2O_3.

Наиболее широко иттрий распространен в нормальных гранитах, содержание иттрия в которых достигает 0,03% (см. табл. 103). Характерными акцессорными минералами этих пород являются фергюсонит, ксенотим, гадолинит, кайнозит, а также циркон, апатит, сфен, спессартин, эпидот, флюорит и другие минералы, содержащие до 1—3% Y_2O_3. В некоторых случаях иттриевая минерализация в гранитах настолько значительна, что такие граниты представляют промышленный интерес. Такими объектами являются крупнозернистые граниты с фергюсонитом и уранитом на месторождении Куллампатта (район Мадурай, штат Мадрас, Индия). В этом месторождении совместно с иттриевыми минералами находятся гранат, слюда, магнетит, циркон. турмалин и рутил. Содержание U_3O_8 в руде составляет 0,067%, иттрия — вероятно, больше. Иттрий на этих месторождениях ассоциирует с Ca, U, TR, Fe, Be, Nb, Ta, Ti и др.

Значительные концентрации редких земель и в первую очередь иттрия наблюдаются также в связи с щелочными разновидностями гранитов — эгирин-арфведсонитовыми, рибекитовыми, биотитовыми. С этими гранитами Европейской части СССР, Казахстана, Нигерии связана разнообразная существенно иттриевая минерализация (фергюсонит, эвксенит, гагаринит). В рибекитовых гранитах, согласно А. А. Беусу и др.

(1963), содержится 0,05—0,4% TR_2O_3 с преобладанием иттрия. В них, помимо собственных иттриевых минералов, иттрий (до 1%) находится также в составе флюорита, торита, циркона и самих колумбита и пирохлора. Ряд исследователей (Э. А. Северов и др.) связывают редкометальную, в том числе и редкоземельную, минерализацию этих гранитов с позднейшей метасоматической альбитизацией.

Щелочные граниты некоторых районов или россыпи, образовавшиеся за их счет, могут наряду с ниобием и танталом представить промышленный интерес и на иттрий.

В заключение следует отметить, что во всех разновидностях гранитоидов обычно обогащены иттрием наиболее поздние их фации и фазы, а также аплиты. Так, например, в Сусамырском интрузиве Киргизии содержание иттрия закономерно возрастает от 0,008% Y_2O_3 в диорите до 0,018% — в аплите. То же наблюдается и в дифференцированном Скаергардском массиве Гренландии, в котором содержание иттрия от основных членов к кислым существенно увеличивается с 0,007 до 0,025% (Hamilton, 1960).

Нефелиновые сиениты лишены собственно иттриевой минерализации, однако содержание иттрия в них иногда достигает 0,06%. Дело в том, что иттрий в этих породах обычно изоморфно рассеивается в решетках некоторых цирконневых, кальциевых и цериевых минералов: эвдиалите — 0,4% Y_2O_3, цирконе — 0,8, бритолите — до 10. Относительно обогащаются иттрием некоторые нефелиновые сиениты, богатые калием (рисчорриты Хибин).

Некоторые нефелиновые сиениты поздней фазы — эвдиалитовые луявриты — содержат в три раза больше иттрия, чем породы более раннего, дифференцированного комплекса. В этом последнем лейкократовые нефелиновые сиениты — фойяиты — значительно обогащены иттрием по сравнению с меланократовыми породами — луявритами (Балашов, Туранская, 1960_1). Связано это с тем, что фойяиты и эвдиалитовые луявриты обогащены иттрийсодержащим эвдиалитом.

Таким образом, в магматическом процессе концентрация иттрия характерна для наиболее поздних дифференциатов, обогащенных кремнием, щелочами, фтором. Содержание иттрия в этих породах, как правило, прямо коррелирует с содержанием урана, тантала, гафния. Поздние кислые дифференциаты бедны кальцием, поэтому иттрий в них преимущественно образует собственные минералы, а не рассеивается в массе кальциевых минералов.

Иттрий в пегматитовом процессе

Разнообразная иттриевая минерализация проявлена в пегматитах только гранитоидов. Таковы, прежде всего, широко распространенные в Фенноскандии гадолинитовые, ксенотимовые и обручевитовые слюдяные плагиоклаз-микроклиновые пегматиты нормальных гранитов. В этих пегматитах иттриевые минералы ассоциируют с цирголитом — 3,3% Y_2O_3, уранинитом — 1,5, монацитом — 2,0, ортитом — до 5,5, апатитом — 0,9, спессартином, альмандином и др. (см. табл. 121).

Образование иттриевых минералов в этих пегматитах связано с поздними процессами альбитизации и мусковитизации, которые наиболее интенсивно проявляются на контакте кварцевого ядра и блоковой кварц-микроклиновой зоны. Иттриевые минералы обычно образуются позже, чем цериевые, выделения которых преимущественно приурочиваются к краевым зонам пегматитов (Лабунцов, 1939; Калита,

1961; Brögger a. oth., 1922). По редкоземельной минерализации можно выделить несколько типов иттриевых гранитных пегматитов: гадолинитовый (с флюоритом, мусковитом — Норвегия), ксенотимовый (с циртолитом, ортитом — Европейская часть СССР) и обручевитовый (с эвксенитом, уранинитом, иногда сподуменом — Европейская часть СССР). Иттрий в этих пегматитах находится в тесном парагенезисе с редкими землями иттриевой группы, Be, Zr, U, Nb, Ta и др.

Иттриевые пегматиты обычно являются более поздними, чем цериевые (монацитовые и ортитовые), причем из них более ранние — пегматиты с силикатами иттрия (Y-ортитом, гадолинитом, таленитом), а более поздние — с титано-ниобатами иттрия (обручевитом, самарскитом и др.).

Иттриевые пегматиты имеют сравнительно небольшое практическое значение. Некоторые количества гадолинита и самарскита попутно добываются при разработке гранитных пегматитов Норвегии и США на полевые шпаты и слюду.

В других типах гранитных пегматитов иттрий не концентрируется до образования собственных минералов, а обычно в очень незначительных количествах входит в состав собственных минералов циркония и тантала — циртолита, микролита и др. В гранитных пегматитах, по сравнению с материнскими породами, монацит и другие иттрийсодержащие минералы в большей степени обогащены иттрием (Вайнштейн и др., 1955; Ляхович, Баринский, 1961).

В пегматитах щелочных гранитов иттрий довольно часто концентрируется до образования собственных минералов. Так, с щелочными гранитами Европейской части СССР и Сибири связаны амазонитовые пегматиты с гадолинитом, таленитом, кейльгауитом, эвксенитом, фергюсонитом и Y-бритолитом, а с колумбито- и пирохлороносными щелочными гранитами Нигерии, Колорадо, Тувы и Казахстана — пегматиты с иттрофлюоритом, гагаринитом, фергюсонитом и ксенотимом. Помимо собственных минералов иттрия, в пегматитах Европейской части СССР и Сибири содержат иттрий также циртолит, флюорит (0,3% Y_2O_3), спессартин (1,5%) (Бельков, 1958; Калита, 1963).

В пегматитах других комплексов пород иттриевая минерализация развита слабее или совсем отсутствует.

В пегматитах плагиогранитов США и Канады в последнее время обнаружен спенсит, ассоциирующий со сфеном, апатитом, магнетитом, кальцитом (Yaffe, Molinski, 1962).

Пегматиты нефелиновых и щелочных сиенитов так же, как и материнские породы, лишены собственных иттриевых минералов. Иттрий в них обнаружен лишь в составе циркониевых, марганцевых, кальциевых и цериевых минералов: эвдиалите — 0,4 Y_2O_3, шизолите — 0,1, ферсмите — 0,7, эшините — до 4,2% и др. (см. табл. 104), являющихся в большинстве своем акцессорными.

В пегматитах ультраосновных щелочных пород наиболее обогащен иттрием шорломит (до 0,1% Y_2O_3).

Иттрий в пневматолитовом процессе

Значительная иттриевая минерализация обнаружена в альбититах Сибири, генетически связанных с субщелочными гранитоидами. Помимо собственных минералов (фергюсонит, эвксенит, гагаринит, гадолинит, таленит), содержание иттрия в них отмечено в мариньяките — 1,8% Y_2O_3, циртолите — 1,5 и сидерите — 0,8.

Альбитизация наиболее интенсивно проявилась в куполах массивов граносиенитов. Она сопровождается интенсивным окварцеванием вмещающих пород и самих альбититов. Редкоземельная минерализация почти не проявляется на стадиях микроклинизации и ранней альбитизации (шахматный альбит) и связана с формированием более позднего лейстового альбита. Иттриевые минералы образуют в альбититах тонкую вкрапленность. Иногда иттрий достигает весьма высоких концентраций (несколько процентов) в прожилках или крупных жилах альбит-циртолит-рибекитового состава, залегающих в альбититах. В этих жилах главным иттриевым минералом является эвксенит (приорит). В альбититах и альбит-циртолит-рибекитовых жилах характерна ассоциация иттрия с Zr, Nb, U и Na.

На поздних стадиях формирования альбититов образуются бастнезит и мариньякит, так что роль иттрия в них значительно уменьшается (Петрова, Скоробогатова, 1961).

В других пневматолитовых образованиях иттриевая минерализация развита более слабо и изучена недостаточно.

В альбититах рибекитовых щелочных гранитов (Казахстан и др.) встречены гагаринит и иттрийсодержащие циртолит, торит, флюорит. Содержит иттрий и циркон из альбититов нефелиновых сиенитов (Европейская часть СССР и Сибирь). В грейзенах с вольфрамитом, молибденитом и бериллом присутствуют обручевит и иттрийсодержащие браннерит, вольфрамит (Казахстан, Сибирь).

Иттрий в гидротермальном процессе

Особенно высоких концентраций достигает иттрий в образованиях гидротермального генезиса. Содержание его в гидротермалитах обычно колеблется в пределах десятых долей процента.

Среди иттриевых минералов гидротермалитов, в отличие от пород и пегматитов, почти не представлены силикаты. Широким распространением пользуются фториды, карбонаты и фосфаты иттрия (иттрофлюорит, Y-синхизит, ксенотим). Иттриевые гидротермалиты связаны с нормальными гранитами, щелочными гранитами и плагиогранитами.

С плагиогранитами генетически связаны существенно магнетитовые месторождения с иттриевой минерализацией. Наиболее ярким примером такого типа является промышленное гидротермальное месторождение Скраб Оукс в Нью-Джерси. Иттриевые минералы на месторождении представлены ксенотимом и Y-синхизитом, образующими мелкозернистые агрегаты темно-красного цвета. Рудное тело круто падает параллельно слоистости вмещающих гранитов. Главными минералами руд являются кварц, полевые шпаты, магнетит, гематит, а также сфен, циркон, рутил, ильменит, роговая обманка, хлориты, чевкинит, монацит. Руды содержат 1,51% TR_2O_3, из которых на долю иттрия падает до 40% (Klemic a. oth, 1959).

Для иттрия в месторождениях данного типа характерна ассоциация с Ln, Fe, Ti, Ca и Si.

В Средней Азии в генетической связи с калиевыми гранитами встречен штокверк гидротермальных флюорит-кварцевых прожилков, а также гидротермально измененные кварцево-серицитовые породы и роговики с вкрапленностью галенита, сфалерита и редкометальных минералов. На ранних стадиях гидротермального процесса преимущественно образуется монацит, а на поздних — ксенотим, Y-синхизит, иттрофлюорит (9,0% Y_2O_3), флюоцерит. Значительное количество иттрия содержат

также циртолит и ферриторит. Количество иттрия к концу процесса минералообразования, таким образом, существенно увеличивается. Характерно, однако, что наиболее поздний, эпитермальный пострудный флюорит не содержит иттрия (Зуев, Костерин, 1960). Иттрий в этих гидротермалитах ассоциирует с TR, Th, Zr, Pb, Zn, Mo, F и др.

В Сибири ксенотим встречен в вольфрамит-касситеритовых гидротермальных жилах, находящихся в эндоконтактных зонах интрузии гранитов. Крутопадающие жилы сложены в основном хлоритами, кварцем, магнетитом, пирротином. В меньших количествах встречаются ортит, монацит, флюорит, турмалин, галенит. Выделения ксенотима приурочены главным образом к хлоритам. Значительное содержание иттрия отмечено в флюорите. Содержат иттрий также вольфрамит и касситерит. Характерной ассоциацией для иттрия являются: Fe, Sn, W, F, B и др.

В гидротермалитах Европейской части СССР, связанных с щелочными гранитами, ксенотим (и бастнезит) находится в массе сидерита вместе с ильменорутилом, колумбитом и гематитом. Здесь наиболее характерна ассоциация иттрия с TR, Nb и Fo.

Иттрий в гипергенном процессе

Многие иттриевые минералы гранитоидов (эвксенит, фергюсонит, ксенотим) при выветривании оказываются устойчивыми и переходят в россыпи. Таковы, например, элювиальные и делювиальные ксенотимовые россыпи Айкен (Южная Каролина) и эвксенитовые россыпи Бэр Вэли в Айдахо. Последние содержат 0,6 *кг/м*^{3} эвксенита вместо 0,03 в гранодиоритах, за счет выветривания которых они образовались.

Бóльшая часть фторидов и силикатов иттрия (гагаринит, гадолинит, таленит и др.) подвергается существенному химическому выветриванию. Продуктами изменения этих минералов являются водные карбонаты и фосфаты иттрия: чёрчит, Y-бастнезит, тенгерит и др. (табл. 105), а также лимонит и анатаз. Натрий, кальций и кремний обычно выносятся. Иттрий часто тоже выносится, но слабее, чем эти элементы. Характерна в то же время бóльшая миграционная способность иттрия по сравнению с лантаноидами не только цериевой, но и иттриевой группы (Dy—Lu). Так степень концентрации элементов при выветривании таленита в тенгерит составляет для La — 2,1, Dy — 1,0, Yb — 0,8, а иттрия — лишь 0,7. В связи с этим грунтовые воды иногда резко обогащаются, а остаточные продукты выветривания обедняются иттрием. Например, грунтовые воды восточных штатов США содержат (в частях на миллиард) иттрия — 41, а церия — лишь 0,5, иттербия — 1,3 (Robinson a. oth, 1957).

В то же время известны случаи большей миграционной способности цериевых земель по сравнению с иттриевыми (Халезова и др., 1961; Минеев и др., 1962). Вынос иттриевых земель, вероятно, происходит в щелочной среде, накапливание — в более кислой среде.

Из осадочных пород наиболее обогащены иттрием фосфориты, содержащие около 0,01% Y_2O_3 (табл. 106). Существенно иттриевый состав TR обнаружен в фосфоритах Европейской части СССР. Фосфатизированные костные остатки палеозойских рыб обогащаются иттрием до 0,25% (Блох, 1961).

В железо-марганцевых осадочных месторождениях Виргинии и Баварии встречен чёрчит.

В неогеновых косослоистых морских песчаниках Украины О. В. Крашенинниковой обнаружены обогащенный иттрием рабдофанит и чёрчит.

Таблица 105

Содержание иттрия в экзогенных минералах

Минерал	Местонахождение	Y_2O_3, %	Исследователь
Чухровит	Зона окисления гидротермалита гранитов, Казахстан, Кара-Оба	7,2	Л. П. Ермилова и др. (1960)
Y-бастнезит	Зона окисления гранитного пегматита, Монголия	35	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Тенгерит	То же, Япония	25	Дэна и др., 1951
Чёрчит	Зона окисления щелочного сиенита, Сибирь	24	В. И. Нонешникова (1960)
Вудъяврит	Зона окисления пегматита нефелиновых сиенитов, Европейская часть СССР	1,2	Ю. С. Слепнев (1957_2)
Рабдофанит	Лимонитовые залежи, Коннектикут	9	Hildebrand a. oth. (1957)
Чёрчит	То же, Бавария	26	—

Таблица 106

Содержание иттрия в осадочных и метаморфических породах

Порода	Местонахождение	Y, %	Исследователь
Сланцы	Среднее для земной коры	0,0026	Turekian, Wedepohl (1961)
Глинистые сланцы	Япония	0,003	Minami (1935)
Песчаники	Среднее для земной коры	0,004	Turekian, Wedepohl (1961)
Карбонаты	» » » »	0,003	То же
Известняки	Нью-Мексико	0,001	Graf (1960)
Фосфориты	СССР (среднее)	0,016	Е. И. Семенов и др. (1962)
Глубоководные морские осадки:			
карбонаты	Среднее для земной коры	0,0042	Turekian, Wedepohl (1961)
глины	» » » »	0,009	То же
Кварциты	Южная Лапландия	0,0005	Сахама (1952)

Мелкие сферолиты рабдофанита приурочены к выделениям гидроокислов железа и марганца. Возможно, что иттрий в этом типе минерализации заимствовался из подстилающих песчаники фосфоритов, обогащенных иттрием.

По сравнению с другими глинистыми и гидроокисными минералами обогащаются иттрием лимонит и ферригаллуазит, а также битумы. В золе углей Гольдшмидтом обнаружено присутствие до 0,1% иттрия.

Иттрий в метаморфогенном процессе

Значительные содержания иттрия отмечаются в браннерите из метаморфизованных конгломератов Блайнд-Ривер, Канада (Roscoe, 1959). В этом месторождении пласты рудных конгломератов (с браннеритом, уранинитом и монацитом) мощностью до 10 *м* переслаиваются с кварцитами. Иттрий-урановая минерализация приурочена к пирит-серицит-кварцевому цементу конгломератов.

Таблица 107

Генетические типы иттриевой минерализации *

Тип минерализации	Характерные минералы	Характерные элементы	Примеры
	Эндогенные		
	I. Связанные с основными (габброидными) породами		
Пегматиты и гидротермалиты с давидитом	*Давидит*, скаполит, пироксен, лабрадор, тремолит, кальцит	La, Y, Ce, U, Ca, Mg	Мавудзи (Мозамбик)
	II. Связанные с гранитоидами		
	а) Габброидного ряда		
Пегматиты со спенситом	Спенсит, магнетит, сфен, апатит	Y, U, B, Fe, Ca	Халибертон (Онтарис)
Гидротермалиты с Y-синхизитом и магнетитом	Ксенотим, Y-синхизит, бастнезит, чевкинит, кварц, олигоклаз, ильменит, магнетит, гематит, авгит	Ce, **Y**, **Fe**, Ti, Ca, Si	Скраб Оукс (США)
	б) Гранитного ряда		
Граниты с фергюсонитом, эвксенитом, монацитом	*Монацит*, ксенотим, ортит, бастнезит, *фергюсонит*, *эвксенит*, гадолинит, циркон, сфен, апатит, гранат, эпидот, флюорит	Ce, Y, **U**, K, Si и др.	Кулампатта (Индия)
Пегматиты:			
с гадолинитом	*Гадолинит*, иттриалит, ортит, монацит, ксенотим, циркон, биотит, микроклин	Y, Yb, Ce, Nd, Be, Zr	Иттерби (Швеция)
с ксенотимом, циртолитом	*Ксенотим*, монацит, ортит, эвксенит, *циртолит*, уранинит, апатит, биотит	Y, Yb, Sm, Ce, Nd, U, Zr	Европейская часть СССР
с обручевитом	Обручевит, эвксенит, самарскит, монацит, ортит	Y, Gd, Sm, Ce, Nb, Ta, U	Европейская чатсть СССР
Гидротермалиты:			
с ксенотимом, вольфрамитом	Ксенотим, монацит, флюорит, касситерит, вольфрамит, шеелит, хлорит, кварц, магнетит, турмалин, галенит, сфалерит	Y, Dy, Ce, F, Sn, W, Te	Сибирь, Казахстан
с иттрофлюоритом, галенитом	Иттрофлюорит, флюоцерит, ксенотим, Y-синхизит, монацит, торит, малакон, хлорит, галенит	Y, Dy, Ce, La, Th, Zr, Pb, Zn, Mo, F	Средняя Азия

Таблица 107 (окончание)

Тип минерализации	Характерные минералы	Характерные элементы	Примеры
	в) Щелочного ряда		
Пегматиты с гадолинитом, чевкинитом	Гадолинит, чевкинит, фергюсонит, Y-бритолит, иттриалит, ортит, флюорит, циртолит, биотит, астрофиллит	Y, Yb, Ce, Be, Nb, Zr, Fe, F, K, Si	Европейская часть СССР
Альбититы с фергюсонитом, эвксенитом	Фергюсонит, эвксенит, гадолинит, циртолит, альбит, рибекит, астрофиллит	Y, Dy, Zr, Nb, Ti, Na, Fe	Сибирь
Граниты с ксенотимом, колумбитом	Ксенотим, фергюсонит, монацит, *пирохлор*, *колумбит*, циркон, астрофиллит, эгирин, рибекит, криолит, гентгельвин, сидерит	Y, **Nb**, Zr, Be, Na, F, Fe	Джос (Нигерия)
Пегматиты с ксенотимом, иттрофлюоритом	Ксенотим, иттрофлюорит, фергюсонит, монацит, бастнезит, колумбит, сидерит, астрофиллит, криолит, циркон, гентгельвин	Y, Nb, Zr, Be, Na, F, Fe	Пайкс-Пик (Колорадо)
Гидротермалиты с ксенотимом, сидеритом	Ксенотим, колумбит, сидерит, циркон, бастнезит	Y, Dy, Nb, Zr, Fe	Европейская часть СССР
	III. Связанные с нефелиновыми сиенитами		
Луявриты с Y-эвдиалитом	Эвдиалит, нефелин, микроклин, эгирин, мурманит	Y, Ce, Nd, Sm, Gd, Zr, **U**, Nb, Ti, Sr, Na, K	Южная Гренландия
	Экзогенные		
Аллювиальные россыпи с эвксенитом	*Эвксенит*, ксенотим, фергюсонит, монацит, колумбит, циркон	**Y**, Ce, Th, **Nb**, Zr, Ti	Айдахо (США)
Железо-марганцевые осадки	Чёрчит, рабдофанит, лантанит, лимонит, пиролюзит, галлуазит	Y, Dy, Ce, U, P, Mn, Fe	Виргиния (США)
Y-содержащие фосфориты	Карбонат-апатит, рабдофанит, пирит, галенит	Y, Ce, Sm, Eu, Gd, **U**, **P**, Ca	Флорида (США)
	Метаморфогенные		
Метаморфизованные россыпи с Y-браннеритом	*Браннерит*, *уранинит*, *монацит*, серицит, кварц	**Y**, **U**, **Th**, Ti	Блайнд Ривер (Канада)
Метаморфические сланцы и гнейсы с ксенотимом	Ксенотим, монацит, биотит, кварц	Y, Ce, Th, Fe	Айдахо (США)

* Курсивом даны промышленные минералы, полужирным—промышленные элементы. Скобками объединены генетически близкие типы минерализации.

Ксенотим вместе с монацитом отмечен в силлиманит-биотитовых гнейсах и других метаморфических породах Айдахо Спрингс (Колорадо), Украины и других районов.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Главными генетическими типами иттриевой минерализации являются пегматиты, пневматолиты и гидротермалиты нормальных и щелочных гранитов (табл. 107). Значительные концентрации иттрия происходят только на поздних стадиях эволюции гранитоидов, в месторождениях, обогащенных щелочами, летучими минерализаторами (фтором), ураном, цирконием.

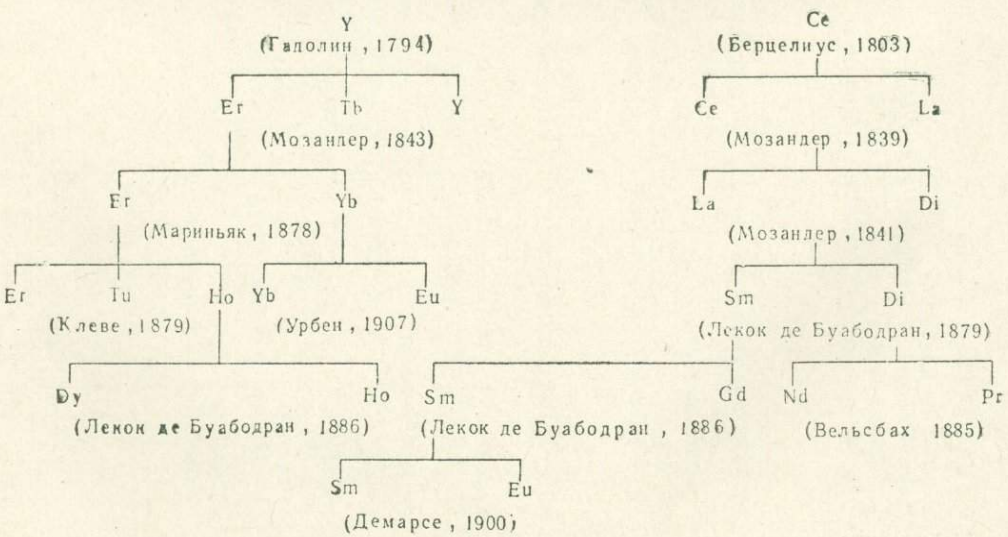
Наиболее перспективными типами иттриевых месторождений являются: россыпи эвксенита (Айдахо, США); гранитные пегматиты с гадолинитом, таленитом, самарскитом (США, Норвегия); магнетитовые гидротермалиты с Y-синхизитом (Нью-Джерси, США); метаморфизованные конгломераты с Y-браннеритом (Блайнд-Ривер, Канада). Возможно также получение иттрия при переработке промышленных концентратов уранинита, флюорита, циркона и др.

ЛАНТАНОИДЫ

Лантаноиды (Ln) вместе с иттрием (Y) образуют большую группу редкоземельных элементов (TR). В связи с имеющимися отличиями в геохимии лантаноидов и иттрия эти элементы рассматриваются нами раздельно.

Лантаноиды представляют собой начинающуюся с лантана группу из 15 химически сходных элементов (от № 57 — La до № 71 — Lu). Эти элементы (и иттрий) были открыты финским химиком Гадолином в 1794 г. в минерале из Иттерби (Швеция), который был впоследствии назван гадолинитом. Потребовалось более ста лет для того, чтобы индивидуализировать отдельные элементы, входящие в состав группы TR (фиг. 14).

Лантаноиды расположены в восьмом ряду (между барием и гафнием) и в третьей группе (между индием и таллием) периодической системы Д. И. Менделеева. Почти все они имеют по нескольку (до десяти) природных изотопов (табл. 108). Среди естественных изотопов лантаноидов пять (La^{138}, Ce^{142}, Nd^{144}, Sm^{147}, Lu^{176}) с большим периодом полураспада (10^{10}—10^{16} лет), что позволяет использовать их отношения к продуктам распада для определения абсолютного возраста минералов. Прометий (Pm — 61), имеющий лишь неустойчивые изотопы, в ощутимых количествах в земной коре не обнаружен. Он может быть лишь продуктом спонтанного деления урана.



Фиг. 14. История открытия лантаноидов

Таблица 108

Изотопный состав лантаноидов

Элемент	Порядковый номер	Число нейтронов	Массовое число	Содержание в природной смеси, %	Элемент	Порядковый номер	Число нейтронов	Массовое число	Содержание в природной смеси, %
Лантан . . .	57	81	138	0,089	Гадолиний .		93	157	15,68
» . . .		82	139	99,911	» .		94	158	24,87
Церий . . .	58	78	136	0,193	» .		96	160	21,90
» . . .		80	138	0,250	Тербий . . .	65	94	159	100,0
» . . .		82	140	88,48	Диспрозий .	66	90	156	0,052
» . . .		84	142	11,07	» .		92	158	0,090
Празеодим .	59	82	141	100,0	» .		94	160	2,294
Неодим . . .	60	82	142	27,13	» .		95	161	18,88
» . . .		83	143	12,20	» .		96	162	25,53
» . . .		84	144	23,87	» .		97	163	24,97
» . . .		85	145	8,30	» .		98	164	28,18
» . . .		86	146	17,18	Гольмий . .	67	98	165	100,0
» . . .		88	148	5,72	Эрбий . . .	68	94	162	0,136
» . . .		90	150	5,60	» . . .		96	164	1,56
Прометий . .	61	86	145	—	» . . .		98	166	33,41
Самарий . .	62	82	144	3,16	» . . .		99	167	22,94
» . .		85	147	15,07	» . . .		100	168	27,07
» . .		86	148	11,27	» . . .		102	170	14,88
» . .		87	149	13,84	Тулий . . .	69	100	169	100,0
» . .		88	150	7,47	Иттербий . .	70	98	168	0,140
» . .		90	152	26,63	» . .		100	170	3,03
» . .		92	154	22,53	» . .		101	171	14,31
Европий . .	63	88	151	47,77	» . .		102	172	21,82
» . .		90	153	52,23	» . .		103	173	16,13
Гадолиний .	64	88	152	0,20	» . .		104	174	30,84
» .		90	154	2,15	» . .		106	176	12,73
» .		91	155	14,73	Лютеций . .	71	104	175	97,40
» .		92	156	20,47	» . .		105	176	2,60

Лантаноиды обладают своеобразной электронной структурой. При переходе к соседнему элементу у них достраиваются не наружные валентные (как обычно), а глубоко лежащие электронные оболочки 4 *f* (табл. 109). Благодаря этому лантаноиды обычно имеют одинаковую валентность (3^+), близкие ионные радиусы и, следовательно, близкие химические свойства, чем и обусловлено совместное нахождение этих элементов в природе.

Наиболее устойчивые электронные конфигурации имеют La, Gd и Lu. Благодаря стремлению к этим конфигурациям Ce, Pr и Tb способны переходить в четырехвалентное состояние, а Sm, Eu и Yb — в двухвалентное. Ионные радиусы Ce^{4+} — 1,02; Pr^{4+} — 1,00; Eu^{2+} — 1,24 Å. В природе встречен лишь минерал четырехвалентного церия — церианит CeO_2. Возможно наличие Eu^{2+} в некоторых гипергенных минералах и в ибоните $CaAl_{12}O_{19}$, в котором европий резко преобладает над соседними четными Sm и Gd.

Тяжелые лантаноиды (от Dy до Lu) тесно коррелируют с иттрием, которого в минералах обычно в три раза больше, чем этих лантаноидов, относимых к иттриевой группе. Легкие лантаноиды (La—Tb) относят к цериевой группе.

Таблица 109

Строение электронных орбит лантаноидов

Уровни	Подуровни	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
K	1s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
L	2s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	2p	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
M	3s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	3p	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	3d	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
N	4s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	4p	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	4d	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	4f	0	2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14
O	5s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	5p	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	5d	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
P	6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Металлические лантаноиды обычно кристаллизуются в гексагональной системе. От лантана к лютецию удельный вес увеличивается с 6,2 до 9,7, а температура плавления — с 800 до 1800°.

Лантаноиды обладают высокой химической активностью и взаимодействуют почти со всеми элементами при сравнительно низких температурах. Они литофильны. Окислы цериевых лантаноидов являются достаточно сильными основаниями, по своей основности примерно соответствующими кальцию. В связи с последовательным уменьшением ионного радиуса от La к Lu (см. табл. 112, «лантаноидное сжатие», по Гольдшмидту) и повышением ионного потенциала основность элементов в том же направлении понижается, так что тяжелые лантаноиды примерно по основности соответствуют магнию. Так же от лантана к лютецию уменьшается произведение растворимости гидроокисей (с $1 \cdot 10^{-19}$ до $2{,}5 \cdot 10^{-24}$ *мол/л*) и pH начала их осаждения (с 7,8 до 6,3). Ce^{4+} является амфотером, а Eu^{2+} — сильным основанием. Потенциал ионизации церия для первого электрона 6,54 *эв*, для четвертого — 36,5 *эв*.

Простые фториды, оксалаты, фосфаты и карбонаты Ln плохо растворимы в воде. В то же время комплексные карбонаты, сульфаты и фториды лантаноидов хорошо растворимы в воде, причем иттриевые лантаноиды лучше, чем цериевые.

В последнее десятилетие значительно расширились области применения редких земель (Коган, 1961). В черной металлургии редкие земли служат для раскисления, дисульфурации, модифицирования и легирования сталей и сплавов разных марок — от обычных углеродистых до наиболее сложнолегированных. При добавке небольших количеств редких земель улучшаются структура, пластичность, прочность и ударная вязкость (особенно при низких температурах) сталей, повышается жаропрочность, значительно сокращается процент брака при прокатке; ликвидируется наследственная красноломкость аустенитных хромо-никелевых сталей; хромо-никель-молибденовая сталь, обычно не пригодная для прокатки, становится хорошо прокатываемой. Важное значение

имеют редкие земли в производстве высокопрочного чугуна с шаровидным графитом. При помощи присадок редких земель повышается жаропрочность магниевых сплавов. Разработаны новые марки легких сплавов с присадками неодима и других лантаноидов.

С помощью окислов редкоземельных элементов производится окрашивание технических стекол в различные цвета, а также обесцвечивание стекла и повышение его светопрозрачности. Они вводятся в составы оптических и фоточувствительных стекол, стекол, пропускающих инфракрасные лучи и поглощающих ультрафиолетовые. Добавки церия придают стеклу исключительную стойкость против действия солнечных лучей и радиоактивных излучений. Окись церия — один из самых лучших полирующих материалов для обработки оптических стекол. В керамической промышленности редкие земли используются для глушения глазурей и эмалей и для производства высокоогнеупорных изделий.

Угли накаливания с редкими землями применяются в военных прожекторах, маяках, киносъемочных и кинопроекционных аппаратах. Соединения редкоземельных элементов относятся к числу главных активаторов люминофоров.

В ядерных реакторах используются цериевые стекла, не темнеющие под действием радиации, стержни регулирования с европием и самарием. В системах регулирования и аварийной защиты ядерных реакторов и атомных электростанций возможно также использование гадолиния и диспрозия, обладающих высокой способностью поглощения тепловых нейтронов.

Радиоактивный изотоп Tu^{170}, обладающий очень мягким гамма-излучением, используется в портативных рентгенопросвечивающих приборах. На Pm^{147} в сочетании с люминофорами разработаны миниатюрные атомные батареи. Редкоземельные элементы используются для нужд радиоэлектроники и радиотехники. Исключительную роль играют редкоземельные ферриты — гранаты, а также молекулярные генераторы и усилители (мазеры) на солях гадолиния и лантана.

Ведутся исследования по использованию редкоземельных элементов в квантово-механических усилителях световых лучей — лазерах.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Среднее суммарное содержание лантаноидов в земной коре составляет около 0,01% (табл. 110). Таким образом, они (в сумме) оказываются более распространенными, чем такие хорошо известные элементы, как бор, медь и кобальт. Если же рассматривать отдельные элементы, то церий попадает в пятую декаду В. И. Вернадского, а тулий — в седьмую. Но даже тулий распространен больше, чем Sb, Bi, J, Cd, Sc и др.

Таблица 110

Среднее содержание лантаноидов в земной коре
(по Гольдшмидту, 1933)

Элементы	$n \cdot 10^{-4}$, %	Элементы	$n \cdot 10^{-4}$, %	Элементы	$n \cdot 10^{-4}$, %
La	18,3	Eu	1,06	Er	2,47
Ce	46,1	Gd	6,36	Tu	0,20
Pr	5,53	Tb	0,91	Yb	2,66
Nd	23,9	Dy	4,47	Lu	0,75
Sm	6,47	Ho	1,15	Σ Ln	115,43

Минералы, содержащие лантаноиды (и иттрий)*

№ п/п	Минерал	Формула	Максимальное содержание и состав TR_2O_3	Исследователь
		Фториды		
1	*Флюоцерит*	CeF_3	71	Дэна и др. (1951)
2	*Иттрофлюорит*	(Ca, Y) (F, O)$_2$	20,9	То же
3	Флюорит	CaF_2	3,0 (Y)	Л. П. Ермилова и др. (1960)
4	*Гагаринит*	Na (Y, Ca, Na)$_2F_6$	54	А. В. Степанов, Э. А. Северов (1961)
5	Геарксутит	$CaAl(F, OH)_5 \cdot H_2O$	0,11 (Y)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
		Окислы		
6	*Цианит*	CeO_2	100	Graham (1955)
7	Уранинит	UO_2	15,1 (Y)	Дэна и др. (1951)
8	Торианит	ThO_2	8,04 (Ce)	То же
9	*Мариньякит*	$(Ce, Ca, Na)_2Nb_2O_6(OH)_{1+x}$	18,4	» »
10	Пирохлор	$(Na, Ca)_{2-x}Nb_2O_6(OH, F)_{1+x}$	11,5 (Ce)	» »
11	Пандаит	$(Ba, Na)_2Nb_2O_6F$	2 (Ce)	Jäger, Niggli (1959)
12	Циркелит	$(Zr, Ca, Ti, Fe^{2+}, Mg, TR, Th, U)_4O_7$	8,47 (Ce,Nd)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
13	Кальциртит	$Ca(Zr, Ca)_2 \cdot Zr_4(Ti, Nb, Fe)_2O_{16}$	0,5 (Y)	Т. Б. Здорик и др. (1961)
14	Бадделеит	ZrO_2	0,04 (Y)	Дэна и др. (1951)
15	*Обручевит*	$(Y, U, Ca)_{2-x}Nb_2O_6(OH)_{1+x}$	13,42	А. П. Калита (1961)
16	Бетафит	$(U, Ca)_{2-x}(Nb, Ti, Ta)_2O_{6-x} \cdot (OH)_{1+x}$	4,35 (Y)	Frondel (1958)
17	Микролит	$(Ca, Na)_2Ta_2O_6(O, OH, F)$	4,57 (Y)	Дэна и др. (1951)
18	Шетелигит	$(Ca, Mn, Sb, Y)_2(Ti, Ta, Nb, W)_2(O, OH)_7$	6,00 (Y)	То же
19	*Лопарит*	(Na, Ce, Ca) (Ti, Nb) O_3	35,06	И. Г. Кузнецов (1925)
20	Иринит	$(Na, Ce, Th)_{1-x}(Ti, Nb)\ O_{3-x} \cdot (OH)_x$	24,00	Л. С. Бородин, М. Е. Казакова (1954)
21	Луешит	$NaNbO_3$	1,4 (Ce)	Данные В. С. Гайдуковой
22	Ниоболопарит	(Na, Ce) (Ti, Nb) O_3	29,20	И. П. Тихоненков, М. Е. Казакова (1957)
23	Перовскит	$CaTiO_3$	11,32 (Ce)	Данные С. П. Стоялова, ИМГРЭ

* Курсивом выделены собственно лантаноидные минералы. Скобками объединены изоструктурные и обычно изоморфные минералы.

24	*Фергюсонит*	(Y, Ca, U, Th) (Nb, Ta) O_4	51,28	Дэна и др. (1951)
25	*β-фергюсонит*	(Y, Ca, Th) NbO_4	—	Данные И. Е. Сморчкова
26	Форманит	Y (Ta, Nb) O_4	32,32	Дэна и др. (1951)
27	Ризерит	Y (Nb, Ti, Ta) (O, OH)$_4$	39,16	То же
28	*Самарскит*	(Y, U, Fe) (Nb, Ti, Ta)$_2O_6$	16,6	» »
29	Иттротанталит	(Y, Fe) (Ta, Nb)$_2O_6$	17,0	» »
30	Кальциосамарскит	(Ca, Y, U) (Nb, Ti, Ta)$_2O_6$	13,1	» »
31	Хлопинит	(Fe, Y, U) (Nb, Ti, Ta)$_2O_6$	17,65	Э. С. Иовчев и др. (1937)
32	*Кобеит*	(Y, Fe, Zr) Ti_3O_{11}	26,23	Masutomi a. oth. (1961)
33	Полимигнит	(Y, Fe, Zr) Ti_3O_{11}	13,30	Brögger (1890)
34	*Эвксенит*	Y (Nb, Ti)$_2$ (O, OH)$_6$	40,0	Дэна и др. (1951)
35	Поликраз	Y (Ti, Nb)$_2$ (O, OH)$_6$	33,43	То же
36	Тантэвксенит	Y (Ta, Ti, Nb)$_2$ (O, OH)$_6$	24,70	» »
37	Ферсмит	(Ca, Ce) (Nb, Ti, Fe)$_2 \cdot$ (O, OH, F)$_6$	5,7 (Nd)	А. Г. Жабин и др. (1961)
38	Натониобит	$Na_2Nb_2O_6$	3,25	А. Г. Булах и др. (1960)
39	*Эшинит*	(Ce, Nd, Th, Y) (Ti, Nb)$_2O_6$	32,36	Дэна и др. (1951)
40	Th-эшинит	(Ce, Th) (Ti, Nb)$_2O_6$	25,16	То же
41	Nb-эшинит	Ce (Nb, Ti)$_2$ O$_6$	28,17	А. Г. Жабин и др. (1961)
42	*Иттрократит*	(Y, Th) Ti_2 (O, OH)$_6$	28,59	Дэна и др. (1951)
43	*Давидит*	$(Fe^{2+}, La, Ce, U)(Ti, Fe^{3+})_5O_{12}$	17,3	Neumann, Sverdrup (1960)
44	Ильменит	$FeTiO_3$	0,70 (Y)	Данные В. Н. Зуева
45	Пирофанит	$MnTiO_3$	0,60 (Ce, Y)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
46	Браннерит	UTi_2O_6	9,75 (Y)	Hewett a. oth. (1957)
47	Смирновит	$ThTi_2O_6$	9,75 (Y)	В. Г. Мелков, Л. Г. Пухальский (1959)
48	Ильменорутил	(Ti, Nb, Ta, Fe^{2+}) O_2	0,0*n*	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
49	Колумбит	(Fe, Mn) Nb_2O_6	1,67	Б. А. Макарочкин и др. (1959)
50	Касситерит	SnO_2	0,02 (Y)	Л. М. Лебедев (1959)
51	Кларкеит	$Na_2U_2O_7$	2,62 (Y)	Дэна и др. (1951)
52	Ибонит	$CaAl_{12}O_{19}$	3,50(Ce, Eu)	Curien etc. (1956)

Таблица 111 (продолжение)

№ п/п	Минерал	Формула	Максимальное содержание и состав TR_2O_3	Исследователь
53	Кафетит	$CaFe_2Ti_4O_{12}\cdot 4H_2O$	0,1 (Y)	А. А. Кухаренко и др. (1959)
54	Герасимовскит	$NbTi(OH)_9$ (?)	0,0*n* (La)	Данные Ю. А. Балашова
55	Белянкинит	$CaTi_6O_{13}\cdot 11H_2O$	0,0*n* (La)	То же
56	Вернадит	$MnO_2\cdot nH_2O$	3,03 (Ce)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
57	Лимонит	$HFeO_2\cdot nH_2O$	0,20 (Ce, Y)	То же
		Сульфаты		
58	*Чухровит*	$(YCa_3)Al_2(SO_4)F_{13}\cdot 10H_2O$	18,12	Л. И. Ермилова и др. (1960)
59	Кридит	$Ca_3Al_2(SO_4)F_{10}\cdot 2H_2O$	0,0*n* (Y)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
60	Барит	$BaSO_4$	2,0	Данные А. Г. Бетехтина
61	Целестин	$SrSO_4$	0,14	Данные А. П. Хомякова, ИМГРЭ
62	Ангидрит	$CaSO_4$	0,07	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
63	Алунит	$KAl_3(SO_4)_2\cdot(OH)_6$	2,33	То же
64	Ярозит	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	3,47	» »
65	Гипс	$CaSO_4\cdot 2H_2O$	0,*n*	» »
		Вольфраматы		
66	Шеелит	$CaWO_4$	0,4 (Y)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
67	Иттротунгстит	$Y_2(WO_4)_3\cdot nH_2O$	17,77	Butler (1957)
68	Вольфрамит	$FeWO_4$	0,03	Данные Л. П. Костюниной
		Молибдаты		
69	Повеллит	$CaMoO_4$	0,25	Данные Е. И. Семенова, А. Г. Жабина, ИМГРЭ
70	Вульфенит	$PbMoO_4$	0,0*n*	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
		Хроматы		
71	Крокоит	$PbCrO_4$	0,13	Дэна и др. (1951)
		Бораты		
72	Норденшельдит	$CaSnB_2O_6$	0,0*n*	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
		Карбонаты		
73	*Сахамалит*	$Ce_2Mg(CO_3)_4$	31,4	Jaffe a. oth. (1953)
74	*Бербанкит*	$Na_2(Ce, Na, Ba, Sr, Ca)_4(CO_3)_5$	15,12	Данные Л. С. Бородина, Ю. Л. Капустина, ИМГРЭ
75	*Карбоцернаит*	$(Ce, Na, Sr, Ca)CO_3$	26,10	А. Г. Булах и др. (1960)
76	Кальцит	$CaCO_3$	0,56 (Ce)	Данные Ю. Л. Капустина, ИМГРЭ
77	Сидерит	$FeCO_3$	1,67	Данные В. Б. Александрова, ИМГРЭ
78	Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	0,08	Данные Е. И. Семенова, А. П. Хомякова, ИМГРЭ
79	Анкерит	$CaFe(CO_3)_2$	0,1	То же
80	Кутнагорит	$CaMn(CO_3)_2$	0,00 (*n*)	» »
81	Арагонит	$CaCO_3$	0,0 (*n*)	» »
82	Стронцианит	$SrCO_3$	0,03	» »
83	Альстонит	$BaCa(CO_3)_2$	0,0 (*n*)	» »
84	*Бастнезит*	$Ce(CO_3)F$	74,77	Дэна и др. (1951)
85	*Y-бастнезит*	$Y(CO_3)F$	—	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
86	*Паризит*	$Ce_2Ca(CO_3)_3F_2$	60,89	Дэна и др. (1951)
87	*Y-паризит*	$Y_2Ca(CO_3)_3F_2$	—	Данные С. Д. Туровского
88	*Рентгенит*	$Ce_3Ca_2(CO_3)_5F_3$	—	Donnay (1953)
89	*Синхизит*	$CeCa(CO_3)_2F$	51,25	Дэна и др. (1951)
90	Y-синхизит	$YCa(CO_3)_2F$	—	То же
91	*Кордилит*	$Ce_2Ba(CO_3)_3F_2$	51,55	» »
92	*Хуанхит*	$CeBa(CO_3)_2F$	39,39	Е. И. Семенов, Чжан Пей-шань (1961)
93	*Анкилит*	$CeSr(CO_3)_2(OH)\cdot H_2O$	49,03	Дэна и др. (1951)
94	*Калькинсит*	$Ce_2(CO_3)_3\cdot 4H_2O$	61,7	Pecora, Kerr (1953)
95	*Лантанит*	$Ce_2(CO_3)_3\cdot 8H_2O$	54,21	Дэна и др. (1951)
96	*Тенгерит*	$Y_2(CO_3)_3\cdot nH_2O$	50,3	То же
		Фосфаты		
97	*Монацит*	$CePO_4$	69,73	» »
98	Чералит	$CaTh(PO_4)_2$	27,56 (Ce)	Bowie, Horne (1953)
99	*Ксенотим*	YPO_4	61,40	Дэна и др. (1951)
100	*Беловит*	$CeNaSr_3[PO_4]_3OH$	22,54	Л. С. Бородин, М. Е. Казакова (1954)
101	Стронциоапатит	$Sr_3Ca_2(PO_4)_3F$	3,73	А. Ф. Ефимов и др. (1962)

Таблица 111 (продолжение)

№ п/п	Минерал	Формула	Максимальное содержание и состав TR_2O_3	Исследователь
102	Апатит	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	12,0 (Ce)	Данные Е. И. Семенова
103	Штаффелит	$Ca_{10}P_5CO_{23}(OH)_3$	1,0 (Ce,Nd)	То же
104	Манганапатит	$(Ca, Mn)_5(PO_4)_3(OH)$	0,46 (Ce)	» »
105	Полисферит	$Ca_2Pb_3(PO_4)_3(OH, Cl)$	0,0*n*	» »
106	Пироморфит	$Pb_5(PO_4)_3(OH, Cl)$	0,05	Дэна и др. (1951)
107	*Флоренсит*	$CeAl_3(PO_4)_2(OH)_6$	31,99	То же
108	Крандаллит	$CaAl_3(PO_4)(HPO_4)(OH)_6$	1,02	» »
109	Гойяцит	$SrAl_3(PO_4)(HPO_4)(OH)_6$	0,29 (Ce)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
110	Горсейксит	$BaAl_3(PO_4)(HPO_4)(OH)_6$	7,00 (Ce)	Дэна и др. (1951)
111	Плюмбогумит	$PbAl_3(PO_4)(HPO_4)(OH)_6$	0,16	То же
112	Сванбергит	$SrAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$	1,02	» »
113	Миллисит	$(Na, K)CaAl_6(PO_4)(OH)_9 \cdot 3H_2O$	0,0*n*	Owens a. oth. (1960)
114	Ретциан	$(Mn, Ca, Ce)_4(AsO_4)(OH)_5$	10,3	Дэна и др. (1951)
115	Сантафеит	$Na_2MnSr_6V_6O_{28} \cdot 8H_2O$	0,0*n*	Sun Ming-Shan, Weber (1958)
116	Деклуазит	$(Cu, Zn)Pb(VO_4)(OH)$	0,0*n*	Дэна и др. (1951)
117	*Рабдофанит*	$CePO_4 \cdot H_2O$	64,83	То же
118	Th-*рабдофанит*	$(Ce, Th)PO_4 \cdot nH_2O$	17,16	К. А. Власов и др. (1959_1)
119	Силикорабдофанит	$Ce(Si, P)O_4 \cdot nH_2O$	35,76	Е. И. Семенов (1959_1)
120	Смирновскит	$Th_{0,75}PO_4 \cdot H_2O$	7,90	И. Ф. Григорьев, Е. И. Доломанова (195
121	Лермонтовит	$CaU(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	1,67	В. Г. Мелков, Л. Г. Пухальский (1957)
122	*Чёрчит*	$YPO_4 \cdot 2H_2O$	51,34	Дэна и др. (1951)
123	Стерретит	$ScPO_4 \cdot 2H_2O$	Y?	Mrose, Wappner (1959)
		Силикаты		
124	*Гадолинит*	$Y_2FeBe_2[Si_2O_8]O_2$	55,4	Doelter (1931)
125	Цергадолинит	$Ce_2FeBe_2[Si_2O_8]O_2$	54,57	То же
126	Кальциогадолинит	$(Y, Ca, Fe)_3Be_2[Si_2O_8]O_2$	29,16	» »
127	Эрдманит	$CaTRFe[BeBSi_2O_{10}]$	20	Brögger (1890)
128	Гомилит	$Ca_2FeB_2Si_2O_{10}$	2,56	То же
129	Датолит	$CaB(OH)(SiO_4)$	0,09 (Ce)	Doelter (1931)
130	*Кейльгауит*	$(Y, Ca)(Al, Ti)[SiO_4]O$	12,08	То же
131	Сфен	$CaTi[SiO_4]O$	4,25	» »
132	Везувиан	$Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4$	4,31 (Ce)	Ю. Л. Орлов, Н. Н. Мартьянов (1961)
133	Монтичеллит	$CaMgSiO_4$	0,0*n*	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
134	Спессартин	$Mn_2FeAl_2Si_3O_{12}$	3,05 (Y)	И. В. Бельков (1958)
135	Альмандин	$(Fe, Mn)_3Al_2Si_3O_{12}$	2,65 (Y)	Джафф (1952)
136	Андрадит	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	0,66	Brögger (1890)
137	Шорломит	$Ca_3(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ti)_2Si_3O_{12}$	0,30 (Ce)	Данные А. А. Кухаренко
138	Гроссуляр	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	0,04	В. В. Ляхович, Р. Л. Баринский (1961)
139	Ломоносовит	$Na_8MnTi_3Si_4P_2O_{24}$	0,0*n* (Ce)	Ю. А. Балашов (1962)
140	Мурманит	$Na_2MnTi_3Si_4O_{16} \cdot 8H_2O$	0,0*n* (Ce)	» »
141	Хаттонит	$ThSiO_4$	5,3 (Y)	Frondel (1958)
142	Торит	$ThSiO_4$	10,0	То же
143	Коффинит	$USiO_4$	—	» »
144	Ненадкевит	$USiO_4$	1,27	В. А. Поликарпова (1956)
145	Казолит	$Pb(UO_2)(SiO_4) \cdot H_2O$	3,10	Данные Л. Н. Беловой
146	Билибинит	$USiO_4$	3,79	Е. З. Бурьянова (1958)
147	Циркон	$ZrSiO_4$	18 (Y)	Doelter (1931)
148	*Бритолит*	$(Ce_6Ca_4)Si_6O_{24}(OH)_2$	62	Böggild (1890)
149	Y-*бритолит*	$(Y_6Ca_4)Si_6O_{24}(OH)_2$	57	Fröndel (1958)
150	Фынченит	$(Ce, Th, Ca)_{10}Si_6O_{24}(OH)_2$	34	Пен Ци-жуй (1959)
151	Алюмобритолит	$(Ce_3Ca_4Al_3)(Si_4FePO_{24})(F, OH)_2$	32,32	М. А. Кудрина и др. (1961)
152	Гидробритолит	$(Ce_6Ca_{>4})Si_6O_{24}(OH)_2 \cdot nH_2O$	57	—
153	*Меланоцерит*	$Ce_4CaBSi_2O_{12}(OH)$	54,56	Brögger (1890)
154	Кариоцерит	$(Ce, Th, Ca)_{10}(Si, B)_6O_{24} \cdot (OH)_2$	43,84	То же
155	*Спенсит*	$Y_2Ca_3FeAl[B_3Si_4O_{21}]$	17	Fröndel (1961)
156	*Ортит*	$CeCaFeAl_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$	27,43	Doelter (1931)
157	Y-ортит	$YCaFeAl_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$	10,30	А. Н. Лабунцов (1939)
158	Mn-ортит	$CeCaMnAl_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$	17,20	Л. Н. Овчинников, М. Н. Цимбаленко (1948)
159	Mg-ортит	$CeCaMgAl_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$	29,10	Geijer (1926)
160	Th-ортит	$(Ce, Th)CaFeAl_2[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$	11,78	А. Н. Лабунцов (1939)

Таблица 111 (продолжение)

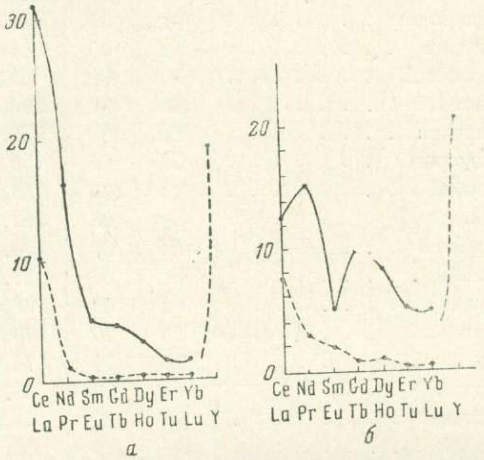
№ п/п	Минерал	Формула	Максимальное содержание и состав TR_2O_3	Исследователь
161	Нагателит	$CeCaFeAl_2[Si_2O_7](Si, P)O_4O(OH)$	26,93	Iimori a. oth. (1931)
162	Муромонтит	$CeCaFeAl_2[Si_2O_7](Si, Be)O_4O(OH)$	23,94	Quensel (1944)
163	Тринорит	$Ce_{0,5}Ca_{1,5}Fe_{0,5}Al_{2,5}[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	12,86	Woodford (1943)
164	Гидроортит	$CeCa_{<1}FeAl_2Si_2O_7Si(O, OH)_6 \cdot nH_2O$	13,97	А. Н. Лабунцов (1939)
165	Эпидот	$Ca_2Fe_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	5,42	Doelter (1931)
166	Цоизит	$Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$	0,06	Г. Д. Афанасьев (1958)
167	*Чевкинит*	$Ce_4Fe_2Ti_3[Si_2O_7]_2O_8$	47,29	Doelter (1931)
168	Перрьерит	$Ce_4Fe_2Ti_3[Si_2O_7]_2O_8$	—	Bonatti, Gottardi (1954)
169	Nb-чевкинит	$Ce_4Fe_2(Ti, Nb)_3Si_4O_{22}$	37,42	Б. А. Макарочкин и др. (1959
170	Th-чевкинит	$(Ce, Th)_4Fe_2Ti_3Si_4O_{22}$	26,25	То же
171	*Ринколит*	$CeNa_2Ca_4Ti[Si_4O_{15}F_3]$	18,55	Brögger (1890)
172	Ринкит	$Ce_2Na_3Ca_2Ti[Si_4O_{15}F_3]$	22,17	Böggild (1903)
173	Гетценит	$NaCa_6Ti[Si_4O_{15}F_3]$	5,14 (Ce)	Данные И. Д. Борнеман-Старынкевич
174	*Гидроринколит*	$CeNa_{<2}Ca_{<4}Ti[Si_4(O, OH)_{18}] \cdot nH_2O$	23,24	—
175	Лампрофиллит	$Na_3SrFeTi_3[Si_4O_{17}F]$	0,21 (Ce)	Ю. А. Балашов, Н. В. Туранская (1960)
176	Велерит	$Na_2Ca_4ZrNb[Si_4O_{17}F]$	0,66	Brögger (1890)
177	Розенбушит	$(Na, Ca)_3(Fe, Ti, Zr)O[Si_2O_7]F$	0,33	То же
178	Ловенит	$(Na, Ca, Mn)_3(Zr, Ti, Fe)O[Si_2O_7]F$	0,95 (Ce)	Данные Е. В. Свешниковой
179	Ниокалит	$Ca_7Nb(SiO)_4(O, F)_2$	*n*	Rowe (1956)
180	*Гелландит*	$Y_2Ca_2Al_2Si_3O_{14} \cdot 4H_2O$	40,12	Brögger u. z. w. (1922)
181	*Таленит*	$Y_2[Si_2O_7]$	66,82	Doelter (1931)
182	Иттриалит	$(Y, Th)_2Si_2O_7$	51,70	То же
183	Тортвейтит	$Sc_2Si_2O_7$	17,7 (Y)	» »
184	Мелилит	$(Ca, Na)_2(Mg, Al, Si)_3O_7$	0,03	Данные А. В. Лапина, ИМГРЭ
185	Лейкофан	$NaCaBeSi_2O_6F$	0,0*n*	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
186	Мелинофан	$(Na, Ca)BeSi_2(O, F)_7$	0,41 (Ce)	То же
187	Ферсманит	$(Ca, Na)_2(Ti, Nb)SiO_5(F, OH)$	0,0*n*	» »
188	Юкспорит	$Na_5Ca_5Ti_2[Si_8O_{27}F]$	0,25 (Ce)	То же
189	Иннелит	$Na_2Ba_4Ti_4Si_4O_{20}(SO_4)$	0,77 (La, Ce)	Ю. А. Балашов, Н. В. Туранская (1960)
190	Ненадкевичит	$(Ba, K)(Nb, Ti)Si_2O_7 \cdot H_2O$	0,30	М. В. Кузьменко, М. Е. Казакова (1955)
191	Лабунцовит	$BaTiSi_2O_7 \cdot H_2O$	0,0*n* (La, Ce)	Данные Ю. А. Балашова
192	Пренит	$Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)$	0,09	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
193	*Церит*	$Ce_3Si_2O_8(OH)$	71,14	Doelter (1931)
194	*Тернебомит*	$Ce_2AlSi_2O_8F$	62,37	Geijer (1920)
195	*Стилвеллит*	$CeBSiO_5$	58,67	McAndrew, Scott (1955)
196	*Нордит*	$CeNa_3SrMn_2Si_6O_{18}$	20,90	В. И. Герасимовский (1941)
197	*Стенструпин*	$CeNaMn(Si_3O_9)$	34,72	Doelter (1931)
198	Th-*стенструпин*	$[(Ce, Th)NaMn](Si_3O_9)$	23,24	К. А. Власов и др. (1959)
199	*Гидростенструпин*	$[(Ce, Th)Na_{<1}Mn](Si, P)_3(O, OH)_9 \cdot nH_2O$	20,19	То же
200	*Каппеленит*	$Y_6BaB_6Si_3O_{25}$	56,82	Brögger (1890)
201	*Кайнозит*	$Y_2Ca_2[Si_4O_{12}](CO_3) \cdot H_2O$	38,00	Doelter (1931)
202	Эвдиалит	$(Na, Ca)_5(Zr, Fe, Mn)Si_6O_{17} \cdot (O, OH, Cl)$	10,2	Данные Е. И. Семенова
203	Катаплеит	$Na_2Zr[Si_3O_9] \cdot 2H_2O$	0,39	Данные В. И. Герасимовского
204	Ловозерит	$(Na, Ca)_2(Zr, Ti)[Si_6O_{13}](OH)_6 \cdot 3H_2O$	0,56	То же
205	Баццит	$Be_3(Al, Sc)_2Si_6O_{18}$	(Y, Yb)	Bertolani (1948)
206	*Тундрит*	$Ce_2Ti(Si, P)O_7 \cdot 4H_2O$	48,58	Данные Е. И. Семенова
207	*Карнасуртит*	$CeTiAlSi_2O_9 \cdot 5H_2O$	17,58	М. В. Кузьменко, С. И. Кожанов (1959)
208	Эгирин-диопсид	$(Na, Ca)(Fe, Mg)Si_2O_6$	0,02	Данные А. А. Кухаренко
209	Тремолит	$Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$	0,31 (Ce)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
210	Роговая обманка	$(Ca, Mg, Fe, Al)_7[(Si, Al)_8 \cdot O_{22}(OH)_2]$	0,0*n* (Ce, Y)	Данные А. С. Павленко
211	Пектолит	$NaCa_2Si_3O_8(OH)$	0,3	Adamson (1942)
212	Шизолит	$Na(Mn, Ca)_2Si_3O_8(OH)$	1,97 (Ce)	Böggild (1903)
213	Мизерит	$KCa_5Si_6O_{17}F$	7,52 (Ce)	И. И. Куприянова, З. В. Васильева (1961)
214	K — Na полевые шпаты	$(K, Na)AlSi_3O_8$	0,0*n*	Л. К. Гаврилова, Н. В. Туранская (1958)
215	Плагиоклаз	$CaAl_2[Si_2O_8]$	0,00*n*	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
216	Канкринит	$Na_6Ca(AlSiO_4)_6(CO_3)$	0,08	Doelter (1931)
217	Ломонтит	$Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4H_2O$	0,0*n*	А. С. Запорожцева (1960)
218	Гейландит	$Ca[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$	0,13	Данные Е. И. Семенова, А. Г. Жабина, ИМГРЭ
219	Шабазит	$(Ca, Na_2)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6H_2O$	0,0*n* (Ce)	То же

Таблица 111 (окончание)

№ п/п	Минерал	Формула	Максимальное содержание и состав TR_2O_3	Исследователь
220	Данбурит	$Ca[B_2Si_2O_8]$	0,85	Doelter (1931)
221	Скаполит	$Na_8(AlSi_3O_8)_6(SO_4, CO_2)$	0,03 (Ce)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
222	Апофиллит	$KCa_4[Si_4O_{10}]F \cdot 8H_2O$	0,71 (Ce)	То же
223	Дельхайелит	$K_9Ca_4Al_2Si_{12}O_{32}F_7$	0,13	М. Д. Дорфман и др. (1961)
224	*Вудъяврит*	$Ce_mTi_nSi_p(O, OH)_q \cdot rH_2O$	24,49	Данные И. Д. Борнеман-Старынкевич
225	Цирфесит	$Zr_mFe_nSi_p(O, OH)_q \cdot rH_2O$	2,12 (Ce)	Данные Е. Е. Костылевой
226	Чинглусуит	$Mn_mTi_nSi_p(O, OH)_q \cdot rH_2O$	1,18 (Ce, Nd)	В. И. Герасимовский (1941)
227	Mn — Zr опал	$Mn_mZr_nSi_p(O, OH)_q \cdot rH_2O$	1,00	Е. И. Семенов (1961)
228	Гидрослюды	$K(Mg, Fe)_3(Al, Si)_4(O, OH)_{12} \cdot nH_2O$	0,12	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
229	Каолинит	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$	0,25 (Ce)	То же
230	Галлуазит	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$	0,10 (Ce)	» »
231	Ферригаллуазит	$(Al, Fe)_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$	0,50 (Ce)	» »
232	Гизингерит	$Fe_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot nH_2O$	0,16	» »
233	Монтмориллонит	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	0,29 (Ce)	» »
		Сульфиды		
234	Галенит	PbS	0,34	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
235	Висмутин	Bi_2S_3	0,0*n*	Данные А. С. Дудыкиной
		Органические минералы		
236	Тухолит	Органические соединения с U, Th и др.	2,9 (Y)	Ellsworth (1928)
237	Карбоцер		8,2 (Ce)	А. Н. Лабунцов (1939)

Лантаноиды обнаружены также в метеоритах, причем каменные метеориты (хондриты) содержат их значительно больше, чем железные, однако это содержание (около 0,0004%) существенно меньше, чем в земной коре.

Проводя аналогию между составом лантаноидов хондритов и пород внутренних частей Земли, можно отметить существенное возрастание количества лантаноидов при выплавлении более кислых пород земной коры из мантии Земли. По составу редких земель хондриты (и ультраосновные изверженные породы) существенно отличаются от пород земной коры обогащением тяжелыми лантаноидами — Nd, Cd, Dy и др. Даже максимум лантаноидов в хондритах приходится не на церий, как это имеет место в земной коре, а на неодим (фиг. 15).



Фиг. 15. Средний состав TR:
а — в земной коре (по Гольдшмидту);
б — в метеоритах (Schmitt a. oth., 1960)

Таким образом, при выплавлении пород земной коры из мантии Земли происходит существенное увеличение содержания TR и роли легких лантаноидов цериевой группы (Виноградов, 1961; Schmitt, 1960; Taylor, 1962).

Лантаноиды в земной коре концентрируются в собственных минералах и широко рассеиваются по минералам-носителям. В настоящее время собственно лантаноидными минералами (не считая разновидностей) с достоверностью можно считать 54 минеральных вида (табл. 111). Эти минералы принадлежат к следующим пяти классам: фторидам (3 минерала), окислам (11), карбонатам (13), сульфатам (1), фосфатам (6) и силикатам (20). Единственным вольфраматом редких земель является иттротунгстит, единственным арсенатом — ретциан, но эти минералы почти не изучены и их индивидуальность неясна.

Наибольшее число собственных лантаноидных минералов встречается в пегматитах и гидротермальных образованиях (гидротермалитах), особенно связанных с щелочными породами. В породах и пегматитах преимущественно находятся минералы групп силикатов и сложных окислов, в гидротермалитах и корах выветривания — групп карбонатов, фосфатов и фторидов.

Помимо собственных минералов, лантаноиды рассеиваются в большом числе минералов других элементов. Полный список минералов и разновидностей, содержащих лантаноиды в количестве >0,01%, насчитывает сейчас более двухсот названий (см. табл. 111).

Благодаря тому, что лантаноиды представляют собой большую группу элементов с существенно различающимися у крайних членов свойствами (ионными радиусами и др.), они в силу близости свойств способны изоморфно замещать целый ряд химических элементов с радиусами ионов от 1,38 (Ba) до 0,74 Å (Sn) (табл. 112). Анализ фактического материала по собственным лантаноидным минералам и минералам-носителям показывает, что таковыми элементами являются Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Sc, Th, U, Zr, Hf, K и Na (фиг. 16).

Таблица 112

Кристаллохимические свойства лантаноидов и близких к ним элементов
(Green, 1959)

Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес	Валентность	Ионный радиус*, Å	Потенциал ионизации, *эв*	Электроотрицательность, *ккал/г-атом*	Коэффициент энергии решетки
Лантан	La	57	138,92	3	1,22	19,2	147	900
Церий	Ce	58	140,13	3	1,18	19,7	160	922
Празеодим	Pr	59	140,92	3	1,16	—	—	925
Неодим	Nd	60	144,27	3	1,15	—	—	930
Прометий	Pm	61	(145)	3	—	—	—	934
Самарий	Sm	62	150,43	3	1,13	—	—	943
Европий	Eu	63	152,0	3	1,13	11,4	—	943
Гадолиний	Gd	64	156,9	3	1,11	—	—	947
Тербий	Tb	65	159,2	3	1,09	—	—	956
Диспрозий	Dy	66	162,46	3	1,07	—	—	957
Гольмий	Ho	67	164,94	3	1,05	—	—	987
Эрбий	Er	68	167,2	3	1,04	—	—	999
Тулий	Tu	69	169,4	3	1,04	—	—	999
Иттербий	Yb	70	173,04	3	1,00	—	—	1000
Лютеций	Lu	71	174,99	3	0,99	—	—	1002
Иттрий	Y	39	88,92	3	1,06	20,6	160	967
Скандий	Sc	21	44,96	3	0,83	24,6	200	1075
Калий	K	19	39,10	1	1,33	4,3	100	98
Натрий	Na	11	23,0	1	0,98	5,1	118	125
Стронций	Sr	38	87,63	2	1,27	11,0	125	426
Кальций	Ca	20	40,08	2	1,06	11,8	137	477
Марганец	Mn	25	54,93	2	0,91	15,7	170	560
Торий	Th	90	232,05	4	1,10	29,4	170	1750
Уран	U	92	238,07	4	1,05	—	—	1800
Цирконий	Zr	40	91,22	4	0,87	33,8	200	1980

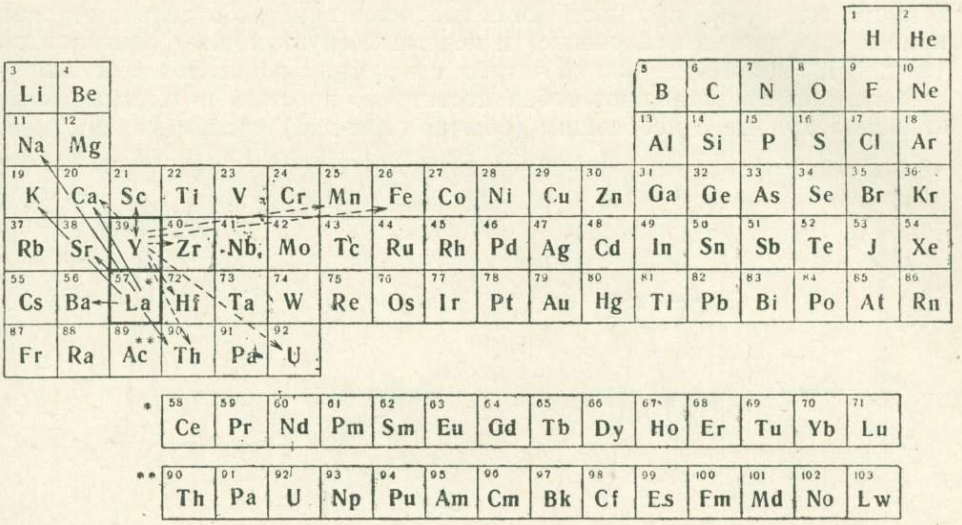
* Ионные радиусы даны по Гольдшмидту (1937) для координационного числа 6.

Особенно большую роль в геохимии лантаноидов играют минералы кальция, часто являющиеся породообразующими (амфиболы, пироксены, плагиоклазы, кальцит, апатит, сфен, перовскит, флюорит). В этих минералах магматического и реже гидротермального происхождения рассеивается значительная часть лантаноидов земной коры.

Минералы крупных (по ионному радиусу) катионов (Sr, Ba, K) обогащаются «крупными» лантаноидами (цериевой группы), минералы «мелких» катионов (Mn, Fe, U, Zr) — «мелкими» лантаноидами (иттриевой группы).

Схемы гетеровалентных изоморфных замещений лантаноидов и изоморфных с ними элементов приведены в табл. 113. Большая часть этих схем доказана экспериментально. Не ясна схема изоморфизма иттрия и кальция в флюорите. Изоморфизм обычно прерывистый, с образованием промежуточных упорядоченных фаз (ринколит, ортит, беловит, гагаринит).

Все лантаноидные минералы как собственные, так и минералы-носители (за исключением минералов Ce^{4+} и Eu^{2+}) представляют собой



Фиг. 16. Положение лантаноидов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева и их изоморфизм

изоморфные смеси соединений 14 индивидуальных трехвалентных лантаноидов. Даже при резком обогащении редких земель одним элементом (например, в ΣLn лопарита 53% Ce) эти земли содержат и все остальные лантаноиды, хотя и в очень небольших количествах (Lu — 0,008%).

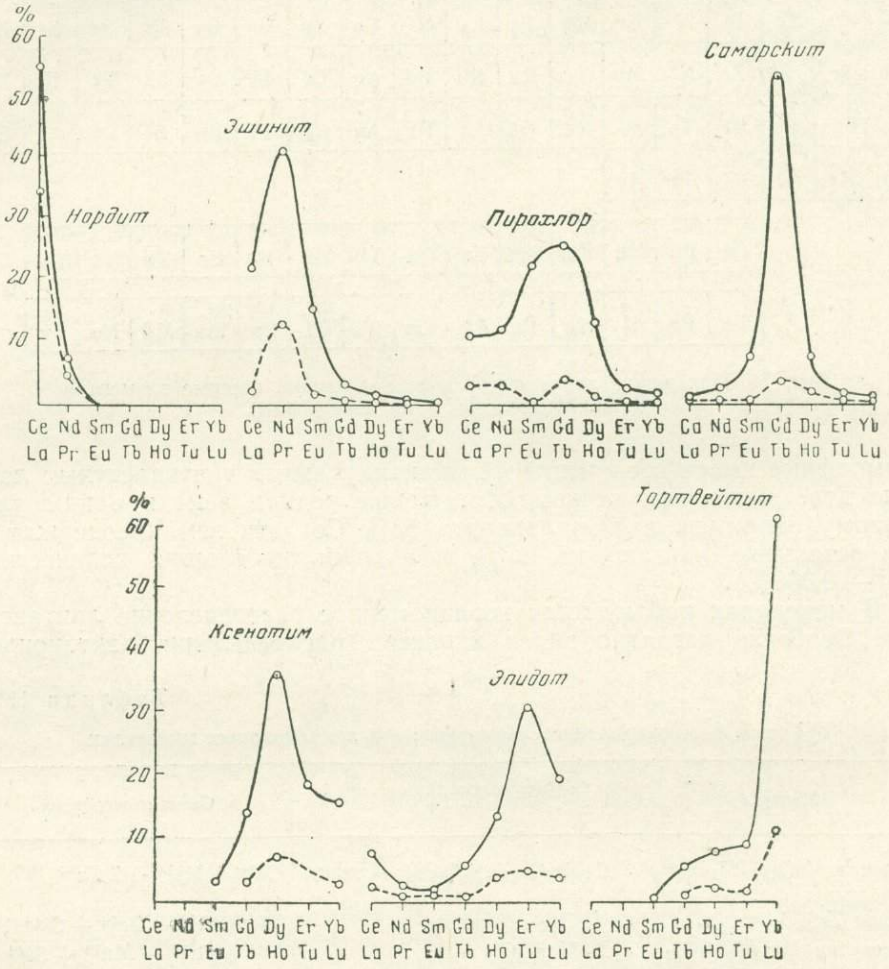
В минералах наблюдается неравномерное распределение лантаноидов. Особенно наглядно виден характер распределения лантаноидов

Таблица 113

Схемы гетеровалентного изоморфизма в лантаноидных минералах

Минерал	Структурный редкоземельный аналог	Схема изоморфизма
Гетценит $NaCa_6TiSi_4O_{15}F_3$	$CeNa_2Ca_4TiSi_4O_{15}F_3$ — ринколит	$Ce^{3+} + Na^{1+} \rightarrow 2\,Ca^{2+}$
Циркон $ZrSiO_4$	YPO_4 — ксенотим	$Y^{3+} + P^{5+} \rightarrow Zr^{4+} + Si^{4+}$
Спессартин $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	$Y_3Al_2Al_3O_{12}$	$Y^{3+} + Al^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Si^{4+}$
Гомилит $Ca_2FeB_2Si_2O_{10}$	$Y_2FeBe_2Si_2O_{10}$ — гадолинит	$Y^{3+} + Be^{2+} \rightarrow Ca^{2+} + B^{3+}$
Эпидот $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$	$CeCaFeAl_2Si_3O_{12}(OH)$—ортит	$Ce^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Ca^{2+} + Al^{3+}$
Пирохлор $NaCaNb_2O_6F$	$Ce_2Ti_2O_7$	$Ce^{3+} + Ti^{4+} \rightarrow Ca^{2+} + Nb^{5+}$
Перовскит $CaTiO_3$	$CeFeO_3$	$Ce^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Ca^{2+} + Ti^{4+}$
Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$YPO_4 \cdot 2\,H_2O$ — чёрчит	$Y^{3+} + P^{5+} \rightarrow Ca^{2+} + S^{6+}$
Алунит $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	$CeAl_3(PO_4)_2(OH)_6$—флоренсит	$Ce^{3+} + 2\,P^{5+} \rightarrow K^{1+} + 2\,S^{6+}$
Сванбергит $SrAl_3(PO_4)(SO_4)(OH)_6$	То же	$Ce^{3+} + P^{5+} \rightarrow Sr^{2+} + S^{6+}$
Горсейксит $BaHAl_3(PO_4)_2(OH)_6$	» »	$Ce^{3+} \rightarrow Ba^{2+} + H^{1+}$
Апатит $Ca_{10}P_6O_{24}(OH)_2$	$Ce_6Ca_4Si_6O_{24}(OH)_2$—бритолит	$Ce^{3+} + Si^{4+} \rightarrow Ca^{2+} + P^{5+}$
Бритолит $Ce_6Ca_4Si_6O_{24}(OH)_2$	$Ce_8Ca_2B_2Si_4O_{24}(OH)_2$ — меланоцерит	$Ce^{3+} + B^{3+} \rightarrow Ca^{2+} + Si^{4+}$
Флюорит CaF_2	YF_3	$Y^{3+} + F^{1-} \rightarrow Ca^{2+}$
Уранинит UO_2	Y_2O_3	$Y^{3+} \rightarrow U^{4+} + 0{,}5\,O^{2-}$

в минералах на графиках составов редкоземельных элементов. В настоящее время при построении графиков принято отдельно строить кривые для четных (сплошные) и нечетных (пунктирные) лантаноидов (фиг. 17). Линии содержаний четных и нечетных элементов в большинстве случаев представляют собой достаточно простые и плавные «лекальные» кривые с небольшим (обычно один-два) числом максимумов.



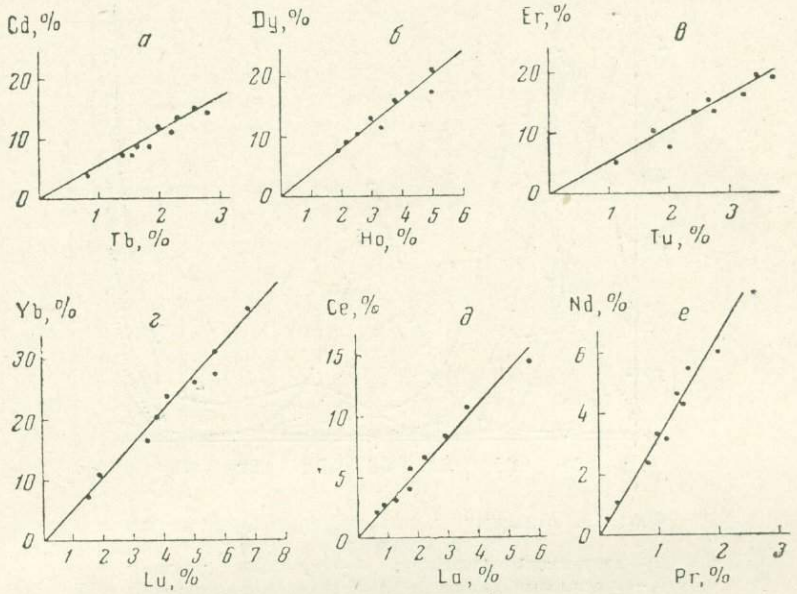
Фиг. 17. Максимумы лантаноидов в различных минералах:

La — Ce — нордит; Nd — эшинит; Sm(Gd) — пирохлор (обручевит); Gd — самарскит; Dy — ксенотим; Er — эпидот; Yb — тортвейтит

Графики, построенные по этому способу, обычно обнаруживают явное подобие кривых четных и нечетных элементов. При этом проявляются относительное постоянство отношений и прямая корреляционная связь между содержаниями четных и соседних с ними нечетных элементов: Ce/La~3, Nd/Pr~3, Sm/Eu~10, Gd/Tb~6, Dy/Ho~5, Er/Tu~6, Yb/Lu~6 (Баринский, 1958) (фиг. 18). Нечетные элементы, расположенные в ряду лантаноидов левее прометия, коррелируют с четным соседом справа, а нечетные элементы правее прометия — с четным соседом слева.

Парность лантаноидов объясняется Гольдшмидтом (1937) сходством ионных радиусов элементов одной пары. И действительно, ионные радиусы Er и Tu (1,04 и 1,04 Å), Yb и Lu (1,00 и 0,99 Å) почти одинаковы и в то же время существенно отличаются от радиусов соседних элементов других пар.

Можно условиться говорить о максимумах составов лантаноидов (и редких земель) в том случае, когда какой-нибудь один элемент более чем в полтора раза превышает любой другой редкоземельный элемент.



Фиг. 18. Корреляция парных лантаноидов

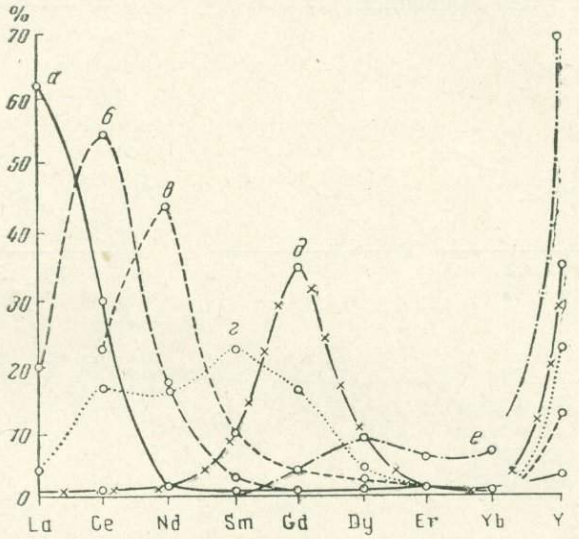
В минералах установлены максимумы редких земель на La, Ce, Nd, Sm, Gd и Y, так что можно выделять лантановые, цериевые, неодимовые, самариевые, гадолиниевые и иттриевые составы редких земель (фиг. 19). Порядок распространенности максимумов лантаноидов: La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb и Y.

Известны и смешанные лантан-цериевые, церий-иттриевые, гадолиний-иттриевые и другие составы. Наиболее распространены цериевые и иттриевые составы редких земель. В иттриевых составах максимум лантаноидов обычно приходится на диспрозий, эрбий или иттербий, таким образом в минералах устанавливаются максимумы на все четные лантаноиды и лантан.

Для нечетных лантаноидов порядок распространенности тот же, что и для родственных им четных,— Pr, Tb, Ho, Lu, Tu, Eu.

Степень селективности (избирательности составов редких земель) можно характеризовать отношением максимума к минимуму содержаний четных лантаноидов (включая лантан и иттрий). При отношениях более 50 можно говорить о селективных составах, при отношениях менее 50— о комплексных. Так, селективный цериевый состав редких земель лопарита имеет отношение максимума к минимуму больше 1000, комплексный иттриевый состав редких земель Y-бритолита — около 7, гадолинита — около 10.

Полярность изоморфизма, стремление к увеличению ионного радиуса способствуют тому, что цериевые составы являются более селективными, чем иттриевые. Обычно чем больше величина максимумов, тем меньше их число и тем выше степень селективности. Большая близость свойств соседних лантаноидов, их «цепная эндокриптия» приводят обычно к тому, что чем больше одного элемента, тем больше его «соседей» и



Фиг. 19. Максимумы редкоземельных элементов в минералах

а — лантановый (давидит); *б* — цериевый (монацит); *в* — неодимовый (эшинит); *г* — самариевый (микролит); *д* — гадолиниевый (самарскит); *е* — иттриевый (ксенотим)

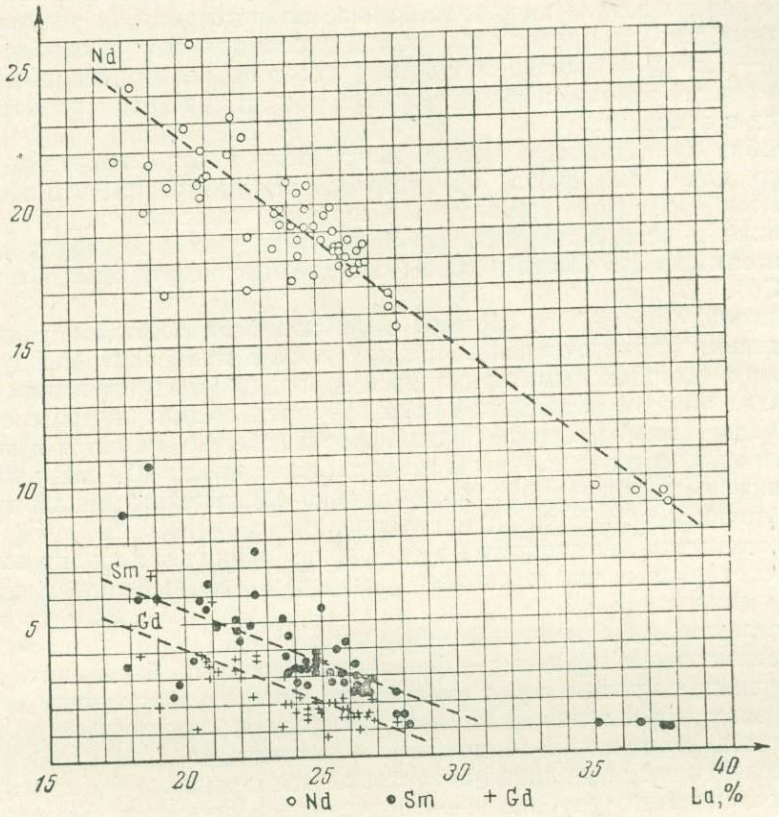
тем меньше элементов, существенно отличающихся от него по ионному радиусу (Ce и Y, La и Gd и т. д.). Однако известны случаи (давидит), когда присутствуют одновременно La и Ce, с одной стороны, и Yb и Y — с другой, и почти полностью отсутствуют промежуточные элементы (Sm, Gd и др.).

Для цериевых и лантановых составов устанавливается линейная корреляция между содержанием отдельных элементов. В цериевых составах (при Ce~50 и Pr~5%) обычно выдерживается обратная зависимость между содержаниями лантана и тяжелых лантаноидов — Nd, Sm, Gd и др. (Мурата и др., 1953; Вайнштейн и др., 1955). Так, для монацита уравнение прямой, выражающей зависимость между содержаниями лантана и неодима, таково: Nd = 32—0,65 La (фиг. 20).

Для лантановых составов (давидит) устанавливается обратная зависимость между содержаниями лантана и иттрия (La+Y=const=60%) при примерно постоянном содержании церия —30 и неодима —5%.

Далеко не во всех минералах могут присутствовать редкие земли любого состава, определяемого концентрациями и активностями редких земель в исходных расплавах и растворах. Кристаллическая структура минералов и свойства элементов, находящихся в одной координации с редкими землями, накладывают серьезные ограничения на пределы изменения состава редких земель в отдельных минералах.

Действительно, во всех известных случаях и даже при совместном присутствии в одном и том же месторождении и в одной парагенетической ассоциации минералов (кора выветривания некоторых щелочных массивов Сибири, гранитные пегматиты Европейской части СССР



Фиг. 20. Зависимость между содержанием La и Nd, Sm, Cd в монаците

и т. д.) такие минералы, как флюоцерит CeF_3, рабдофанит $CePO_4 \cdot H_2O$ и монацит $CePO_4$ всегда имеют цериевый состав, а их «аналоги» — иттрофлюорит $(Ca, Y)(F, O)_2$, чёрчит $YPO_4 \cdot 2H_2O$, ксенотим YPO_4 — иттриевый.

При переходе от цериевых земель к иттриевым в этих случаях происходит разрыв изоморфной смесимости, что доказывается и результатами экспериментальных работ. Подобные минералы с ограниченной изоморфной смесимостью, могущие содержать в существенных количествах редкие земли лишь одной из групп, можно назвать селективно-изоморфными, или просто селективными. Вместе с тем известны комплексные минералы, способные широко изменять состав редких земель. Таковы, например, гадолинит, бритолит, для которых известны составы с максимумами и на церий, и на иттрий. Неограниченная изоморфная смесимость установлена экспериментально для β-фергюсонита (Комков, 1959).

Для характеристики селективности или комплексности отдельных минералов следует пользоваться амплитудой изменения средних ионных

радиусов редких земель (включая иттрий), а не только амплитудой изменения положения и величины максимумов лантаноидов. Так, известен иттриевый состав ксенотима с цериевым максимумом лантаноидов. Вместе с тем известны и составы редких земель монацита, существенно обогащенные самарием и гадолинием. Но в любом случае средний ионный радиус редких земель монацита больше ионного радиуса редких земель ксенотима, так что предел изоморфной смесимости в морфотропном ряду $LaPO_4$ — $LuPO_4$ не перейден. Эшинит имеет цериевый или неодимовый состав редких земель, но не иттриевый, так как при этом произошел бы переход в эвксенит.

Особая характерность неодимового состава для эшинита и гадолиниевого для самарскита обусловлена не только тем, что близ этих элементов проходит граница изоморфной смесимости, но, вероятно, также и особой энергетической выгодностью для структуры эшинита и самарскита иметь в своем составе именно указанные элементы (Nd, Cd).

Поскольку изученные системы с меняющимся составом редких земель весьма немногочисленны, распределение минералов между селективными и комплексными приходится проводить статистическим путем, определяя по всем имеющимся расшифровкам амплитуду изменения состава редких земель. Однако расшифровки обычно имеются в незначительном количестве и получены на материале одного или лишь нескольких типов месторождений, зачастую резко обогащенных какой-либо одной группой редкоземельных элементов.

По «емкости» изоморфизма в отношении редких земель, по амплитуде изменения их среднего ионного радиуса можно выделить следующие группы минералов:

1) селективные лантановые — давидит;

2) селективные цериевые — флюоцерит, лопарит, бербанкит, бастнезит, паризит, синхизит, хуанхит, анкилит, беловит, флоренсит, монацит, рабдофанит, нордит, чевкинит, ринколит, церит, стенструпин;

3) селективные церий-неодимовые — эшинит;

4) селективные гадолиний-иттриевые — самарскит;

5) селективные иттриевые — обручевит, фергюсонит, эвксенит, иттрофлюорит, ксенотим, чёрчит, иттриалит;

6) комплексные — бритолит, гадолинит, ортит.

В селективных цериевых минералах редкие земли имеют максимальные из возможных для них координационные числа (12—10), в селективных иттриевых — минимальные (6—8).

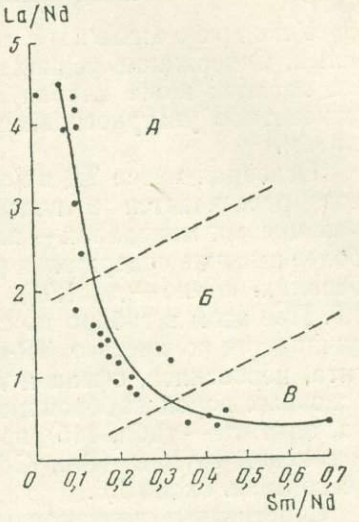
Аналогично в существенно кальциевых минералах кальций с высоким координационным числом (в перовските, апатите) замещается преимущественно цериевыми землями, с низким координационным числом (в сфене, флюорите) — иттриевыми. Поэтому, как показал А. П. Хомяков, в цериевой среде апатит будет содержать больше TR, чем сфен, в иттриевой — наоборот.

Появление на месторождении тех или иных лантаноидных минералов определяется спецификой минералообразующей среды, активностью отдельных лантаноидов и других ассоциирующих элементов. Однако распределение лантаноидов между минералами одной парагенетической ассоциации происходит по кристаллохимическим признакам — координационным числам и ионным радиусам главных элементов. Этими признаками на месторождении в основном определяется расположение минералов одной парагенетической ассоциации в ряду с последовательно изменяющимися составами редких земель. Например, для нефелин-сиенитовых пегматитов Европейской части СССР этот ряд таков (от лантан-

цериевых к наиболее иттриевым): лампрофиллит — нордит — лопарит — апатит — ринколит — сфен — эвдиалит.

Обогащение лантаном лопарита объясняется высоким координационным числом TR в этом минерале, а лампрофиллита — высоким содержанием в нем крупного катиона — стронция. Аналогично обогащение тяжелыми лантаноидами сфена и эвдиалита связано с низкой координацией замещаемых элементов (7, 6), имеющих малый ионный радиус (цирконий в эвдиалите).

В некоторых случаях один и тот же состав редких земель минерала может быть характерным для нескольких различных типов месторождений. Так, резкое обогащение лантаном характерно для монацита, бастнезита, апатита и других цериевых минералов не только гидротермальных месторождений, но и нефелиновых и щелочных сиенитов, их пегматитов, пневматолитов, гидротермалитов и коры выветривания. Обогащение самарием и гадолинием проявлено не только в монаците и ортите из гранитных пегматитов Фенноскандии, но и в цериевых землях апатита и сфена из габбро. Между двумя этими крайними типами цериевых составов, обогащенных лантаном (*А*) или тяжелыми лантаноидами (*В*), находится основная масса промежуточных цериевых составов TR, характерных для наиболее распространенных типов месторождений (гранитов и др.). Эти поля (*А*, *Б*, *В*) хорошо видны и на графике La/Nd — Sm/Nd (фиг. 21).



Фиг. 21. Соотношение La, Nd и Sm в цериевых составах (монацит):

А — обогащенные лантаном; *Б* — промежуточные; *В* — обогащенные тяжелыми лантаноидами

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Содержание и состав лантаноидов в продуктах различных процессов минералообразования различны: в одних из них они в главной своей массе рассеиваются в минералах кальция и не образуют собственных минералов и их значительных концентраций, а в других концентрируются до крупных месторождений. При этом для каждого комплекса изверженных горных пород и их постмагматических образований характерны свои, присущие только этому процессу, собственные минералы. Так, специфическими лантаноидными минералами минералами пород щелочного комплекса (преимущественно нефелиновых сиенитов) являются цериевые минералы, содержащие Na, Sr, Nb, Zr, Th (нордит, лопарит, ринколит и др.). В то же время в прочих породах (гранитах, габбро) встречаются преимущественно цериевые и иттриевые минералы, обогащенные тяжелыми лантаноидами (Sm, Gd, Er), а также Ta, Hf, U, Sc, B, W, Sn (самарскит, иттротунгстит, фергюсонит и др.).

Лантаноиды в магматическом процессе

Ультраосновные и основные породы бедны лантаноидами. Содержание редких земель (0,001—0,003% TR_2O_3) в них обычно на порядок ниже кларка для земной коры (табл. 114). Особенно это относится к ультраосновным породам — дунитам, перидотитам, пироксенитам.

Основная масса TR в породах ультраосновного и основного комплексов рассеивается в главных породообразующих, преимущественно кальциевых минералах — плагиоклазах, амфиболах и пироксенах. Наиболее высокие содержания редких земель отмечаются в акцессорных минералах: сфене — до 1,0% TR_2O_3, апатите — 0,5—1,0 и перовските — до 1,5. При этом в габбро по сравнению с ультраосновными породами увеличивается количество TR-содержащих акцессорных минералов — апатита, перовскита, сфена и др. Характерно относительное обогащение основных пород габброидного ряда и их акцессорных минералов (сфена, апатита — табл. 115) промежуточными и тяжелыми лантаноидами иттриевой группы (Sm, Gd, Dy). Отношение $\Sigma Ce/\Sigma Y$ в этих породах всего лишь около 1,5.

Собственные лантаноидные минералы в основных и ультраосновных породах обычно не встречаются. В последнее время в Мозамбике (Teme) и СССР в скаполитизированном и амфиболизированном габбро установлена лантан-урановая давидитовая минерализация (Davidson, Bennett, 1950; Петросян, 1961).

Щелочные основные и ультраосновные породы содержат лантаноидов на порядок больше, чем нещелочные разности (0,019—0,02, в среднем около 0,02%). Состав лантаноидов в них более цериевый ($\Sigma Ce/\Sigma Y$ до 57), чем в собственно ультраосновных и основных породах. Лантаноиды изоморфно рассеиваются в решетках кальциевых минералов: амфиболов, пироксенов, а также перовскита, шорломита, сфена, апатита, иногда приобретающих характер породообразующих минералов. Эти минералы содержат около 1% TR_2O_3 преимущественно цериевого состава, за исключением шорломита, обогащенного тяжелыми лантаноидами.

Наибольшие концентрации лантаноидов в ультраосновных щелочных породах связаны с перовскитом (до 1,5% TR_2O_3).

Гранитоиды обычно содержат кларковые количества редких земель (0,013—0,055, в среднем около 0,03%). Иногда, особенно в щелочных, более поздних разностях гранитов содержание редких земель повышается до 0,2% (табл. 116).

Состав лантаноидов в гранитоидах меняется в широких пределах. Обычно он, в отличие от габброидов, является более цериевым ($\Sigma Ce/\Sigma Y = 2,1—4,6$), а по сравнению с нефелиновыми и щелочными сиенитами — более иттриевым, обогащенным иттербием и эрбием. Однако известны и существенно цериевые составы редких земель в гранитоидах (Украина и др.).

Кислые дифференциаты габброидов (гранитоиды, плагиограниты) довольно часто содержат собственно лантаноидные минералы: ортит, монацит, чевкинит (табл. 117) и, судя по составу связанных с ними пегматитов,— давидит, спенсит и кайнозит. Все эти минералы содержат в своем составе в больших количествах характерные для пород габброидного ряда элементы — Ca и Fe^{2+}.

Изоморфная примесь редких земель (обогащенных тяжелыми лантаноидами) в этих породах, помимо главных породообразующих минералов, отмечается также в апатите и сфене.

Таблица 114

Содержание и состав редких земель в ультраосновных и основных породах

($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

TR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	ΣCe/ΣY	Исследователь
0,0017	Перидотит, Полярный Урал, Слюдяная Горка	10,5	19,3	3,5	14,0	5,1	—	5,3	1,1	5,6	1,4	2,7	—	3,3	—	28,1	1,4	Ю. А. Балашов, Н. В. Туранская (1962)
0,0036	Зеленокаменные породы Киттиля, Южная Лапландия	8,3	19,4	5,6	13,8	5,6	—	5,6	—	5,6	—	2,8	—	2,8	—	30,5	1,4	Сахама (1952)
0,0024	Габбро-долерит, Южная Лапландия	8,3	16,7	4,2	20,7	4,2	—	8,3	—	4,2	—	4,2	—	4,2	—	25,0	1,9	» »
0,0024	Диабаз, Юго-Западная Финляндия, Сеппи	7,7	19	3,5	18	8,6	2,3	9,6	2,3	11	—	6,5	1,9	6,9	2,5	—	—	» »
0,022	Щелочной габброид, Киргизия, Сандык	15,0	31,8	3,8	16,6	3,8	—	3,5	—	2,5	—	1,8	—	2,8	—	(18,4)	2,8	Б. И. Злобин, Ю. А. Балашов (1961)
0,019	Ультраосновные щелочные породы, Кольский п-ов	22,3	48,9	4,9	18,9	1,9	0,5	0,9	0,05	0,19	0,02	0,04	—	0,08	0,02	1,3	57	Данные А. А. Кухаренко

Таблица 115

Содержание и состав редких земель в минералах ультраосновных и основных пород

($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

Минерал	TR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Апатит	0,49	Габбро, Западная Тува, Эдыгейский массив	11,3	33	5,2	19,8	4,2	0,2	5,7	0,8	2,8	0,6	0,8	0,1	0,5	—	(15)*	В. В. Ляхович (1962)
»	—	Габбро-норит, Полярный Урал, Рай-Из	9,6	23	4,0	11	7,6	0,3	6,3	0,8	3,7	0,7	1,7	0,2	—	0,1	(30)	Данные С. Ф. Соболева, Р. Л. Баринского, ИМГРЭ
Сфен	0,91	Габбро, Урал, Павда	12,1	37,2	5,9	16,6	3,4	0,3	3,0	0,4	2,0	0,3	0,9	0,2	1,4	0,3	(15)	В. В. Ляхович (1962)
Перовскит	1,43	Ультраосновные щелочные породы, Европейская часть СССР	23	45	5,3	22	1,8	0,1	1,3	0,2	0,4	—	0,2	—	0,5	—	—	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Апатит	1,0	То же, Вуориярви	19,5	42,8	7,4	23,5	3,4	0,5	2,1	0,3	0,4	—	—	—	0,1	—	—	Л. С. Бородин, Р. Л. Баринский (1960)
Сфен	0,5	» » »	12,6	40,6	9,6	24,4	6,4	0,9	3,4	0,5	1,7	0,3	0,4	—	0,2	—	—	То же
Тремолит	0,31	» » Лесная варака	35	50	3,6	11	0,2	—	0,4	—	0,4	—	—	—	—	—	—	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Эгирин-авгит	—	» » Кольский п-ов (среднее)	21,2	55,5	1,9	13,9	1,6	0,7	—	—	0,4	—	—	—	—	—	—	Данные А. А. Кухаренко
Шорломит	—	» » Африканда	2,7	7,0	3,8	16,3	4,0	1,4	10,2	—	5,4	—	5,8	—	7,0	—	36,5	То же

* Здесь и далее скобки означают, что содержание иттрия прямым путем не определялось.

Таблица 116

Содержание и состав редких земель в гранитоидах

(ΣTR_2O_3=100%)

ΣTR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	ΣCe/ΣY	Исследователь
0,0303	Гранофир, Финляндия, Сеппи	6,6	23,1	3,3	9,9	3,3	0,3	3,3	0,3	2,3	0,7	1,3	0,3	1,7	0,7	43	1,0	Saham$_a$, Vähätalo (1941)
0,0383	» » Сорка	11,7	26,2	5,8	14,6	2,9	0,6	5,8	0,6	2,9	0,9	2,0	0,3	1,8	0,6	23,3	2,1	
0,0154	» Карелия, Вааламит	10,4	26,0	4,5	13,0	5,9	0,6	5,9	1,3	3,9	1,3	2,6	0,6	3,2	1,3	19,5	2,1	»
0,0555	» » »	16,4	28,7	5,4	18,0	5,4	1,1	5,4	0,7	1,8	0,9	1,4	0,2	1,3	0,7	12,6	4,3	» »
0,04	Чудново-бердичевский гранит, Украина, Сабаров	26,4	46,0	5,1	19,6	2,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	∞	Э. Е. Вайнштейн и др. (1956$_1$)
0,037	Кировоградский гранит, Украина, Кировоград	24,6	47,3	4,9	19,7	3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
0,036	Гранит-рапакиви, Украина, Шпола	24,5	44,8	5,7	21,3	3,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
0,04	Ортитоносный гранит, Приазовье, Салтычья	28,2	46,3	5,4	20,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
0,02265	Молодой гранит, Южная Лапландия	22,1	37,2	5,7	15,9	3,1	—	6,6	—	1,8	—	1,3	—	0,9	—	5,3	—	Сахама (1952)
0,0145	Гнейсо-гранит, Южная Лапландия	15,2	24,1	6,2	19,3	4,8	2,1	5,5	2,1	3,4	—	2,8	—	2,1	—	12,4	3,8	То же
0,286	Южноархейский гранит, Финляндия, Юва	22,6	30,1	7,5	11,3	3,8	0,7	4,5	0,7	2,3	0,7	1,9	—	1,9	0,7	11,3	4,5	Sahama, Vähatälo (1941)
0,0412	Гранит, Финляндия, Онас	9,7	24,2	4,9	19,4	4,9	0,7	4,9	1,0	3,6	1,0	2,4	0,5	2,4	1,0	19,4	3,2	То же
0,154	» » Обнес	19,5	32,4	4,5	13,0	3,9	0,6	5,2	0,6	2,0	0,6	2,0	0,6	1,3	0,6	13,0	4,0	» »
0,0291	» » Нортонен	11,5	34,5	7,7	19,1	3,8	0,8	3,8	0,8	1,9	0,8	1,1	0,8	1,1	0,8	11,5	4,6	» »
0,0327	Древнеархейский гранит, Финляндия, Унонен	13,0	22,7	4,9	16,3	5,5	1,0	6,5	1,0	4,9	1,0	3,3	0,3	2,3	1,0	16,3	2,4	» »
0,0203	То же, Астельсхолм	15,5	26,0	5,2	15,5	5,2	1,0	5,2	1,0	3,2	1,0	2,1	0,5	2,1	1,0	15,5	2,9	» »
0,044	Лейкократовый гранит, Киргизия, Сусамыр	16,4	31,4	3,7	13,7	3,4	—	3,1	0,8	2,9	1,1	1,9	—	1,9	—	19,6	2,6	Данные Ю. А. Балашова

Содержание и состав редких земель в минералах гранитоидов
(ΣTR_2O_3=100%)

Минерал	ΣTR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
		Габброидный ряд																
Апатит . .	—	Гранодиорит, Полярный Урал, Рай-Из	14	26	7,2	18	2,9	0,3	4,5	0,6	2,4	0,5	1,3	0,2	1,5	0,2	(20)	Данные С. Ф. Соболева, ИМГРЭ
Сфен . . .	1,59	Гранит, Армения, Мегри	19	40	5,7	22	3,8	0,4	1,9	0,3	0,9	0,2	0,5	—	0,1	—	(5)	Данные Б. М. Меликсетяна
Чевкинит .	—	Файялит — кварцевый сиенит, Нью-Гемпшир	28	50	3,9	14	1,7	—	1,2	—	—	—	—	—	—	—	1,2	Jaffe a. oth. (1956)
		Гранитный ряд																
Апатит . .	0,5	Гранит, Украина, Кировоградская обл.	5,1	18,6	3,7	16,8	6,5	—	8,4	2,1	7,5	1,8	2,7	—	—	—	26,8	Л. К. Гаврилова, Н. В. Туранская (1958)
Сфен . . .	—	Гранит, Приазовье, Салтычья	11	26,3	4,8	1,6	7,9	—	5,5	—	2,9	—	1,3	—	0,6	—	17,6	То же
Гранат . . .	0,03	» Украина, Кировоградская область	—	2,1	—	1,6	0,7	—	4,1	—	11	2	8	—	3,8	0,6	66	Л. К. Гаврилова, Н. В. Туранская (1958)
Эпидот . .	—	Гранит, Алтай, Талицкий массив	13,6	32,7	3,9	13,6	3,0	0,4	3,7	0,6	3,0	0,6	2,8	0,5	1,4	0,2	(20)	В. В. Ляхович, Р. Л. Баринский (1961)
Флюорит . .	0,80	Гранит, Алтай, Тигирек	8,7	27,8	4,7	14,8	2,2	0,3	1,3	0,3	1,9	0,5	2,0	0,4	4,4	0,7	(30)	То же
Циркон . .	6,61	» Украина, Екатериновка	3,4	9,4	1,6	4,3	1,3	0,2	2,6	0,5	5,8	1,6	7,1	1,1	9,4	1,7	(50)	» »
Фергюсонит	—	Гранит, Средняя Азия, Кураминский хребет	1,7	5,5	1,3	4	4	0,2	5,5	1,1	5	1,3	5,5	0,8	12	2,1	(50)	Данные И. Е. Сморчкова
Эвксенит	—	Гранит, Алтай, Коровиха	0,7	2,1	0,7	2,1	2,5	0,2	5	0,8	9,5	2,4	8	1,5	13	2	(50)	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Монацит . .	—	» Украина	26,7	46,2	5,2	17,8	2,5	—	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	Э. Е. Вайнштейн и др. (1952)
»	—	» Казахстан, Коунрад	37,6	45,3	6,3	10,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
Ксенотим	—	Гранит, Средний Урал	0,6	2,5	—	0,7	1,5	0,3	6	1	8	2,3	7,4	0,7	7,9	1,1	60	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Гадолинит	—	» Средняя Азия, Кураминский хребет	14,8	31,4	4,7	17,5	4,4	—	4,7	—	4,0	—	1,7	—	1,4	—	15,4	Э. Е. Вайнштейн и др. (1960)
Ортит . . .	—	Гранит, Украина, Шпола	25,9	45,9	5,4	20	1,8	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	Э. Е. Вайнштейн и др. (1956)

Широко распространенные нормальные биотитовые граниты являются носителями основной массы собственной лантаноидной минерализации в гранитоидах. В этих гранитах встречены такие цериевые минералы, как монацит, ортит, и иттриевые — ксенотим, фергюсонит и гадолинит. Изоморфная примесь иттриевых земель наблюдается также в цирконе — до 6,6, флюорите — до 1% TR_2O_3, эпидоте, спессартине (см. табл. 117). Иногда редкоземельная минерализация в этом типе гранитов достигает промышленных концентраций. В Куллампатте (штат Мадрас) крупнозернистые граниты с фергюсонитом и уранинитом в настоящее время разрабатываются.

Щелочные гранитоиды содержат более обильную лантаноидную минерализацию, чем обычные разновидности этих пород. В Калифорнии, Сибири и Монголии известны щелочные граниты и граносиениты, с которыми генетически связаны гидротермальные месторождения бастнезита, монацита, флюорита и барита. В этих гранитоидах встречены монацит и церийсодержащие апатит и сфен. Исходя из состава редких земель в собственных лантаноидных минералах и минералах-носителях, видно, что эти породы, в отличие от обычных гранитов, существенно обогащены цериевыми землями и кальцием.

Значительно больше иттриевых земель содержат щелочные эгирин-арфведсонитовые граниты Европейской части СССР и Сибири, с которыми связаны пегматиты, содержащие гадолинит, кейльгауит, таленит, Y-бритолит, чевкинит и ортит. В этих гранитах И. В. Бельковым (1959) пока были встречены лишь чевкинит, а также кейльгауит и таленит.

Пирохлор- и колумбитоносные рибекитовые граниты Нигерии, Тувы и других районов содержат в качестве акцессориев целый ряд собственных иттриевых (фергюсонит, ксенотим, гагаринит) и в меньшей степени цериевых минералов (монацит и бастнезит). Изоморфная примесь редких земель, преимущественно иттриевых, обнаруживается также в цирконе, флюорите, торите и пирохлоре.

Богатые флюоритом аляскитовые граниты Казахстана и Сибири, с которыми связаны гидротермально-грейзеновые месторождения олова, молибдена и вольфрама, содержат обогащенный лантаном монацит, а также ксенотим и эвксенит. В качестве изоморфной примеси иттриевые земли обнаруживаются также во флюорите, касситерите, вольфрамите, цирконе и др.

В нефелиновых и щелочных сиенитах установлены наибольшие валовые количества лантаноидов (до 0,5%, табл. 118). Лантаноиды в них более часто, чем в других изверженных породах, образуют собственные минералы, а в некоторых районах концентрация редких земель особенно велика, и нефелиновые сиениты, обогащенные редкоземельными минералами, рассматриваются как крупные месторождения этих элементов. В нефелиновых и щелочных сиенитах редкие земли обычно имеют существенно цериевый состав ($\Sigma Ce/\Sigma Y$ до 37).

Относительная концентрация тяжелых лантаноидов происходит в породах более поздних фаз интрузивов (рисчорриты Хибин $\Sigma Ce/\Sigma Y = 3{,}3$; эвдиалитовые луявриты Ловозера $\Sigma Ce/\Sigma Y = 2{,}2$).

По соотношению Na/Ca цериевые минералы щелочных пород могут быть расположены в следующий ряд: беловит — нордит — стенструпин — ринколит — бритолит — ортит. Неудивительно поэтому, что беловит, нордит и стенструпин, ассоциирующие с существенно натриевыми амфиболами и пироксенами, являются типоморфными минералами агпаитовых нефелиновых и щелочных сиенитов, характеризующихся большей ролью натрия по сравнению с кальцием. Бритолит и ортит,

Содержание и состав редких земель в нефелиновых и щелочных сиенитах

(ΣTR_2O_3=100%)

ΣTR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	ΣCe/ΣY	Исследователь
	Плюмазитовые																	
0034	Лейкократовый щелочноземельный сиенит, Северная Киргизия, Сандык	20,0	36,0	4,7	18,0	4,1	—	2,9	—	2,2	—	1,1	—	—	—	(11,0)	6,0	Б. И. Злобин, Ю. А. Балашов (1961)
0,029	Миаскитоподобный нефелиновый сиенит, Северная Киргизия, Сандык	24,2	43,2	4,8	17,2	2,4	—	1,5	—	1,0	—	0,5	—	—	—	(5,2)	14,0	То же
0,053	Роговообманковый щелочной сиенит, Северная Киргизия, Сандык	20,5	39,3	4,4	17,0	3,4	—	2,0	—	1,4	—	0,9	—	—	—	10,2	6,5	» »
0,016	Миаскит, Урал, Вишневые горы	28,5	45,0	4,5	15,0	2,5	—	1,8	—	1,7	—	0,9	—	—	—	—	37	Данные Е. М. Еськовой, и Ю. А. Балашова
0,44	Нефелиновый сиенит, Кольский п-ов, Сахариок	17,1	34,2	4,2	15,5	2,9	—	2,2	0,8	1,7	0,6	1,1	0,5	1,6	0,5	17,1	3,3	Данные Ю. А. Балашова
	Агпаитовые																	
0,029	Рисчорриты, Кольский п-ов, Хибины	18,7	34,8	3,8	14,3	2,3	—	2,3	0,7	3,2	0,7	1,6	—	1,6	—	16,0	3,3	То же
0,07	Хибинит (массивный), то же	20,6	37,8	4,8	17,1	2,7	—	2,1	0,5	1,7	0,5	0,7	—	0,9	—	10,6	5,9	» »
0,065	Фойяит (трахитоидный) » »	27,4	38,4	3,7	14,8	2,0	—	1,5	—	1,3	—	0,7	—	1,2	—	9,0	7,2	» »
	Ловозеро, Кольский п-ов:																	
	I — ранний комплекс																	
0,13	Мелкозернистый нефелиновый сиенит	29,1	38,3	4,9	18,2	3,1	—	2,2	—	1,5	—	0,8	—	—	—	9,1	7,8	Ю. А. Балашов (1962)
0,12	Порфировидный нефелиновый сиенит	24,2	40,3	4,4	16,1	2,6	—	1,6	—	1,1	—	0,6	—	1,1	—	8,0	8,2	То же
0,12	Среднее по комплексу	22,5	38,0	4,9	17,7	3,6	—	2,3	0,5	1,4	0,36	0,72	—	0,54	—	7,4	8,4	» »

Таблица 118 (окончание)

ΣTR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	ΣCe/ΣY	Исследователь
	II—дифференцированный комплекс																	
	Фойяит четвертого горизонта	19,6	39,2	4,6	16,3	3,4	—	3,1	0,5	2,3	—	(0,8)	—	(0,6)	—	(9,8)	6,4	Ю. А. Балашов (1962)
	Уртит » »	28,5	51,2	4,6	14,3	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	∞	То же
	Луяврит » »	29,5	49,5	4,7	13,4	1,6	—	0,8	—	0,5	—	—	—	—	—	—	∞	» »
	Малиньит	29,0	52,0	4,4	13,5	1,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	∞	» »
0,20	Среднее по комплексу	22,3	40,6	4,3	15,7	2,3	—	2,0	0,4	1,7	0,3	0,8	—	0,7	—	9,0	7,0	» »
	III—эвдиалитовый комплекс																	
0,23	Мезократовый эвдиалитовый луяврит	14,1	26,6	3,2	14,8	3,9	—	3,2	0,7	3,5	1,5	2,4	—	2,4	—	23,7	2,0	» »
0,25	Мезократовый эвдиалитовый луяврит со сфеном	17,2	38,4	4,5	20,2	3,8	—	3,4	0,8	2,2	0,6	0,8	—	—	—	8,1	7,5	» »
—	Порфировидный луяврит (приконтактовый)	14,4	26,0	3,8	14,4	4,3	—	2,9	0,9	3,6	0,9	2,2	—	2,0	—	24,6	2,0	» »
—	Эвдиалитит	7,6	17,5	2,6	11,6	3,7	—	4,1	1,0	5,6	1,5	3,5	—	2,8	—	38,5	0,9	» »
0,31	Порфировидный ловозеритовый луяврит	13,1	27,8	4,1	16,4	4,4	—	4,1	1,1	4,3	1,0	2,0	—	2,0	—	19,7	2,5	» »
0,25	Среднее по комплексу	13,3	27,6	3,6	15,1	4,2	—	3,6	1,0	4,1	1,2	2,2	—	2,1	—	22,0	2,2	» »
	IV—комплекс пойкилитовых сиенитов																	
0,11	Пойкилитовый гидросодалитовый сиенит	23,3	38,8	4,7	19,5	3,9	—	2,9	—	1,6	—	0,4	—	—	—	(4,9)	13,5	» »
0,11	Пойкилитовый содалитовый сиенит	27,1	41,5	4,7	18,0	3,4	—	2,2	—	1,8	—	1,3	—	—	—	—	31,2	» »
	V—дайковый комплекс																	
0,029	Щелочной лампрофир	28,2	39,4	5,1	18,8	3,7	—	2,2	0,9	1,7	—	—	—	—	—	—		
0,025	Среднее по комплексу	23,8	34,6	4,8	16,5	3,1	—	2,5	0,8	1,5	0,33	1,0	—	(0,9)	—	(10)	6,3	» »
0,21	Среднее для Ловозерского массива	20	37,4	4,1	15,3	2,7	0,56	2,3	0,5	2,2	0,5	1,2	0,2	1,0	0,2	12,0	4,8	» »

ассоциирующие с кальциевыми пироксенами, являются характерными минералами плюмазитовых пород. Ринколит, занимающий по отношению Na/Ca промежуточное положение между этими минералами, встречается в породах обеих групп.

В плюмазитовых щелочных породах, кроме бритолита и ортита, встречаются также такие цериевые минералы, как чевкинит, церит, эшинит и бастнезит, вообще не содержащие натрия и кальция. Некоторая часть лантаноидов этих пород рассеивается в решетках кальцита, флюорита, апатита, пирохлора, сфена, циркона. Для циркона и флюорита, в отличие от других минералов, характерно существенное обогащение тяжелыми лантаноидами (табл. 119).

В агпаитовых нефелиновых сиенитах TR-содержащими минералами, кроме нордита, лопарита и ринколита, являются апатит — до 7% TR_2O_3, эвдиалит — до 3% и в меньшей степени — лампрофиллит, сфен, мурманит (см. табл. 119). В эвдиалите относительно концентрируются тяжелые лантаноиды (Sm, Gd, Dy, Er), в лампрофиллите — лантан. Прочие минералы обычно имеют лантан-цериевые составы редких земель.

По степени обогащения тяжелыми лантаноидами редкоземельные минералы агпаитовых нефелиновых сиенитов могут быть расположены в следующий ряд: лампрофиллит→нордит→лопарит→апатит→ринколит→мурманит→сфен→эвдиалит.

Рассмотрим теперь, как изменяются в разных комагматичных сериях пород содержание и состав редких земель при их дифференциации. В расслоенной Скаергардской интрузии габброидов (Гренландия) наиболее ранние высокотемпературные породы нижних частей массива (пикриты, оливиновые габбро) редких земель почти не содержат. В залегающем выше файялитовом феррогаббро содержится 0,007% Y, в основном геденбергитовом гранофире — 0,003% La и 0,018% Y и в наиболее поздней породе массива — кислом гранофире — содержится уже 0,024% La и 0,025% Y (Hamilton, 1960), т. е. от основных пород к кислым происходит увеличение как валового содержания редких земель, так и роли элементов цериевой группы.

С. Ф. Соболев обнаружил в перидотитах массива Рай-Из (Полярный Урал) лишь небольшие количества TR-содержащих перовскита, апатита, циркона и граната. Значительно больше TR-содержащих минералов (апатит до 0,3% TR_2O_3) в габбро. В поздних породах комплекса — кварцевых диоритах и плагиогранитах — появляются даже собственно лантаноидные минералы (ортит и монацит), а апатит характеризуется значительно большим содержанием цериевых земель по сравнению с апатитом из габбро (фиг. 22).

Приведенные примеры указывают на обогащение поздних кислых дифференциатов комплекса основных пород редкими землями, особенно цериевой группы. Это видно и при сравнении валовых составов TR-содержащих пород Фенноскандии: диабазов и комагматичных им гранофиров (фиг. 23).

Увеличению роли цериевых земель от габбро к гранитам соответствует увеличение отношения Th/U в этом же направлении (Rogers, Ragland, 1961). В то же время в Мегринском плутоне (Армения), по Б. М. Меликсетяну, при дифференциации от монцонитов к граносиенитам и далее к гранитам валовое содержание редких земель увеличивается, но возрастает к поздним дифференциатам и роль иттриевых земель.

В случае присутствия в комагматичных габброидных сериях пород щелочных дифференциатов эволюция состава редкоземельных элементов представляет более сложную картину. Так, при изучении Б. И. Злобиным и Ю. А. Балашовым (1961) распределения редких земель в

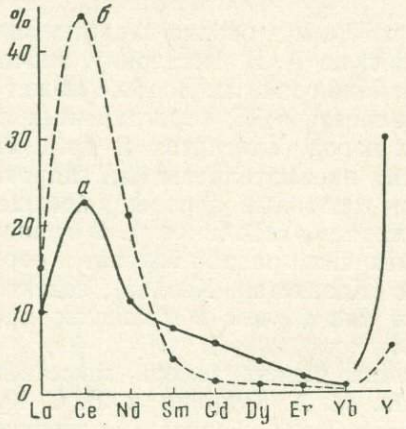
Таблица 119

Содержание и состав редких земель в минералах нефелиновых и щелочных сиенитов

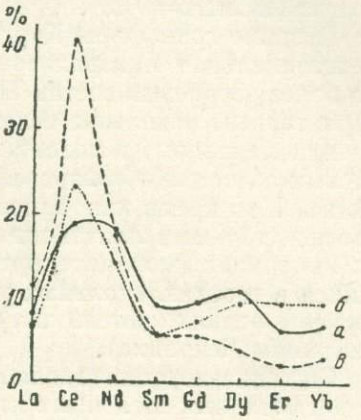
($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

Минерал	TR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
		Плюмазитовые																
Эшинит	—	Щелочной сиенит, Тува, Балыктыгхем	3,2	9,1	7	10,7	4,6	—	5,4	—	6,3	—	3,3	—	3,4	—	54	А. С. Павленко и др. (1959)
Паризит	—	То же, Бурек-Кундус	36,7	51,1	3,7	8,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
Монацит	—	» » »	39,5	46,3	3,5	9,9	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
Чевкинит	—	» » »	29	49	4,9	15,3	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
Ортит	—	» » »	20,7	34	3,4	9,4	2	—	3	—	3,6	—	1,4	—	1,3	—	21,2	» »
Пирохлор	—	» » »	11,7	52,8	6,2	29,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
Флюорит	—	Нефелиновый сиенит, Тува, Пичехоль	14	32	4,6	14,7	2,9	0,3	4,0	0,6	3,1	0,3	1,7	0,3	1,1	0,2	(20)	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
		Агпаитовые																
Нордит	—	Нефелиновый сиенит, Европейская часть СССР	45	44	3,1	7,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	В. И. Герасимовский, Н. В. Туранская (1957)
Ринколит	—	То же	23,6	49,1	5,3	19,6	2,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
Лопарит	—	» »	29	50,3	5	13,6	1,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ю. А. Балашов, Н. В. Туранская (1960₁)
Апатит	6,8	» »	28,5	41,7	4,9	19	2,6	—	2,3	—	1,0	—	—	—	—	—	—	То же
Эвдиалит	2,6	» »	12,0	24,0	3,2	12,7	4,0	—	3,4	0,09	4,4	0,12	2,7	—	3,0	—	30,5	» »
Лампрофиллит	0,03	» »	56	34,6	—	9,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
Сфен	—	» »	14,5	31,8	6,7	29	8,4	—	5,2	—	3,5	—	0,9	—	—	—	—	» »
Мурманит	—	» »	20	39	5,3	20	4	—	3,8	1,2	4	1,2	1,6	—	—	—	—	

комагматичной серии пород от щелочных габбро к щелочноземельным сиенитам (I фаза) и к щелочным и нефелиновым сиенитам — миаскитам (II фаза) в массиве Сандык (Северная Киргизия) оказалось, что щелочные габбро имеют более иттриевый состав редких земель, чем не-

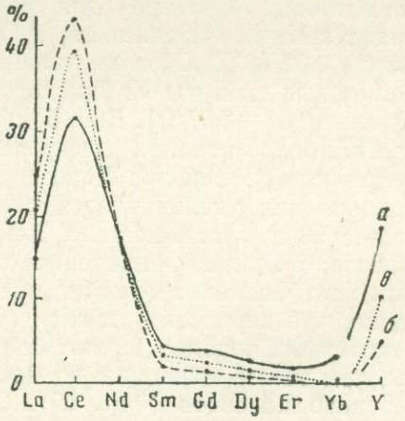


Фиг. 22. Изменение состава TR в апатите из габбро-норитов (*а*) и кварцевых диоритов (*б*). Массив Рай-Из, Полярный Урал



Фиг. 23. Изменение состава TR в породах Сеппи, Финляндия:
а — диабаз; *б* — пегматит диабазов; *в* — гранофир

фелиновые и щелочные сиениты (фиг. 24). Это проявляется в высоком содержании в габбро иттрия и тяжелых лантаноидов (Sm, Gd, Dy, Er, Yb), низком отношении La/Nd. Авторы рисуют картину прямолинейного уменьшения содержания иттриевых земель от габбро к сиенитам и от них к миаскитам. При этом содержание редких земель от габбро к щелочным сиенитам существенно увеличивается. Однако более позднее образование миаскитов по отношению к щелочным сиенитам в пределах II фазы доказано неоднозначно. По аналогии с другими щелочными массивами (Гремяха-Вырмес на Кольском п-ве и др.) можно думать, что дифференциация идет от габбро к нефелиновым сиенитам и уже от них — к щелочным сиенитам. В этом случае намечается неравномерное, экстремальное изменение состава редких земель от иттриевого в ранних габбро ($\Sigma Ce/\Sigma Y = 2{,}8$) к существенно цериевому составу в нефелиновых сиенитах ($\Sigma Ce/\Sigma Y = 14$) и от них снова к иттриевому в щелочных сиенитах и гранитах ($\Sigma Ce/\Sigma Y = 6{,}5$).



Фиг. 24. Изменение состава TR в породах щелочного массива Сандык:
а — габброиды; *б* — нефелиновый сиенит; *в* — щелочной сиенит

Хорошо дифференцированных гранитных массивов мы практически не знаем. Лишь на примере гранитного Сусамырского батолита (Киргизия) Ю. А. Балашов (1962) показал существенные изменения соотноше-

ний (не содержаний!) редких земель в комагматических породах разных фаз. Оказалось, что от более древних основных пород (диоритов, габбро-диоритов) к более молодым и кислым породам (гранодиоритам) $\Sigma Ce/\Sigma Y$ увеличивается с 2,4 до 7,4, но к лейкократовым гранитам III фазы оно снова уменьшается до 2,6. Аплиты массива имеют еще более иттриевый состав ($\Sigma Ce/\Sigma Y=0{,}36$).

Поздние гранофиры Киргизии, с которыми связана гидротермальная редкоземельная минерализация, имеют, по А. В. Костерину, значительно более иттриевый состав TR, чем ранние граниты. Вообще может быть характерным появление селективных составов TR (обогащенных иттрием или лантаном) в поздних фациях пород (аляскитах и др.), аналогичных по степени «вызревания очага» пневматолитам или гидротермалитам, в то время как более древние основные породы обогащаются промежуточными лантаноидами (самарием, гадолинием). В гранитах и их минералах (монаците, ортите), имеющих молодой возраст и образующихся в геосинклинальных условиях (Казахстан, Кавказ), селективные составы редких земель встречаются чаще, чем в гранитах древних платформ (Украина).

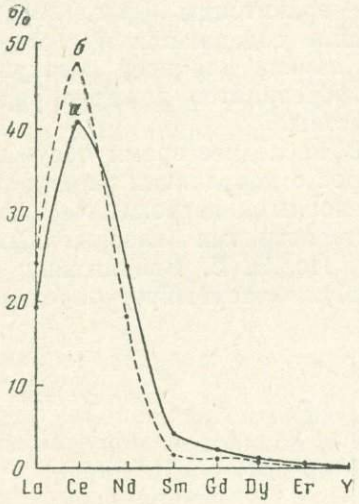
Сложная картина эволюции состава редких земель намечается в комагматичных щелочных комплексах. М. А. Кудрина и В. С. Кудрин (1961) на примере щелочных массивов Тувы убедительно показывают значительно более иттриевый состав редких земель поздних щелочных гранитов и их пегматитов ($\Sigma Ce/\Sigma Y = 8$) по сравнению с комагматичными им ранними нефелиновыми сиенитами и их пегматитами ($\Sigma Ce/\Sigma Y = 20$). Действительно, в пегматитах щелочных гранитов наряду с чевкинитом и ортитом широким распространением пользуются существенно иттриевые минералы: фергюсонит, гадолинит, таленит. В пегматитах нефелиновых сиенитов иттриевые минералы отсутствуют; здесь находятся лишь цериевые силикаты — бритолит и ринколит.

В комагматичных щелочных комплексах Кольского п-ва (Африканда, Хибины, Ловозеро) для ранних ультраосновных щелочных пород (массивы типа Африканды) А. А. Кухаренко указывает среднее содержание 0,02% TR_2O_3 существенно цериевого состава (см. табл. 114). Нефелиновые сиениты Хибинского массива содержат уже больше редких земель (0,03—0,07%). Еще большие содержания их (0,21%) характерны для наиболее поздних дифференциатов — резко обогащенных натрием нефелиновых сиенитов Ловозерского массива (см. табл. 118). В этом же направлении увеличивается роль иттриевых земель: $\Sigma Ce/\Sigma Y$ уменьшается с 58 в массивах типа Африканды до 6—7 в Хибинах и 4,8 — в Ловозере. Однако приведенное отношение $\Sigma Ce/\Sigma Y$ для комплекса щелочных ультраосновных пород представляется нам завышенным. Характерно, что перовскит, апатит, сфен и другие минералы щелочных ультраосновных пород содержат больше Nd, Sm и элементов иттриевой группы, чем те же минералы из нефелиновых сиенитов Хибинского и Ловозерского массивов (фиг. 25). Поэтому возможно, что роль иттриевых земель при эволюции сначала уменьшается (Хибины) и лишь потом увеличивается (Ловозеро).

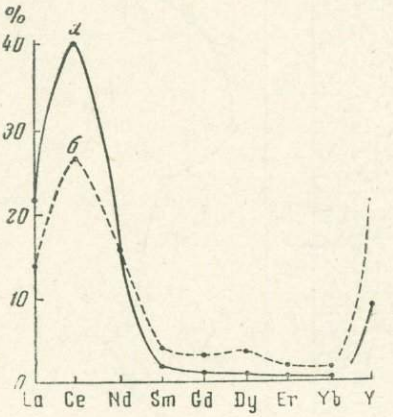
Существенные изменения в содержании и составе редких земель происходят и при образовании отдельных фаз в пределах массивов. Так, в ранних ультраосновных щелочных породах — пироксенитах — содержится лишь 0,03% TR_2O_3; в более поздних нефелин-пироксеновых породах количество TR_2O_3 увеличивается до 0,14% (Орлова, 1960). В Хибинах наиболее поздние породы, обогащенные калием (рисчорриты), содержат иттриевых земель значительно больше ($\Sigma Ce/\Sigma Y=3{,}3$), чем ранние нефелиновые сиениты — хибиниты и фойяиты ($\Sigma Ce/\Sigma Y=5{,}9—7{,}2$). То же от-

носится к поздним ловозерским породам — эвдиалитовым луявритам ($\Sigma Ce/\Sigma Y = 2,2$) по сравнению с породами раннего дифференцированного комплекса (7,0) (фиг. 26). Таким образом, щелочные породы поздних фаз обогащаются редкими землями, особенно иттриевой группы.

Для трехчленных пачек уртит-фойяит-луяврит дифференцированного комплекса Ловозерского массива Ю. А. Балашов и Н. В. Туранская



Фиг. 25. Изменение состава TR в апатите из ультраосновных щелочных пород (*а*) и нефелиновых сиенитов (*б*). Кольский п-ов



Фиг. 26. Изменение состава TR в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива:
а — дифференцированный комплекс;
б — комплекс эвдиалитовых луявритов

(1960) установили более иттриевый состав редких земель в фойяитах и более цериевый — в уртитах и луявритах (фиг. 27). Дело в том, что в фойяитах, как и в эвдиалитовых луявритах, главным носителем редких земель является эвдиалит, обычно обогащенный тяжелыми лантаноидами, а в уртитах и луявритах — лопарит и апатит, имеющие редкие земли существенно цериевого состава. Вниз по разрезу дифференцированного комплекса содержание редких земель в лопарите увеличивается, но состав лантаноидов существенно не изменяется. В эвдиалите в этом направлении увеличивается роль иттрия и тяжелых лантаноидов (фиг. 28) (Балашов, Туранская, 1960).

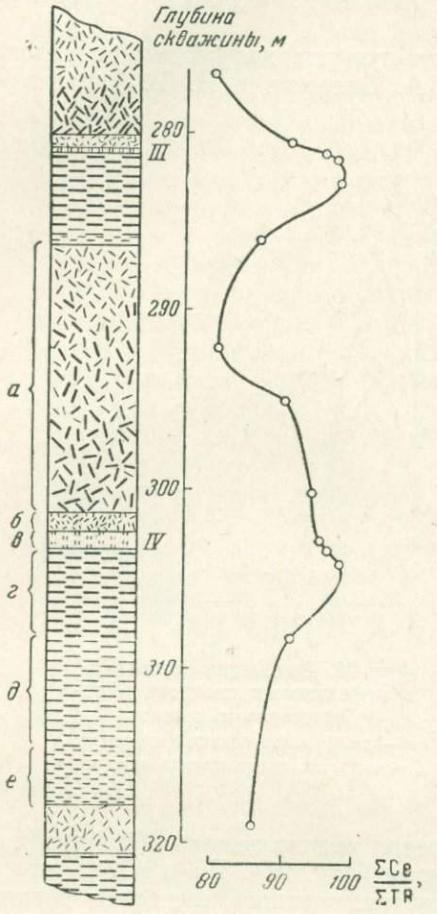
При дифференциации от основных к кислым членам комагматичных серий пород существенно изменяется также соотношение концентрированной и рассеянной форм лантаноидов. Действительно, в основных породах, богатых кальцием (массивы Африканда, Сандык и др.), главная масса редких земель изоморфно рассеивается в кристаллических решетках породообразующих кальциевых минералов (апатита, сфена, кальциевых амфиболов, пироксенов, плагиоклазов). В то же время в породах, бедных кальцием (большинство гранитов, нефелиновые сиениты), широким распространением пользуются собственно редкоземельные минералы.

Таким образом, в дифференцированных комагматичных сериях по мере перехода от ранних основных членов к поздним кислым в породах

и их минералах (прежде всего кальциевых) намечается увеличение содержания редких земель, увеличение роли иттриевых земель (иногда после предварительного увеличения цериевых) и уменьшение степени рассеяния редких земель (отношения Ca/TR).

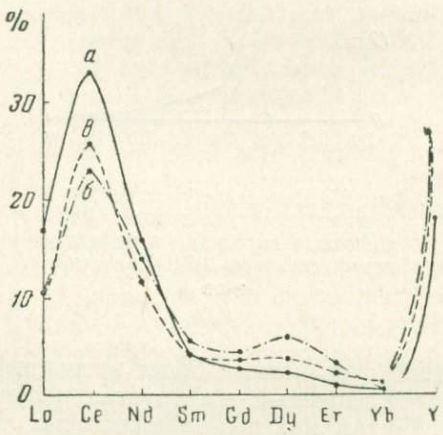
То же может относиться и к самой последовательности рядов пород: габброиды — щелочные породы — гранитоиды (фиг. 29), хотя средние содержания и состав редких земель для всей совокупности дифференциатов каждого ряда неизвестны.

В последнее время обсуждается вопрос о корреляции редких земель с основными петрохимическими характеристиками изверженных пород. По Э. Е. Вайнштейну и др. (1961)... «отсутствует определенная



Фиг. 27. Периодические колебания соотношений редкоземельных элементов в разрезе дифференцированного комплекса Ловозерского массива:

а — фойяит; *б* — ювит; *в* — уртит; *г* — меланократовый луяврит; *д* — мезократовый луяврит; *е* — лейкократовый луяврит: *III*, *IV* — порядковые номера горизонтов уртита



Фиг. 28. Изменение состава TR в эвдиалите, Ловозеро:

а — из фойяитов верхней части дифференцированного комплекса; *б* — из фойяитов нижней части; *в* — из эвдиалитовых луявритов

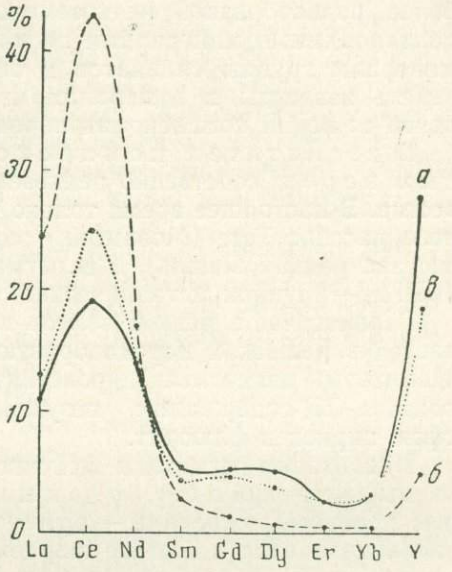
зависимость между относительными содержаниями TR и петрохимическими параметрами, отражающими кремнекислотность, основность, абсолютные содержания отдельных породообразующих компонентов, в том числе и щелочей». Вместе с тем они отмечают, что «...наблюдается достаточно правильная корреляция между Ce/Nd отношением и коэффициентом агпаитности, с ростом которого происходит смещение в сторону накопления цериевых земель», и что «...при повышении активности щелочей происходит смещение в сторону увеличения содержания более основных цериевых земель».

Ю. А. Балашов (1962) отмечает корреляцию редких земель с коэффициентом агпаитности и степенью меланократовости пород. Подобная

корреляция представляется нам малоубедительной. Действительно, известны как агпаитовые (дифференцированный комплекс Ловозера), так и плюмазитовые (миаскиты Вишневых гор) нефелиновые сиениты с одним и тем же цериевым составом TR. В одних случаях более иттриевый состав редких земель имеют лейкократовые нефелиновые сиениты (фойяиты), в других случаях — меланократовые (эвдиалитовые луявриты).

Как уже отмечалось, в дифференцированных комагматичных сериях по мере перехода от ранних комплексов к поздним происходит увеличение содержания TR и роли иттриевых земель. При обычной дифференциации от основных пород к средним и кислым происходит падение содержаний и активностей для Mg, Ca, Fe^{2+}, Ti и возрастание для Na, Fe^{3+}, а затем для K, F, Si.

Таким образом, редкие земли обычно прямо коррелируют с щелочами (а также Fe^{3+}, F, Si) и обратно — с Mg, Ca, Fe^{2+}. Действительно, габбро, перидотиты, пироксениты, обогащенные Mg, Ca и Fe^{2+}, содержат на порядок меньше редких земель, чем нефелиновые сиениты и граниты. Существенно натриевые нефелиновые сиениты имеют лантан-цериевый состав редких земель. Нефелиновые сиениты, обогащенные калием (например рисчорриты Хибин), и граниты приобретают более иттриевый состав редких земель. Таким образом, цериевые земли, особенно лантан; более тесно коррелируют с натрием, иттриевые — с калием. Намечается также относительное обогащение существенно кальциевых пород (габбро) промежуточными лантаноидами — неодимом, самарием, гадолинием.



Фиг. 29. Изменение состава TR в породах:

а — габбро-перидотиты; *б* — нефелиновые сиениты; *в* — граниты (среднее для Фенноскандии)

Ход изменения отношения $\Sigma Ce/\Sigma Y$ в дифференцированных сериях пород довольно близок к изменению отношения других пар редких элементов: Zr/Hf, Nb/Ta, Th/U, сходство которых является результатом лантаноидного (и актиноидного) сжатия. Следовательно, церий лучше коррелирует в породах с Zr, Nb и Th, а иттрий — с Hf, Ta, U. Отношение $\Sigma Ce/\Sigma Y$ прямо коррелирует также с отношением Sr/Ca.

В эффузивных породах редкоземельная минерализация изучена слабо. Из собственных лантаноидных минералов чевкинит и ортит встречены в кислых эффузивах (риолитах), ринколит — в щелочных (нозеановых фонолитах).

TR-содержащие минералы присутствуют также в породах жильной фации — лампрофирах и аплитах. Жильные дериваты изверженных пород обычно более богаты иттриевыми редкими землями. В аплитах, например, по сравнению с гранитами содержится больше иттриевых земель (табл. 120). Обогащаются иттриевыми землями флюорит и эпидот из аплитов по сравнению с этими же минералами из гранитов.

Лантаноиды в пегматитовом процессе

В настоящее время почти отсутствуют данные по прямым определениям содержаний редких земель и расшифровкам их состава в пегматитах различных комплексов пород. Имеющиеся материалы (пегматиты диабазов Финляндии, гранитные пегматиты Карелии и аплиты Киргизии) в какой-то степени свидетельствуют о наличии в пегматитовом процессе более высоких концентраций редких земель по сравнению с соответствующими материнскими породами и об обогащении их более тяжелыми лантаноидами и иттрием (табл. 120).

Пегматиты, в отличие от материнских пород, характеризуются наиболее разнообразной редкоземельной минерализацией. Характерными лантаноидными минералами пегматитов так же, как и пород, являются минералы группы силикатов и окислов. Содержание и состав редких земель известны в минералах из пегматитов, генетически связанных почти со всеми комплексами пород.

В пегматитах комплекса ультраосновных и основных пород собственно редкоземельная минерализация почти не известна. В настоящее время только в пироксеновых пегматитах габброидного массива Тете (Мозамбик) обнаружен давидит (церий-лантанового состава редких земель) и в пегматитах анортозитов штата Нью-Йорк (США) — крупнокристаллический анизотропный ортит.

Главная часть редких земель в пегматитах этого комплекса рассеивается в решетках породообразующих кальциевых минералов. В канкринитовых пегматитах пироксенитов и ийолитов Дахунура (Тува) находятся TR-содержащие везувиан (4% TR_2O_3), андрадит, апатит, сфен, циркон и флюорит.

Ийолитовые пегматиты щелочного ультраосновного комплекса Африканды (Кольский п-ов), по данным А. А. Кухаренко, содержат собственные цериевые минералы — ортит и меланоцерит. Кроме того, редкие земли находятся в составе шорломита, амфибола и других кальциевых минералов.

Пегматиты гранитоидов характеризуются весьма разнообразной редкоземельной минерализацией.

С плагиогранитами и гранофирами, являющимися дифференциатами габброидов, связаны пегматиты с собственно TR-минерализацией. В подобных пегматитах Урала, Канады (Ренфру, Банкрофт), США (Сассекс), Южной Австралии встречены как цериевые (ортит, давидит, монацит), так и существенно иттриевые (спенсит) собственные минералы. TR-содержащими минералами этих пегматитов являются апатит, сфен, гранаты.

В пегматитах эгирин-арфведсонитовых щелочных гранитов (табл. 121) присутствует целый ряд иттриевых (обычно с иттербиевым

Содержание и состав редких земель в

TR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
0,135	Пегматит диабазов, Финляндия, Сеппи	7,4	23	3,7	13,4	5,9	1,5
0,014	Гранитный пегматит, Северная Карелия, Люйконлахти	7,1	14,2	4,3	7,1	4,3	—
0,034	Аплит, Киргизия, Сусамыр	3,6	7,8	—	7,1	3,6	—

максимумом лантаноидов) минералов: гадолинит, таленит, Y-бритолит, кейльгауит. До 2—3% иттриевых земель находятся в составе спессартина, циркона, флюорита. Цериевые минералы пользуются меньшим распространением (чевкинит, ортит, монацит).

С рибекитовыми пирохлороносными гранитами (Нигерия, Колорадо, Казахстан и др.) связаны пегматиты с преимущественно иттриевой минерализацией (ксенотим, фергюсонит, эвксенит, гагаринит, кайнозит, Y-синхизит). Из цериевых минералов наиболее распространены здесь монацит и бастнезит.

Пегматиты флюорит-мусковитовых аляскитовых гранитов содержат монацит, Y-паризит, эвксенит, самарскит, ксенотим (Казахстан, Сибирь).

Из многочисленных типов пегматитов нормальных гранитов редкоземельная минерализация широко проявлена лишь в высокотемпературных биотит-плагиоклазовых типах. Таковы ортитовые пегматиты Европейской части СССР и Средней Азии, гадолинитовые — Норвегии и Сибири, ксенотим-циртолитовые и обручевит-эвксенитовые — Европейской части СССР. Поздние дифференциаты гранитных пегматитов, особенно натро-литиевые, почти не содержат собственно редкоземельной минерализации.

В гранитных пегматитах редкоземельные минералы имеют как цериевый, так и иттриевый состав редких земель (см. табл. 121).

Пегматиты нефелиновых и щелочных сиенитов содержат ту же лантаноидную минерализацию, что и материнские породы. В пегматитах плюмазитовых нефелиновых сиенитов (Урал, Сибирь) невкинит, бастнезит, церит, бритолит, TR-содержащие пирохлор, кальцит имеют лантан-цериевый состав редких земель (табл. 122). Обогащение тяжелыми лантаноидами отмечается только в эшините, ферсмите и цирконе.

Характерными лантан-цериевыми минералами наиболее агпаитовых пегматитов нефелин-содалитовых сиенитов Ловозера являются нордит, стенструпин и беловит. Относительно обогащены иттриевыми землями составы редких земель эвдиалита, апофиллита, шизолита.

Оригинальные пегматиты щелочных сиенитов Сибири, обогащенные калием, барием и бором, из числа собственных редкоземельных минералов содержат лопарит и анкилит. До 2—4% TR_2O_3 находится в эвдиалите (обогащенном диспрозием и иттрием), стронциоапатите и иннэлите (обогащенном лантаном).

Анализ фактического материала по TR-содержащим минералам пегматитов всех комплексов пород показывает, что эти минералы обычно содержат больше редких земель, чем аналогичные минералы материнских пород. Так, например, наиболее высокие содержания редких земель

Таблица 120

пегматитах и аплитах (ΣTR_2O_3=100%)

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	ΣCe/ΣY	Исследователь
7,4	2,2	9,6	3,0	9,6	2,2	9,6	1,5	—	—	Sahama, Vähätalo (1941)
5,7	1,4	7,1	1,4	5,7	0,7	4,3	1,4	35,3	0,8	То же
4,7	—	7,8	—	5,3	—	6,1	—	54	0,36	Данные Ю. А. Балашова

Таблица 121

Содержание и состав редких земель в минералах из пегматитов гранитоидов
($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

Минерал	TR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Монацит . .	—	Пегматиты плагиогранитов, Урал	21,5	47,1	5,9	17,2	2,6	0,1	2,3	0,3	1,6	0,3	0,7	—	0,4	—	(10)	Данные С. Ф. Соболева, ИМГРЭ
Гранат . .	0,43	То же	0,4	1,2	0,2	0,8	0,6	0,1	9,8	1,5	9,9	2,5	7,9	1,4	11,8	2,0	(50)	То же
Фергюсонит	—	Гранитные пегматиты, Швеция, Иттерби	0,8	3	0,2	0,5	1	0,05	4	1	6,5	1,7	8	1,3	16	3	50	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Самарскит .	—	То же, Сибирь	0,3	1	0,6	3,3	11	0,3	15	2,8	10	1,2	2	0,5	1,7	0,4	50	То же
Эвксенит .	—	» » Сибирь	1,3	3,7	1,4	3	5,5	0,4	4	1,1	8	1,9	6	1,3	10	2,2	50	» »
Монацит . .	—	» » Украина, Острополь	26,2	47	4,7	18,1	2,5	—	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	Э. Е. Вайнштейн и др. (1956_2)
Ксенотим .	—	» » Карелия	—	—	—	—	1,6	—	5,3	1,6	10,7	2,8	8,2	—	6,6	1,2	(62)	То же
Гадолинит .	—	» » Северный Кавказ	—	3,1	0,9	5,2	3,6	—	4,3	1,4	6,0	1,2	4,4	0,6	5,2	1,2	62,9	Данные Г. Д. Афанасьева
Кейльгауит	—	» » Норвегия	2,1	3,9	2,1	4,3	3,4	0,3	8,6	1,2	8,2	1,7	5,8	0,7	6,7	1	(50)	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Иттриалит .	—	» » Япония	1,0	2,8	0,7	2,3	3,1	0,1	5,9	1,0	9,0	2,1	7,7	1,4	11	2	(50)	То же
Ортит . . .	—	» » Южная Карелия	21,9	43,8	5,6	20,8	5,4	—	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	Э. Е. Вайнштейн и др. (1956_1)
Давидит . .	—	» » Норвегия, Ивеланд	22	36	1,3	5,6	0,3	—	0,5	—	1,8	—	3,5	0,4	6,4	2,3	20	Butler (1961)
Флюоцерит .	—	» » Монголия	25	59	4,5	11	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Обручевит .	—	» » Карелия, Алакуртти	1,3	2,5	0,8	2,5	16	0,2	24	4	16,2	1,5	4	0,7	3	0,9	22,4	А. П. Калита (1961)
Флюорит . .	0,6	» » Норвегия, Хундхолмен	2,2	6,5	1,8	4,8	2,4	0,2	5	1	6,5	1,5	6,5	1	9,5	1,6	(50)	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Тортвейтит	—	» » Мадагаскар	—	—	—	—	0,2	—	2,7	0,5	4,0	1,1	4,5	0,8	31	5,5	(50)	То же
Уранинит .	2,97	Гранитные пегматиты, Европейская часть СССР	0,3	0,6	0,5	2	6	0,3	9,5	1,8	10,5	2	6,5	1,3	7	1,3	50	То же
Апатит . .	—	То же, Средний Урал, гора Слюдяная	0,6	2	0,6	2	2,4	0,4	7	1,2	11	3,2	10	1,5	7,6	1,2	(50)	Данные Д. А. Минеева, ИМГРЭ
Гранат . .	0,38	То же	0,2	0,8	0,2	0,5	0,3		0,8	0,2	4,2	1,5	11	2,0	25	4,4	(50)	То же
Эпидот . .	1,36	» »	1,2	3,9	0,5	1,2	1,0	0,5	2,9	0,5	6,9	2,0	15,4	2,4	9,8	2,0	(50)	» »
Кальцит . .	0,03	Гранитные пегматиты, Урал, гора Слюдяная	—	0,6	—	0,3	0,2	—	2,7	0,5	6	1,5	12	1,7	22	3	(50)	» »
Торит . . .	—	То же, Норвегия, Крагеро	—	3,4	—	0,8	0,8	—	5,1	1,7	19	1,7	3,4	0,8	12	1,7	(50)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Циртолит .	—	» » Карелия, Кайта-тундра	1,5	2,2	2,0	1,3	1,5	0,8	4,5	0,8	6,0	1,5	7,3	1,4	16,2	3,0	(50)	А. П. Калита (1961)
Монацит . .	–	Пегматиты щелочных гранитов, Северная Якутия	2,6	4,9	5,5	18	1	0,1	0,6	—	—	—	—	—	—	—	—	Данные Е. Г. Прощенко
Фергюсонит	—	Пегматиты щелочных гранитов, Кейвы	2,3	5,6	0,4	1,3	2,8	0,4	5,2	0,9	5,2	1,2	5,6	1,8	6,4	1,4	(60)	Данные Е. И. Семенова ИМГРЭ
Чевкинит .	—	То же	20,2	42,6	5,5	21,3	4,9	—	3,2	—	2,3	—	—	—	—	—	—	То же
Гадолинит .	—	» »	2,1	6,7	1,2	2,4	0,6	0,1	0,9	0,2	2,4	1,0	4,4	0,8	11,5	1,6	64	» »
Ортит . . .	—	» »	21	52	5,7	14	1,2	—	0,5	—	0,4	0,1	0,3	—	0,6	0,1	(4)	» »
Таленит . .	—	» »	2,5	7,6	—	5,6	1,8	—	3,4	—	5,6	—	5,6	—	9	—	59	» »
Y-бритолит	—	» »	5	12,2	2	8,6	4,8	0,2	6,2	1	10,5	1,4	6,3	1,4	6,3	1,4	33	Данные Н. И. Плетневой
Кейльгауит	—	Пегматиты щелочных гранитов, Кольский п-ов, Иоканьга	5,4	13	2,1	5,4	2,1	—	1,1	0,2	1,6	—	1,1	—	16	2,1	(50)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Флюорит . .	0,52	Пегматиты щелочных гранитов, Кейвы	2,5	5	0,6	1,5	1,4	0,1	1	0,2	3,5	1	8	1	20,5	3,5	50	То же
Спессартин .	1,66	То же	1	3,5	0,4	1	0,2	—	0,8	0,2	3,2	1,0	7	1,1	27	4	(50)	» »
Циркон . .		» »	—	—	—	3,3	3,3	—	—	—	3,3	—	6,6	3,3	27	3,3	(50)	» »

Таблица 122

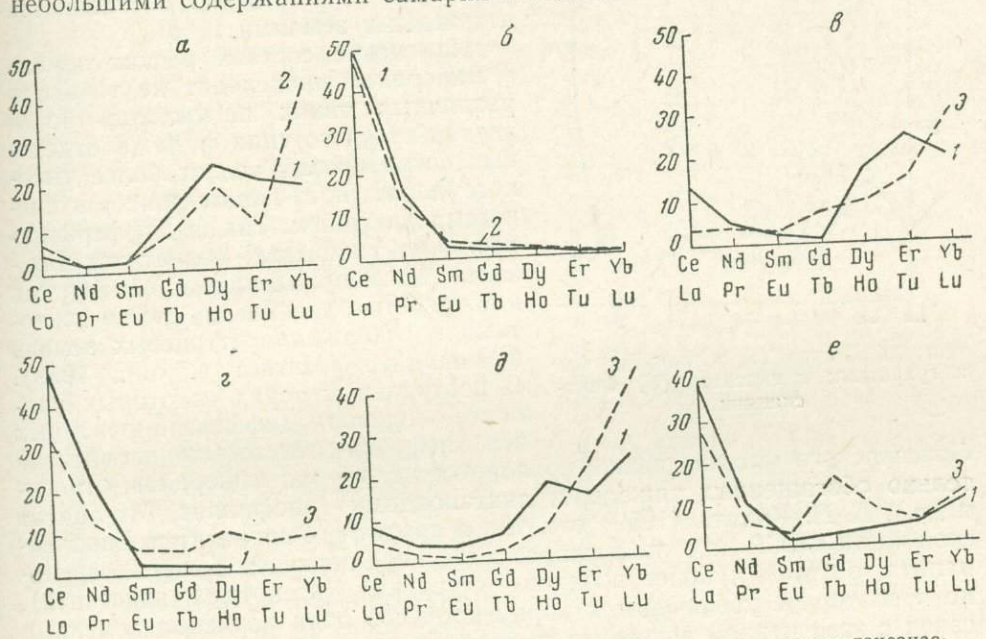
Содержание и состав редких земель в минералах из пегматитов нефелиновых и щелочных сиенитов

($\Sigma\ TR_2O_3 = 100\%$)

Минерал	TR_2O_3, %	Местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Плюмазитовые разности																		
Чевкинит	—	Урал, Вишневые горы	34	51	3,8	11	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Бастнезит	—	» Мочалин лог	39	50	3,1	7,7	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—		Данные А. Г. Жабина, ИМГРЭ
Церит	—	» » »	34	51	2,7	11,5	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—		То же
Эшинит	—	» Вишневые горы	13	47	6,3	14	2,1	0,2	2,7	0,4	1,9	0,4	0,6	0,1	0,8	0,2	10	» »
Бритолит	—	Средняя Азия, Туркестанский хребет	28	52	6	13	0,4	—	0,4	—	0,1	—	—	—	—	—	—	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Пирохлор	—	Урал, Вишневые горы	22	59	5,1	12	1,3	0,1	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Кальцит	0,42	» Ильмены	19,8	49,8	8,3	22,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Данные А. Н. Заварицкого
Ферсмит	—	» Вишневые горы	6	27	7,5	27	5,4	0,6	4,8	0,6	4,8	0,9	1,5	0,2	1,2	0,2	12	А. Г. Жабин и др. (1961)
Циркон	—	Северная Тува	1,2	19	5,1	18	5,8	0,4	4,8	0,7	4,2	1,0	5,1	1,0	3,3	0,5	(30)	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Агпаитовые разности																		
Стенструпин	—	Европейская часть СССР	24	48	7,3	20	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Ринколит	—	То же	17	49	8	19	4	0,2	0,5	—	0,4	—	0,1	—	—	—	(2)	То же
Нордит	—	» »	34	55	4	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
Беловит	—	» »	22	52	7,8	18	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
Эвдиалит	—	» »	7,7	25	4,9	15	5	1,1	4,7	0,7	3,1	0,6	1,3	0,3	0,4	0,2	(30)	» »
Апатит	2,86	» »	31	52	4,7	12	0,2	—	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
Шизолит	1,00	» »	5	38	9,1	24	7,9	0,4	3,2	0,3	0,9	0,2	0,4	—	0,4	0,1	(10)	» »
Апофиллит	0,71	» »	12	23	4,2	15	4,1	0,4	4	0,6	2,8	0,7	1,7	0,1	1,2	0,2	(30)	» »
Торит	2,50	» »	22	55	6	15	1,9	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
Пирохлор	—	» »	29,2	48,7	5	16,2	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »

в апатите — до 12, эвдиалите — до 5 и сфене — до 2% отмечаются именно в пегматитах Ловозерского массива. В пегматитах, кроме того, часто находятся и крупные скопления собственных редкоземельных минералов. В диабаз-пегматитах Финляндии содержится 0,135% TR_2O_3, в то время как в самих диабазах содержание редких земель ниже чувствительности спектрального метода. Поэтому можно считать, что пегматиты обычно обогащаются редкими землями по сравнению с материнскими породами. Этот вывод согласуется с вышеприведенными данными по содержаниям редких земель в пегматитах.

Высокотемпературные пегматиты всех комплексов пород в основном повторяют минералогический состав и состав редких земель материнских пород. Так, для ряда пегматитовых полей (Украины, Казахстана) устанавливается, что состав редких земель монацита из пегматитов и из гранитов существенно не отличается. Этот состав характеризуется небольшими содержаниями самария и гадолиния.



Фиг. 30. Изменение состава TR в акцессорных минералах различного генезиса (Ляхович, Баринский, 1961):

а — ксенотим; *б* — монацит, Урал; *в* — циркон, Горный Алтай; *г* — флюорит, Казахстан
***1* — гранит; *2* — пегматит; *3* — аплит**

В монаците из гранитов и генетически связанных с ними пегматитов и вольфрамитовых гидротермалитов Казахстана наблюдается одинаковое и очень высокое содержание лантана, что, вероятно, связано со спецификой самих гранитов.

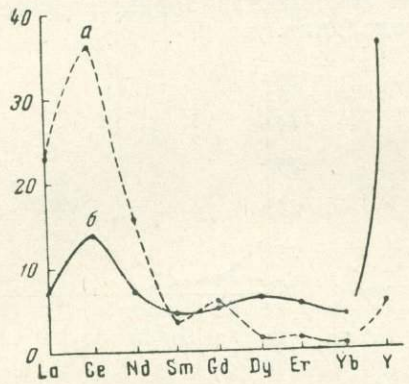
Более низкотемпературные пегматиты в зависимости от «степени вызревания» очага повторяют состав редких земель пород, но «на более высоком в отношении эволюции уровне». Так, пегматиты по сравнению с гранитами содержат меньше высокотемпературных собственных лантаноидных минералов и минералов-носителей редких земель (ортита, сфена) и больше — низкотемпературных (ксенотима, титаниобатов, флюорита). Э. Е. Вайнштейн и др. (1956_2) показали, что если монацит из пегматитов и из материнских гранитов отличается по составу редких

земель, то монацит из пегматитов обогащается иттриевыми землями (Sm, Gd, Y). То же отмечали для монацита и других акцессорных минералов гранитов и пегматитов В. В. Ляхович и Р. Л. Баринский (1961) (фиг. 30).

Значительно более иттриевый состав редких земель, чем во всех известных гранитах, зафиксирован в гранитных пегматитах Карелии (см. табл. 120, фиг. 31).

Диабаз-пегматит Финляндии отличается от материнского диабаза бóльшим содержанием Er, Yb, Ce и меньшим — промежуточных лантаноидов (Nd, Sm, Gd).

В наиболее высокотемпературных ортитовых и монацитовых пегматитах преобладают редкие земли цериевого состава. В ходе процессов дифференциации более низкотемпературные пегматиты гадолинитового, ксенотим-циртолитового и ниобатового типов существенно обогащаются иттриевыми землями.



Фиг. 31. Состав TR в гранитах (*а*) и гранитных пегматитах (*б*) Фенноскандии

Изменение состава редких земель в минералах происходит не только в различных типах пегматитов, но и внутри каждого типа и даже отдельных пегматитовых тел от более высокотемпературных парагенезисов к низкотемпературным. Так, в дифференцированных гранитных пегматитах Бразилии по направлению к центру тел наблюдается увеличение роли ксенотима и содержания иттриевых земель в монаците (Murata a. oth., 1959). В центральных зонах некоторых наиболее хорошо дифференцированных тел нефелин-сиенитовых пегматитов Ловозерского массива также появляется целый ряд минералов, относительно обогащенных тяжелыми лантаноидами (апофиллит, Mn-апатит и др.). А. П. Калита (1959) отметил в гранитных пегматитах Европейской части СССР не только раннее выделение цериевых минералов (монацита, ортита) и более позднее — иттриевых (ксенотима, эвксенита), но и повторное увеличение к концу процесса роли цериевых земель в связи с замещением эвксенита и фергюсонита минералами группы пирохлора (обручевитом, бетафитом). Однако эти последние имеют гадолиниевый максимум лантаноидов, так что скорее следует говорить об увеличении к концу процесса роли не цериевых земель, а элементов средней части ряда лантаноидов (самария, гадолиния). Как и при дифференциации габброидных и щелочных пород, здесь намечается не последовательное, а экстремальное изменение состава редких земель.

Лантаноиды в пневматолитовом процессе

Из постмагматических процессов, связанных с щелочным и гранитным комплексами пород, для редкоземельной минерализации наиболее важное значение имеют процессы альбитизации. Альбититы щелочных граносиенитов Сибири обогащены иттриевыми землями, находящимися в составе эвксенита, фергюсонита, ксенотима, гадолинита, а также циртолита, флюорита. Во многих из этих минералов наблюдается диспрозиевый максимум лантаноидов (табл. 123). В отличие от альбититов

Таблица 123

Состав редких земель в минералах из альбититов

(ΣTR_2O_3=100%)

Минерал	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Бритолит . .	Альбититы нефелиновых сиенитов, Украина, Мариуполь	21,8	41,5	5,6	19,8	3,6	—	2,2	—	1,1	—	0,4	—	—	—	4	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Циркон . .	То же	0,9	2,9	0,7	1,6	1,5	0,1	3,9	0,8	11,7	2,9	9,8	1,5	9,8	1,9	(50)	То же
Эвксенит . .	Альбититы щелочных граносиенитов, Тува	0,3	0,6	0,2	0,6	2	0,2	4	1,3	15	3,8	10	1,6	8,5	1,7	(50)	В. Б. Александров (1957)
Циртолит .	То же	0,5	1,8	0,4	0,8	0,9	0,1	1,8	0,4	7,5	2	11	1,8	18	2,9	50	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Фергюсонит	» »	1,5	3,3	1,0	2,1	1,9	—	3,6	2,7	16,3	2,9	13,4	1,4	5,4	1,3	43,5	Е. А. Петрова (1961)
Мариньякит	» »	14,6	39	4,8	13,9	4,5	—	3,6	0,5	4	0,5	2,2	0,4	0,1	0,1	11,9	Н. В. Скоробогатова (1961

Таблица 124

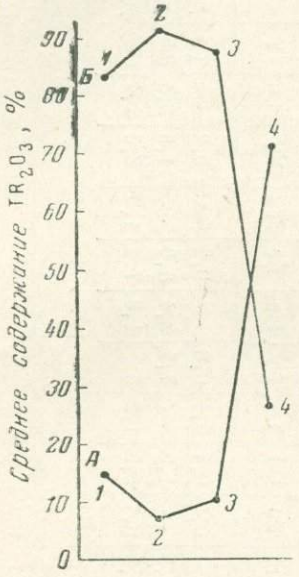
Состав редких земель в минералах из грейзенов

(Σ TR_2O_3 = 100%)

Минерал	Местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Монацит	Казахстан	28	55	3	8,1	1	0,1	0,7	0,1	0,6	—	0,2	—	0,2	—	(3)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Браннерит	»	2,4	8,3	—	1,2	9,5	—	1,2	—	7,1	2,4	3,6	—	11,5	2,4	(50)	Данные Л. Ф. Борисенко, ИМГРЭ
Обручевит	Кольский п-ов, Учабю-Уайв	0,9	3,1	1,8	5	4,5	0,1	5,5	1,2	8	1,8	7	1,3	8,5	1,4	(50)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ

главной, высокотемпературной стадии с поздними альбититами нижних частей массива связано обогащение цериевыми землями, находящимися в составе мариньякита (фиг. 32; по Скоробогатовой, 1961).

В альбититах нефелиновых сиенитов (Европейская часть СССР, Урал, Сибирь) отмечается присутствие цериевых минералов — бритолита, ортита, бастнезита и TR-содержащих пирохлора, циркона (см. табл. 123). В интенсивно альбитизированных колумбито- и пирохлороносных щелочных гранитах (Казахстан и др.) отмечается преимущественно иттриевая минерализация (ксенотим, гагаринит и др.).



Фиг. 32. Изменение состава редкоземельных элементов в главных рудных минералах из альбититов Сибири:

А — содержание редкоземельных элементов цериевой группы; *Б* — содержание редкоземельных элементов иттриевой группы; *1* — малакон; *2* — приорит; *3* — фергюсонит; *4* — мариньякит

В грейзенах и грейзенизированных гранитах Казахстана распространен монацит, обогащенный лантаном. Эти образования содержат также флоренсит, ортит и иттриевые минералы — обручевит, эвксенит. Иттриевый состав редких земель отмечается также в браннерите (табл. 124), вольфрамите и касситерите из грейзенов.

Как видно из сказанного, наиболее характерными собственными минералами лантаноидов пневматолитовых процессов являются минералы групп окислов, фосфатов, фторидов и карбонатов. Характерна также большая контрастность составов редких земель этих минералов — от селективных цериевых, обогащенных лантаном, до селективных иттриевых, часто обогащенных диспрозием.

Лантаноиды в контактово-пневматолитовом процессе

Значительные концентрации лантаноидов наблюдаются также в скарнах, образующихся на контакте изверженных пород с кальциево-магнезиальными породами — преимущественно карбонатными. Это скарны: 1) с ортитом и стилуэллитом (связанные с плагиогранитами, Южная Австралия); 2) с церитом, чевкинитом и бритолитом (связанные с щелочными граносиенитами, Монголия); 3) с монацитом и ортитом (связанные с нормальными гранитами, Айдахо, США).

В скарнах габброидов из собственных минералов редких земель известен ортит. Совместно с ним присутствуют TR-содержащие перовскит и эпидот.

Значительные содержания редких земель отмечены и в таких минералах скарнов (связанных с плагиогранитами и щелочными граносиенитами), как апатит, гранат, везувиан, волластонит, флюорит (табл. 125).

Таким образом, в скарнах происходит значительное рассеяние редких земель в массе кальциевых минералов.

Хотя рассмотренные TR-содержащие минералы скарнов связаны не только с щелочными породами, но и с габброидами и гранитоидами, многие из них, кроме гранатов и флюорита, имеют существенно цериевый состав редких земель и часто резко обогащены лантаном. То же относится к монациту и бастнезиту из гидротермально измененных доломитов, вмещающих скарновые месторождения, генетически связанные с щелочными граносиенитами.

В образующихся на контакте щелочных пород с гранито-гнейсами фенитах возникает мощный ореол выноса редких земель из щелочных массивов. В Вишневогорских фенитах встречены цериевые минералы — ортит, чевкинит, бастнезит. По сравнению с аналогичными минералами щелочных пород и их пегматитов эти минералы несколько обогащаются тяжелыми лантаноидами. То же отмечается в фенитах Ловозерского массива, где встречены обогащенные иттрием ринколит, TR-содержащие эвдиалит, апофиллит, сфен (табл. 126).

Таким образом, намечается бóльшая подвижность иттриевых земель по сравнению с цериевыми при контактовых процессах в некальциевых средах.

Хотя источником концентрации редких земель в большинстве контактовых образований являются эндогенные породы, необходимо иметь в виду возможность частичного заимствования редких земель из экзогенных вмещающих пород. Так, В. Н. Холодов отметил для апатитовых пород (Казахстан), возникших на контакте фосфоритов и гранитов, те же содержания и состав редких земель, что и в фосфоритах. Роль вмещающих пород сказывается также в изменении степени рассеяния и концентрации редких земель и смене минералов-носителей редких земель при ассимиляции кальция или кремния этих пород.

Лантаноиды в гидротермальном процессе

В последнее время выявляется важнейшая роль в концентрации лантаноидов гидротермальных процессов. Обнаружены крупные гидротермальные месторождения редких земель. Так, в генетической связи с плагиогранитами в Скраб Оуксе (Нью-Джерси, США) обнаружены гидротермальные месторождения магнетита, Y-синхизита и ксенотима (Klemic a. oth., 1959). В поздних гидротермальных карбонатитах, связанных с щелочными ультраосновными породами, встречены значительные скопления паризита и бербанкита.

С нормальными гранитами связаны кварц-флюоритовые гидротермалиты с монацитом и халькопиритом (Ван-Рейнсдорп, ЮАС), ксенотимом и касситеритом (Дальний Восток, СССР), флюоцеритом, Y-синхизитом, галенитом (Средняя Азия, СССР).

С щелочными граносиенитами связаны многие крупнейшие гидротермальные месторождения бастнезита и монацита (Калифорния, Монголия, Сибирь) (табл. 127). В наиболее высокотемпературных из них наблюдается ассоциация магнетита и монацита, в низкотемпературных — гематита, бастнезита, флюорита, барита.

Кварц-флюоритовые и сидеритовые гидротермальные жилы, содержащие ксенотим, бастнезит, колумбит, встречены в генетической связи с щелочными гранитами (Сибирь, Европейская часть СССР). В гидротермалитах нефелиновых сиенитов образуются рабдофанит, бастнезит, анкилит, церит и др. (табл. 128).

Помимо собственных минералов, редкие земли содержатся также в флюорите и карбонатах этих месторождений. Присутствие редких земель отмечается и в других типах гидротермальных месторождений, в том числе широко распространенных месторождений цветных металлов.

Характерными гидротермальными лантаноидными минералами являются карбонаты, фториды и фосфаты редких земель. Силикаты редких земель, пользующиеся столь большим распространением в породах и пегматитах, в гидротермальных месторождениях почти не встречаются, так как они в водной среде неустойчивы и склонны к гидролизу.

Таблица 125

Содержание и состав редких земель в минералах из скарнов

($\Sigma\ TR_2O_3 = 100\%$)

Минерал	TR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Перовскит . .	0,71	Скарн габбро, Урал, Шишим	15	31,5	4,8	18	5,8	0,5	3	0,3	2,5	0,4	1,5	0,1	1,2	0,3	(15)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Андрадит . . .	0,11	Скарн плагиогранитов, Кавказ, Дашкесан	3,1	15,8	5,3	13,7	4,8	0,7	3,4	0,5	3,6	1,0	3,1	0,7	3,6	0,7	(40)	То же
Чевкинит . . .	—	Скарн щелочных граносиенитов, Монголия	43,8	41,7	4,3	10,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Данные Д. О. Онтоева
Бритолит . . .	—	То же	35,6	39,5	5,1	19,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
Андрадит . .	2,73	Скарн щелочных граносиенитов, Западное Забайкалье	4,5	10,5	4	7	1,9	0,1	2,4	0,5	5	1,1	4,5	0,8	6,5	1,2	(50)	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)

Таблица 126

Состав редких земель в минералах из фенитов массивов нефелиновых сиенитов

($\Sigma\ TR_2O_3 = 100\%$)

Минерал	Местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Ортит	Фенитизированные гнейсы, Урал, Вишневые горы	32	50	4,3	13,0	0,4	—	0,2	—	0,2	—	0,2	—	0,01	—	—	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Пирохлор	Эгирино-авгито-микроклиновые жилы в фенитах, Урал, Вишневые горы	31	49	4,6	11	0,8	—	1,2	0,2	1,4	0,2	0,6	—	0,4	—	—	То же
Ринколит	Фениты, Ловозеро	11	38	4,3	12	4,3	0,3	3,6	0,5	1,4	0,3	0,8	0,15	5,7	0,7	(15)	И. П. Тихоненков, Р. П. Тихоненкова (1962)
Эвдиалит	» »	13	35	4,4	15	3,1	0,5	5,6	1	2,5	0,6	1,8	0,2	0,6	0,1	(15)	То же
Апофиллит	» »	8,2	30	4,1	19	6	1	6	0,8	3,0	0,5	1	0,2	0,5	—	(20)	» »
Сфен	» »	20,6	46,3	8	19,5	2,5	0,3	1,5	0,2	1,7	—	0,2	—	0,1	—	—	» »
Апатит	» »	25	53	4,3	16	1	0,1	0,5	—	0,1	—	—	—	—	—	—	» »

Таблица 127

Содержание и состав редких земель в минералах из гидротермалитов, связанных с гранитоидами
($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

Минерал	TR_2O_3, %	Местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Гидротермалиты гранитов																		
Флюоцерит	—	Средняя Азия	38	48,2	3,3	9,3	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	В. Н. Зуев, А. В. Костерин (1960)
Монацит	—	То же	33,5	52	3,5	9,3	1,1	—	0,6	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
Иттрофлюорит	—	» »	4,4	11	1	4,7	2,5	0,12	5,1	0,94	5,2	1	2,5	0,44	5,1	1	55	» »
Ксенотим	—	» »	—	—	—	0,6	1,1	—	3,2	1,1	8,4	2,1	6,3	0,6	6,3	1,4	68,9	» »
Y-синхизит	—	» »	8	28	4,2	11	4,5	0,2	4,2	1	4,3	0,8	2	0,1	1	0,3	(30)	Е. И. Семенов (1959$_2$)
Бастнезит	—	Юго-Восточная Азия	27	54	4,1	14	0,3	—	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
Флюорит	3,0	Казахстан, Кара-Оба	1	2,9	0,8	2,6	2,2	0,1	4,8	0,8	6,3	1,5	6,1	1,3	12,6	2	55	Л. П. Ермилова и др. (1960)
Шеелит	0,07	Казахстан	12	36	6,5	15	8,6	1,2	5,2	0,8	2,8	0,7	0,9	0,1	0,4	—	(10)	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Ангидрит	0,07	» »	12	30	4,6	14	5,2	0,5	5,4	0,6	3,3	0,6	1,7	0,3	1,3	0,2	(20)	То же
Гидротермалиты щелочных граносиенитов																		
Монацит	—	США, Маунтин-Пасс	28,2	51,4	4,4	11,8	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Murata a. oth. (1959)
Бастнезит	—	» »	42,4	44,9	3,5	8,4	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
Паризит	—	» »	29,9	50,5	4,3	14	1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
Сахамалит	—	» »	30	53	4	12	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
Хуанхит	—	Монголия	24	46	5,9	19	1,4	0,2	1,2	—	1,2	0,2	0,2	—	0,4	—	0,5	Е. И. Семенов, Чжан Пэй-шань (1961)
Эшинит	—	»	2	20	12	38	14	1,5	3	0,5	1,5	0,3	0,5	0,1	0,3	0,1	6	То же
Флюорит	0,51	Сибирь	3,2	11	3,2	10	7,9	1,4	9,3	1,3	6,4	1,1	2,9	0,4	1,6	0,4	(40)	Данные А. П. Хомякова, ИМГРЭ
Баритоцелестин	0,14	»	40	52	2	5,7	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
Анкерит	0,1	»	8,2	29	7,7	23	6,1	0,9	5,3	0,8	2	0,4	0,9	0,15	0,5	0,15	(15)	» »
Апатит	—	»	8	30,5	5,7	21,6	5,4	0,7	3,2	0,4	2,2	0,3	1,1	—	1,1	0,2	(20)	» »
Гидротермалиты щелочных гранитов																		
Ксенотим	—	Европейская часть СССР	0,6	1,6		0,3	2,2	0,3	6,6	1,3	12	2,5	8,2	1,6	11	1,9	(50)	Данные И. Е. Максимюк, ИМГРЭ
Бастнезит	—	»	33	51	4,5	11	0,3	—	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
Монацит	—	»	15,4	43	8	21,6	3,4	0,3	1,7	0,2	0,6	—	0,3	—	0,6	—	(5)	» »

Состав редких земель в минералах из гидротермалитов, связанных

Минерал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Анкилит	30	48	4,7	11	5,5	0,3
Карнасуртит	23	57	6,5	11	1,6	—
Герасимовскит	34	5,5	7,7	31	7,4	—
Лабунцовит	30,8	40,2	4,9	17,1	4,4	—

В гидротермальную стадию происходит характерная «очистка» (автолизия, по А. Е. Ферсману) минералов от изоморфных примесей. Так, флюорит, апатит, сфен и другие кальциевые минералы, содержащие в пегматитах до 10% TR_2O_3, в гидротермальных месторождениях обычно обеднены редкими землями. Это приводит к значительному уменьшению степени рассеяния лантаноидов, вследствие чего основная масса редких земель находится в виде самостоятельных минералов, обычно простых по составу.

В собственно лантаноидных минералах явления «очистки» приводят к расщеплению комплексных и к образованию селективных составов редких земель. Действительно, собственные гидротермальные минералы этих элементов являются, как правило, селективными цериевыми или иттриевыми. Так, бастнезит и анкилит (см. табл. 127) имеют в гидротермальных месторождениях селективный цериевый состав с резким преобладанием лантана над неодимом. Иттриевые минералы гидротермальных месторождений имеют преимущественно диспрозиевый, а не иттербиевый (как это более характерно для пегматитов) максимум лантаноидов. Таков, например, ксенотим из гидротермалитов (см. табл. 127). Следовательно, по сравнению с пегматитами намечается синхронный сдвиг составов редкоземельных минералов гидротермальных месторождений в сторону более легких лантаноидов.

По сравнению с родственными породами и пегматитами в гидротермальных месторождениях, вероятно, происходит обогащение цериевыми землями, особенно лантаном. Так, В. В. Ляхович и Р. Л. Баринский (1961) отметили явное обогащение лантаном монацита из гидротермальных кварцевых жил в гранитоидах (фиг. 33). Обогащаются цериевыми землями и лантаном также редкоземельные минералы гидротермальных месторождений, связанных с щелочными граносиенитами, щелочными ультраосновными породами и нефелиновыми сиенитами (например, лопарит, фиг. 34).

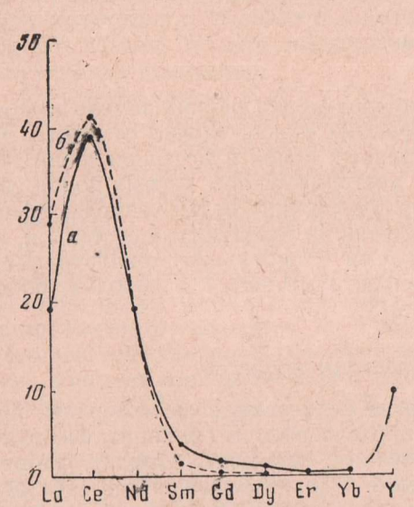
Что же касается иттриевых гидротермальных месторождений, связанных с различными гранитами (щелочными, плагиогранитами и др.), то провести сравнение составов редких земель в этих образованиях и родственных им породах и пегматитах не представляется возможным. По всей вероятности, кварц-флюоритовые гидротермальные месторождения с ксенотимом являются более иттриевыми (особенно обогащенными диспрозием), чем родственные им щелочные граниты и пегматиты. Однако без сравнения составов редких земель пород (а не отдельных минералов) решение этих вопросов спорно. Дело в том, что появление цериевых или иттриевых минералов не всегда свидетельствует об увеличении роли церия или иттрия в ходе эволюции. Это может быть связано и с расщеплением среднего состава редких земель на два селективных, что часто имеет место именно в гидротермальных месторождениях.

Таблица 128

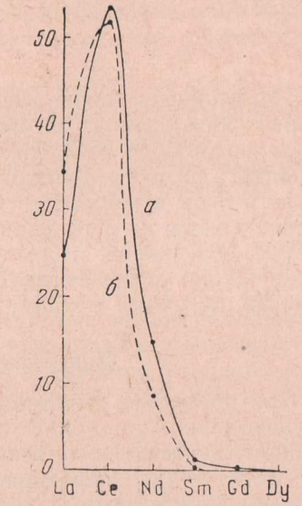
с нефелиновыми сиенитами, Кольский п-ов, Ловозеро ($\Sigma\ TR_2O_3 = 100\%$)

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
6,8	1,2	5,2	—	1,2	—	—	—	—	Данные Ю. А. Балашова
2,6	—	—	—	—	—	—	—	—	То же

Существенно изменяется состав редких земель и на разных стадиях гидротермального процесса. Так, в гидротермальных месторождениях Киргизии наиболее ранним минералом является монацит, который интенсивно замещается флюоцеритом, резко обогащенным лантаном. Поздними являются на месторождении и иттриевые минералы: ксенотим,



Фиг. 33. Изменение состава TR в монаците из гранитов (*а*) и гидротермалитов (*б*). Западная Тува



Фиг. 34. Изменение состава TR в лопарите из ийолитов (*а*) и гидротермалитов (*б*). Кольский п-ов

Y-синхизит, иттрофлюорит. Таким образом, намечается эволюция от среднего, промежуточного состава редких земель в монаците к лантан-цериевому в флюоцерите и существенно иттриевому в ксенотиме и др., что может быть следствием расщепления промежуточного состава редких земель на два селективных: $TR \nearrow Ce \searrow Y$ (или $TR \rightarrow Ce \rightarrow Y$).

В гидротермальных месторождениях бастнезита и монацита, связанных с щелочными граносиенитами, ранние сидеритовые руды явно обогащены тяжелыми лантаноидами по сравнению с поздними гематитовыми. В наиболее позднюю, прожилковую стадию намечается повторное обогащение тяжелыми лантаноидами. Схема эволюции получается той же, что и в предыдущем случае: $TR \rightarrow Ce \rightarrow Y$.

Подобные схемы, свидетельствующие о криволинейном, экстремальном (а не прямолинейном, односторонне направленном) изменении состава редких земель, по-видимому, могут быть вообще характерны для их эволюции в природных процессах. Так, при дифференциации массива Сандык от основных к щелочным и кислым членам намечается схема TR→Ce→Y. Та же схема сохраняется и для дифференцированных агпаитовых массивов Кольского п-ва. По В. В. Ляховичу и Р. Л. Баринскому (1961), пегматиты и аплиты по сравнению с гранитами обогащаются иттриевыми землями, а гидротермальные жилы цериевыми: TR→Y→Ce.

Аналогичную схему составил А. П. Калита (1959) для разных стадий пегматитового процесса в гранитных пегматитах Карелии (Ce→Y→Ce). Как мы видим, два последних случая (TR→Y→Ce) противоположны предыдущим (TR→Ce→Y). Каждая из этих схем применима лишь в определенных геохимических условиях. Вероятно влияние закона действующих масс, когда в существенно цериевой среде первыми выделяются цериевые минералы, а в иттриевой — иттриевые.

* *
*

Подытоживая закономерности распределения редких земель в эндогенных образованиях разных генетических типов, можно отметить, что в направлении от магматических основных пород и месторождений габброидного ряда к гидротермальным месторождениям кислых пород гранитного ряда намечаются увеличение содержания редких земель, уменьшение степени их рассеяния, расщепление на селективные составы и, вероятно, обогащение иттриевыми землями. Наибольшие концентрации и расщепление редкоземельных элементов отмечаются в породах, обогащенных щелочами и летучими (F и др.).

Лантаноиды в экзогенном процессе

При процессах выветривания многие редкоземельные минералы, преимущественно групп окислов и безводных фосфатов (монацит, ксенотим, лопарит, эвксенит, самарскит, фергюсонит, бастнезит, паризит, флоренсит, ортит и др.), переходят в россыпи. Однако большинство собственных минералов редких земель в поверхностных условиях оказываются неустойчивыми и подвергаются существенным изменениям. Этими неустойчивыми минералами являются в основном силикаты, безводные карбонаты и фториды редких земель (гадолинит, ринколит, бербанкит, гагаринит и др.). Гипергенные продукты их изменения представляют собой, главным образом, водные карбонаты и фосфаты редких земель (калкинсит, тенгерит, бастнезит, рабдофанит, чёрчит). Реже встречается церианит. Продуктами выветривания сложных силикатов редких земель и каких-либо амфотерных элементов (Ti, Fe^{3+}, Be) являются сложные редкоземельные коллоиды (вудъяврит и др.). В случае отсутствия этих амфотерных элементов выветривание силикатов редких земель обычно идет стадийным путем при постепенном выносе натрия, кальция, кремния и постепенной гидратации (образование гидробритолита, гидрорабдофанита и др.). Обычно таким путем идет и изменение ринколита (с образованием гидроринколита). В то же время при выветривании скрытокристаллической разности ринколита — ловчоррита образуется продукт более полного изменения — вудъяврит. Ниже более подробно рассмотрим процессы выветривания отдельных лантаноидных минералов.

Рабдофанит встречается в качестве продукта изменения беловита, монацита, стенструпина, ринколита, карнасуртита, бастнезита. Чёрчит образуется по ксенотиму; лантанит — по цериту, ортиту, бастнезиту; калкинсит—по бербанкиту: тенгерит — по гадолиниту, гагариниту, иттриалиту, гелландиту; бастнезит — по паризиту, хуанхиту, ортиту, чевкиниту; Y-бастнезит — по гадолиниту, талениту, Y-бритолиту; церианит — по бастнезиту и бритолиту; лейкоксен (анатазовый, рутиловый, брукитовый) — по эвксениту, лопариту, давидиту, чевкиниту; вудъяврит — по ринколиту.

Как показывает сравнение формул первичных редкоземельных минералов и продуктов их изменения, процессы выветривания обычно приводят: 1) к окислению Fe^{2+}, Mn^{2+}, иногда Ce^{3+}; 2) накапливанию Ce^{4+}, ΣCe, Fe^{3+}, Mn^{4+}, Ti, Nb, Zr, Hf, Th; 3) выносу Y, Na, Ca, Sr, Ba, Mg, U, Si, F; 4) гидратации продуктов изменения.

Часто процессы выветривания редкоземельных минералов происходят стадийно. Так, при выветривании паризита иногда образуется бастнезит, который в свою очередь может замещаться рабдофанитом или церианитом. Точно так же ринколит замещается гидроринколитом, гидроринколит иногда переходит в вудъяврит, а вудъяврит — в рабдофанит. Однако обычно процесс заканчивается на начальных или промежуточных стадиях изменения.

Окисление церия (Ce^{3+} в Ce^{4+}) происходит далеко не всегда и, вероятно, лишь в наиболее окислительной обстановке. Это окисление легче происходит в условиях щелочной среды в зоне выветривания.

При выветривании минералов часто происходят любопытные изменения соотношений индивидуальных элементов лантаноидов (табл. 129).

Наиболее наглядно эти изменения можно показать на примере перехода таленита в тенгерит, который образует псевдоморфозы по талениту. Сравнение составов редких земель двух этих минералов показывает, что тенгерит резко обедняется иттриевыми землями, которые при выветривании таленита выносятся. В то же время цериевые земли, обладающие меньшей миграционной способностью, относительно накапливаются. Степень концентрации элементов в тенгерите по сравнению с таленитом составляет: для La — 2,1; Ce — 1,9; Nd — 1,9; Sm — 2,0; Gd — 1,7; Dy —1,0; Er — 0,9; Yb — 0,8, (Y — 0,7) (фиг. 35).

Преимущественный вынос иттриевых земель и, особенно, иттрия виден также при сравнении составов редких земель гадолинита и образующегося по нему Y-бастнезита, Y-бритолита и вторичного по нему Y-бастнезита.

Характерно, что красный коллоидный продукт выветривания иттриевого гадолинита почти не содержит редких земель.

Бо́льшая миграционная способность иттриевых земель по сравнению с цериевыми выявляется также и при изучении процессов выветривания цериевых минералов. Цериевые земли интенсивно накапливаются в коре выветривания щелочных пород (в карбонатитах Кении с 0,5 до 1%; Coetze, Edwards, 1959), где гипергенные минералы имеют селективный цериевый состав и существенно обогащены лантаном.

Так, рабдофанит по сравнению с беловитом, по которому он образуется, обогащен лантаном (коэффициент концентрации 1,8) и обеднен неодимом (0,5), самарием (0,6) и, по-видимому, другими тяжелыми лантаноидами (фиг. 36). То же относится к парам: бастнезит — хуанхит, анкилит — нордит, калкинсит — бербанкит, бастнезит — паризит.

Однако иногда в щелочных массивах изменения состава редких земель при выветривании не происходит (например, ринколит и вудъяврит) или это изменение идет в обратном направлении, т. е. выносится

Таблица 129

Сопоставление составов редких земель в минералах и продуктах их выветривания

Минерал	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Таленит	Пегматит щелочных гранитов, Кейвы	2,5	7,6	—	5,6	1,8	—	3,4	—	5,6	—	5,6	—	9,0	—	58,9	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Тенгерит	То же, вторичный по таленитy	5,2	14,7	2,2	10,5	3,7	—	5,8	—	5,8	—	4,7	—	7,6	—	39,8	То же
Беловит	Пегматит содалитовых сиенитов, Ловозеро	22	52	7,8	18	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Рабдофанит . . .	То же, вторичный по беловиту	39	48	3,4	9,3	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
Бастнезит	Кварцевые линзы в фенитах, Вишневые горы	35	53,7	3,2	8	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Е. Б. Халезова, Д. Н. Князева (1961)
Рабдофанит . . .	То же, вторичный по бастнезиту	27	49	5	17	1	0,1	0,4	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 130

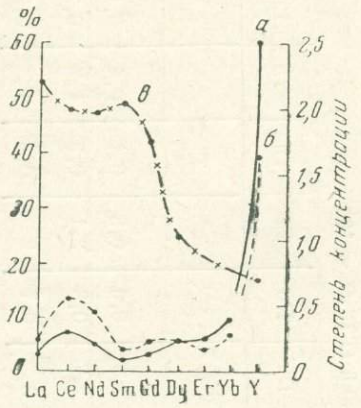
Состав редких земель в гипергенных минералах из зоны выветривания щелочных пород

(по Е. И. Семенову, $\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

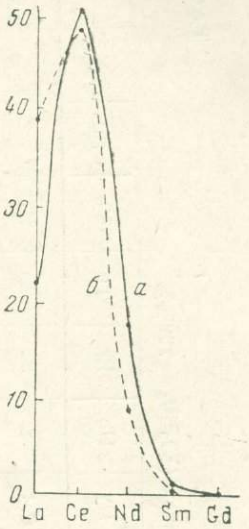
Минерал	TR_2O_3, %	Первичная порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y
Бастнезит	—	Щелочной сиенит, Енисейский кряж	39	45	3,3	11	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Y-бастнезит . . .	—	Гранитный пегматит, Монголия	2,8	14	5,5	16	12	0,7	9	1,4	6	1,4	3	0,4	2,5	0,4	(25)
Анкилит	—	Нефелин-сиенитовый пегматит, Ловозеро	39	49	4,3	8,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Рабдофанит . . .	—	То же	39	48	3,4	9,3	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Вудъявpит	—	» » Хибины	23,5	41,1	5	16,8	3,1	—	2,7	—	1,7	—	0,7	—	—	—	5,4
Повеллит	0,25	Фенит, Вишневые горы	39	22	6,8	19	3,3	0,1	2,2	0,2	1,1	0,2	0,5	—	0,7	0,1	(5)
Ярозит	3,47	Щелочной сиенит, Енисейский кряж	40	47	2,6	8	0,9	—	0,9	0,1	0,5	—	—	—	—	—	—
Алунит	2,33	Гидротермалит щелочных граносиенитов, Монголия	27	51	4,9	15	1,0	0,1	0,6	0,1	0,2	—	0,1	—	0,1	—	—
Цирфесит	2,12	Пегматит нефелиновых сиенитов, Ловозеро	14	55	4,1	12	2,4	0,4	1,3	0,2	2,3	0,4	0,8	0,1	0,6	0,4	5
Ферригаллуазит .	0,50	Щелочной сиенит, Енисейский кряж	35	34	9,2	19	1,2	0,2	0,9	—	0,4	—	—	—	—	—	—
Вернадит	0,72	То же	35,3	46,2	3 7	12,5	1,1	0,1	0,8	—	0,3	—	—	—	—	—	—

лантан (рабдофанит — бастнезит). По-видимому, это связано с изменением условий среды (кислотности-щелочности, окислительно-восстановительного потенциала, ионной или комплексной формы переноса).

Стремление к образованию селективных составов характерно не только для цериевых, но и для иттриевых гипергенных минералов.



Фиг. 35. Изменение состава TR при выветривании таленита (*а*) в тенгерит (*б*) и степень концентрации элементов при выветривании (*в*)



Фиг. 36. Изменение состава TR при выветривании беловита (*а*) в рабдофанит (*б*). Ловозеро.

Так, гипергенный чёрчит имеет селективный иттриевый состав с резким диспрозиевым максимумом лантаноидов. Как и при гидротермальных процессах, образование здесь селективных составов часто связано с расщеплением комплексных составов лантаноидов.

В коре выветривания, кроме собственных редкоземельных минералов, встречаются гипергенные минералы, содержащие изоморфную примесь редких земель. Таковы ярозит (табл. 130), алунит, гойяцит, гипс, повеллит, лермонтовит, кларкеит и др.

Редкие земли отмечаются также в редкометальных коллоидных эпитермальных и гипергенных минералах щелочных массивов: гельцирконе, гельторите, чинглусуите, вернадите и лимоните, галлуазите, ферригаллуазите, каолините и монтмориллоните. В чинглусуите, ферригаллуазите и лимоните они существенно обогащены тяжелыми лантаноидами, в повеллите, ярозите, вернадите — лантаном.

Большинство из упомянутых минералов встречается в коре выветривания (в верхней ферригаллуазит-лимонитовой зоне) нефелиновых и щелочных сиенитов (Енисейский кряж и др.). Чухровит и TR-содержащие кларкеит и лермонтовит обнаружены в зоне окисления гидротермальных месторождений гранитного ряда. TR-содержащий крандаллит найден в коре выветривания фосфоритов Флориды.

Среднее содержание редких земель в почвах — 0,02% (Виноградов, 1950). Таково же примерно и содержание их в почвах горизонта A_1 Русской равнины (Борнеман-Старынкевич и др., 1941). Почвы, расположенные на корах выветривания редкоземельных месторождений, обычно существенно обогащаются редкими землями (до 1% на прокаленное вещество) и сохраняют специфику состава редких земель

Таблица 131

Состав редких земель в почвах ($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

Местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Монголия	31	49	4,7	15	0,4	—	0,1	—	0,1	—	—	—	—	—	—	Данные Е. И.Семенова, ИМГРЭ
Восточные штаты США	22	18	2,4	24	4,4	1,0	2,7	0,7	1,8	0,6	0,9	0,1	0,6	0,1	20	Robinson a. oth. (1957)
» » » (обменный комплекс) .	13	38	3,1	15	1,7	0,6	2,6	0,6	2,9	0,6	1,2	0,2	0,6	0,1	20	То же
То же	14	8	1,7	21	2,2	1,0	4	0,9	4	0,8	2,5	0,3	1,5	0,2	37	» »

Таблица 132

Состав редких земель в золе растений ($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$

Растение, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Пихта, Енисейский кряж	54	38	3,1	2,3	1,1	0,4	1,1	—	—	—	—	—	—	—	—	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
Полынь, Монголия . . .	26	48	6	18	0,8	—	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	То же
Орешник, Восточные штаты США	23	31	1,9	13	0,8	0,4	2,0	0,2	1,7	0,6	0,8	0,1	0,4	0,1	24	Robinson a. oth. (1957)
То же	20	7	2,1	22	1,1	0,9	3,6	0,7	2,7	0,8	3,1	0,3	1,2	0,2	34	То же
» » (среднее из семи анализов)	16	14	2	20	1	0,7	3	0,6	3	0,7	2	0,2	1	0,2	36	» »

Содержание и состав лантаноидов в фосфоритах ($\Sigma Ln_2O_3 = 100\%$)
(Семенов и др., 1962)

TR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Геологический возраст
0,04	Пластовый фосфорит, Казахстан	24,0	31,0	6,0	20,0	5,5	0,6	4,1	0,7	3,4	0,7	2,4	0,4	1,4	0,2	Cm_2
0,06	То же	27,3	24,9	5,0	23,0	4,3	0,4	5,7	0,3	3,9	1,1	2,1	0,3	1,4	0,3	Cm_2
0,06	» »	18,4	24,8	4,3	27,5	5,4	0,7	8,0	0,7	5,0	1,0	2,3	0,3	1,3	0,3	Cm_2
0,09	» »	24,4	26,4	5,3	20,0	4,4		4,9	0,2	4,0	1,0	2,9	0,2	5,3	1,0	Cm_2
0,10	» »	24,9	30,0	6,0	22,0	4,3	0,4	3,4	0,5	3,2	0,7	1,6	0,3	2,3	0,4	Cm_2
0,10	Конкреция, Украина	6,5	23,0	7,5	26,0	13,0	2,0	13,0	2,0	4,2	0,8	1,4	0,1	0,6	0,1	Cm
0,11	Переотложенная конкреция, Украина	6,8	29,7	7,9	27,3	9,5	1,7	8,7	1,4	4,1	0,9	1,4	0,2	0,4	—	$Cm—Cr_2$
0,06	Оболовый фосфорит, Эстония, Маарду	15,1	39,8	5,4	15,7	5,4	0,6	7,8	1,2	3,6	0,6	1,8	(0,3)	3,0	(0,5)	O
0,13	Желваковый фосфорит, Германия, Штольцберг	15,3	24,6	6,4	23,1	5,7	0,9	9,0	1,2	5,2	1,4	4,0	0,6	2,3	0,3	S
0,20	Желваковый фосфорит, Германия, Пормитц	10,3	24,8	5,9	23,1	8,1	1,4	13,3	1,6	6,0	1,1	2,1	0,4	1,6	0,3	C_1^3
0,36	Желваковый фосфорит, Европейская часть СССР	10,9	45,8	7,2	21,0	5,2	0,8	3,2	0,5	2,6	0,5	1,1	0,2	0,8	0,2	I_3^{prt}
0,03	Желваковый фосфорит, Европейская часть СССР	17,5	45,5	2,8	19,0	0,5	0,1	1,9	(0,3)	2,4	0,5	1,9	(0,3)	7,1	0,9	I_3^{vlg}
0,05	То же	18,3	47,6	5,8	17,5	3,5	0,5	2,7	0,4	1,5	0,4	1,0	0,1	0,8	0,1	I_3^{vlg}

Таблица 133 (окончание)

TR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Геологический возраст
0,15	Желваковый фосфорит, Европейская часть СССР	11,2	44,4	7,8	21,6	5,5	0,9	3,8	0,5	2,4	0,4	0,8	0,1	0,5	0,1	Cr_1^{apt}
0,15	То же	14,9	50,3	6,0	17,3	3,9	0,4	2,0	0,4	2,0	0,5	0,9	0,2	0,6	0,6	Cr_1^{apt}
0,02	Желваковый фосфорит, Европейская часть СССР	17,7	46,7	5,9	18,9	3,4	0,5	3,4	0,5	1,5	0,2	0,7	(0,1)	0,5	(0,1)	Cr_1
0,1	То же	14,5	45,7	6,0	20,0	4,3	0,6	3,5	0,3	2,3	0,4	1,2	0,3	0,7	0,2	Cr_1^{vln}
0,08	Пластовый фосфорит, Европейская часть СССР	23,4	21,6	6,8	19,8	6,8	0,6	5,6	0,6	5,6	1,3	3,6	0,6	3,1	0,6	Cr_2
0,14	То же	5,5	7,3	1,2	9,7	5,5	0,9	18,8	3,0	14,0	3,0	13,5	2,3	12,8	2,3	Cr_2
0,13	Желваковый фосфорит, Сумская обл.	18,0	42,0	6,3	21,0	4,0	0,3	4,0	0,6	2,0	0,3	1,0	1,0	0,4	0,1	Cr_2
0,03	Желваковый фосфорит, Курская обл., Щигры	19,5	35,4	5,3	19,5	5,3	0,9	3,5	—	3,5	1,8	3,5	—	1,8	—	Cr_2^{cm}
0,05	Желваковый фосфорит, Брянская обл., Полпино	21,2	32,3	6,2	18,9	5,0	0,5	5,5	0,5	3,5	1,0	2,5	0,5	2,0	0,5	Cr_2^{cm}
0,08	Среднее	15,9	32,5	7,1	23,7	5,3	0,7	5,9	0,8	3,7	0,8	2,3	0,3	2,5	0,4	

этих месторождений. Таковы существенно цериевые земли почв, расположенных на месторождениях бастнезита и монацита, генетически связанных с щелочными граносиенитами (табл. 131).

В почвах Ловозерского массива содержание редких земель достигает 0,23% (Дудыкина, Семенов, 1957). В почвах восточных штатов США оно составляет около 0,06%, в том числе в составе обменного комплекса, вытесняемого хлористым аммонием,— 0,01% (Robinson a. oth., 1958). В глубоких горизонтах почв, где содержится мало органических веществ и господствуют окислительные условия, церий находится в четырехвалентном состоянии, в котором он не может переходить в обменный комплекс и усваиваться растениями. Зола растений в этом случае обеднена церием и обогащена лантаном (табл. 132). Если же корни растения берут редкие земли из верхних слоев почвы, в которых из-за обилия гумуса господствуют восстановительные условия, то состав редких земель в золе растений обычный цериевый. Для некоторых растений характерно обогащение золы европием (до $Sm : Eu \approx 1$) и обеднение неодимом (до $Pr \geqslant Nd$).

Содержание редких земель в листьях орешника восточных штатов США составляет 0,02—0,23%, причем оно увеличивается к осени (Robinson, 1943). Еще большие содержания редких земель отмечаются в растениях, произрастающих непосредственно на редкоземельных проявлениях (Ловозеро, Енисейский кряж и др.; Дудыкина, Семенов, 1957).

Как показал Г. В. Писемский (1960) для проявления редкоземельных фторкарбонатов в Енисейском кряже, содержание редких земель в грунтовых водах (во взвеси и в растворенной форме) находится в прямой зависимости от содержания редких земель в породах и почвах. Гидрокарбонатные натриево-кальциевые воды месторождения содержат в среднем 0,17% La, 0,29% Ce и 0,06% Y на сухой остаток.

В грунтовых водах восточных штатов США также установлен оригинальный иттриевый состав редких земель (в частях на миллиард): $La_{12}Ce_{0,5}Nd_{0,7}Dy_{0,7}Er_{0,8}Tu_{0,3}Yb_{1,6}Lu_{0,3}Y_{41}$ (Robinson a. oth., 1958). Характерно очень высокое содержание Y, La, Yb и низкое — Ce. Последнее, по-видимому, обусловлено удалением церия из растворов в связи с его переходом в четырехвалентную форму.

В водах крупнейших американских рек (Гудзон, Миссисипи и др.) находится до *п мкг/л* La и Y (Durum, Haffty, 1961).

Содержание редких земель в морской воде ничтожно (в 10^{-4}%): Ce — 0,0004, La — 0,0003, Y — 0,0003. С суши в океан поступает $27{,}66 \cdot 10^{-4}$% Ce, а в растворе остается лишь 0,001% этого количества (Mason, 1952). По данным Ю. А. Балашова и Л. М. Хитрова (1961), поверхностные воды Индийского океана содержат $0{,}0003—0{,}0014 \cdot 10^{-4}$% TR, а глубоководные (1000—6200 *м*) — $0{,}0016—0{,}0044 \cdot 10^{-4}$% TR. Обогащение редкими землями глубинных частей океана авторы объясняют оседанием взвесей твердых частиц с адсорбированными на них редкими землями. Таким образом, содержание редких земель в океане далеко от насыщения, определяемого произведением растворимости гидроокисей редких земель.

Морские организмы явно концентрируют редкие земли. В известковых водорослях *Lithothamnium calcareum* установлено содержание $5 \cdot 10^{-6}$ TR, в веслоногих рачках Clanidae — $3{,}3 \cdot 10^{-2}$%, в фораминиферах — $0{,}6 \cdot 10^{-2}$%.

Вероятно, редкие земли в растениях и у животных играют определенную физиологическую роль. Положительное влияние редких земель

Таблица 134

Содержание и состав редких земель в фосфатных костных остатках рыб
($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

TR_2O_3, %	Местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	ΣCe/ΣY	Геологический возраст
	Палеозойские рыбы Русской платформы (Блох, 1961)																	
1,59	Чешуя рыб, Ленинградская обл., р. Луга	9,4	28,2	6,3	21,6	5,2	—	6,3	0,7	3,7	0,5	1,3	—	0,7	—	16,1	3,5	D^2_2, нижнелужские слои
1,93	Кости *Homostius*, Ленинградская обл., Осьмино	15,8	29,2	7,5	24,7	4,9	—	4,4	0,5	2,3	0,4	0,8	—	0,3	0,1	9,1	6,7	То же
1,25	Кости *Bothriolepis*, Новгородская обл., р. Ловать	8,4	29,1	6,7	23,2	4,4	—	5,5	0,6	3,5	0,6	1,4	—	0,6	—	16,0	3,5	D^3_1, надснежинские слои
0,55	Чешуя рыб *Holoptychius*, Новгородская обл., р. Мста	10,8	33,3	6,9	25,6	5,4	—	4,6	0,6	2,2	0,5	0,6	—	0,3	0,2	9,0	6,8	D^3_3
0,33	Зубы *Polychizodus concavis*, Московская обл., с. Мячково	17,6	19,3	4,8	13,8	5,2	—	4,6	1,1	5,0	1,1	2,6	0,4	1,0	—	23,3	2,0	C_2, мячковский горизонт
0,64	Шипы *Gyracanthus*, р. Ока, с. Спас-Тешево	3,5	18,5	2,2	17,6	2,7	—	4,8	0,4	6,6	0,9	2,7	—	0,4	—	39,7	1,0	C_2, верейский горизонт
0,44	Кости *Palaeoniscidae*, Владимирская обл., д. Петрино	19,1	26,4	6,5	22,9	4,4	—	5,1	0,5	3,1	0,5	1,0	—	0,5	0,1	9,9	6,3	P_2, татарская свита
	Кости мезо-кайнозойских рыб из сульфидных прослоев (Коченов, Зиновьев, 1960)																	
—	Мангышлак	14,9	25,0	5,3	13,1	5,3	0,2	5,0	0,3	4,5	0,3	4,2	—	3,2	—	18,8	2,2	Верхний олигоцен
—	Центральное Предкавказье	17,0	26,0	4,4	14,8	3,3	—	3,8	0,2	2,8	0,8	1,4	—	1,1	—	24,4	2,2	Средний майкоп
—	Северный Кавказ	18,1	32,1	5,8	17,6	4,6	—	1,6	0,2	3,0	0,2	2,0	—	0,5	—	14,3	2,0	» »
0,95	Среднее (по 67 анализам)	16,3	28,8	5,7	15,5	4,5	0,2	3,5	0,3	3,2	0,5	2,3	—	1,0	—	18,4	3,0	» »

Таблица 135

Состав редких земель в осадочных и метаморфических породах (ΣTR_2O_3=100%)

TR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	ΣCe/ΣY	Исследователь
	Осадочные породы																	
0,01752	Глинистые сланцы палеозоя, Европа	10,9	22,8	3,3	18,3	5,0	0,8	5,6	0,7	4,1	1,3	2,2	0,2	2,5	0,7	21,6	2,1	Minami (1935)
0,01803	Глинистые сланцы мезозоя, Япония	14,5	33,1	3,8	13,5	4,3	0,7	3,7	0,4	2,2	0,5	1,4	0,1	1,8	0,2	19,8	2,8	То же
—	Глины юры, Московская обл.	21,6	46,9	8,5	23,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	И. Б. Боровский, В. И. Герасимовский (1945)
—	Глины палеогена, Северный Кавказ	4,2	12,6	4,0	21,0	10,5	—	7,4	—	8,8	1,7	2,5	—	1,7	0,3	25,2	1,5	А. И. Тугаринов, Э. Е. Вайнштейн (1959)
—	То же	20,1	36,6	4,2	18,8	4,2	—	2,2	—	2,7	0,1	0,7	—	0,9	—	10	6,1	То же
—	Известняки, Ферганская долина	18	55,5	4,5	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	» »
0,0036	Известняки, Нью-Мексико, Тодилто	16,8	28,1	2,8	8,5	2,2	—	1,7	—	1,1	0,3	1,4	0,3	0,3	—	36,4	1,5	Graf (1960)
0,020	Глинисто-известковый ил, Черное море	24,5	43,1	5,1	18,4	4,0	—	3,0	—	1,9	—	—	—	—	—	—	51	Э. А. Остроумов (1953)
	Метаморфические породы																	
0,0082	Лептитовые сланцы лапонийской формации, Южная Лапландия	15,9	24,4	6,1	20,7	4,9	—	7,3	—	4,9	—	2,4	—	1,2	—	12,2	3,8	Sahama, Vanatalo (1941)
0,010	Глиноземистые сланцы, Южная Лапландия	19,0	28,0	5,0	15,0	4,0	—	5,0	—	3,0	—	2,0	—	2,0	—	17,0	3,2	То же
0,0535	Кварциты лапонийской формации, Южная Лапландия	22,4	30,0	5,6	20,6	3,7	—	5,6	—	0,9	—	0,9	—	0,9	—	9,3	7,3	» »
0,0113	Гранулиты, Южная Лапландия	19,5	23,0	4,4	20,4	3,5	—	5,3	—	4,4	—	3,5	—	1,8	—	14,2	3,2	» »
0,045	Сланцы криворожской свиты, Украина	27,3	46,2	5,5	21,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	А. И. Тугаринов, Э. Е. Вайнштейн (1959)
0,038	Гнейсы ингулецкой свиты, Украина	28	47	5,4	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	То же

Таблица 136

Состав редких земель в минералах из осадочных пород
($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

Минерал	TR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Рабдофанит . .	—	Ожелезненный песчаник, Украина	17	43	7,8	19	3,4	0,3	2	0,3	1,3	0,2	0,5	—	0,2	—	5	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Горсейксит . .	5,20	Мергель, Алабама	16,9	37,6	5,9	25,5	6,1	—	3,9	—	4,1	—	—	—	—	—	—	Milton, Engster (1959)

Таблица 137

Содержание и состав редких земель в минералах из метаморфических пород
($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

Минерал	TR_2O_3, %	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	Исследователь
Монацит . . .	—	Кордиеритовые гнейсы, Сибирь, Курумкан	22	41,7	5,8	23,1	4,4	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	Э. Е. Вайнштейн и др. (1956)
» . . .	—	Биотитовые сланцы, США, Северная Каролина, Шелби	23,2	47,3	4,7	17,8	2,5	—	0,8	—	—	—	—	—	—	—	3,7	Murata a. oth. (1959)
Ортит	—	Гнейсы, Южная Якутия, Эмельджак	24	59	3,6	13	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Е. И. Семенов, Р. Л. Баринский (1958)
Апатит	0,36	Диопсид-скаполитовые породы, Якутия, Леглиер	6	18	6	16	5,6	0,7	7	1	4,7	0,9	3,5	0,6	2,6	0,4	22	Данные В. А. Хвостовой, ИМГРЭ
Меланит . . .	—	То же	3,4	12,8	5,6	18,6	7,7	1,1	5,6	0,9	3,4	0,8	3,7	0,6	5	0,8	(30)	То же
Сфен	4,25	Пироксеновый гнейс, Эмельджак	13	40	6,7	27	4	—	4	—	0,1	—	0,1	—	0,1	—	(5)	Д. П. Сердюченко, В. А. Молева (1960)
»	3,00	Диопсид-скаполитовые породы, Южная Якутия, р. Неричи	13	46	8,4	20	4,2	0,4	1,4	0,1	0,7	—	0,4	—	0,6	—	(5)	То же

на урожай кок-сагыза и других растений было установлено А. А. Дробковым (1941). Поэтому, по мнению акад. Д. А. Прянишникова, было бы нецелесообразно извлекать редкие земли из апатитов и фосфоритов, перерабатываемых на удобрения.

В скелете животных редкие земли, вероятно, изоморфно замещают кальций. Y^{91} накапливается в костях кролика быстрее, чем стронций. После испытаний водородных и атомных бомб в морской воде за 450 *км* от места взрыва 37% радиоактивности было связано с Y^{91}, 55% — с Ce^{141} и Ce^{144} и лишь 18% активности — со стронцием и другими элементами (Серебрянников, 1961).

При отравлении организмов редкими землями эти элементы, в отличие от стронция, могут быть выщелочены комплексообразователями, поскольку они образуют более прочные комплексы, нежели кальций — главный элемент скелета.

Минеральный остаток пыли из воздуха над Индийским океаном содержит $1—2 \cdot 10^{-2}$% редких земель, что близко к кларковому содержанию (Балашов, Хитров, 1961).

В глубоководных осадках находится в десять раз больше редких земель, чем в изверженных породах (El Wakeel, Riley, 1961), причем глинистые осадки превосходят в этом отношении карбонатные и кремнистые. Тихоокеанские конкреции с апатитом и филлипситом содержат 0,21% La_2O_3, железо-марганцевые конкреции — 0,021 и 0,03 (Goldberg, Arrhenius, 1958).

Из осадочных пород наиболее обогащены редкими землями россыпи и фосфориты (табл. 133), причем концентрации редких земель в фосфоритах являются, по-видимому, сингенетичными.

Четкой зависимости содержания и состава редких земель в фосфоритах от их возраста и литолого-генетического типа не устанавливается.

Обогащение редкими землями костных остатков происходит после их захоронения, в диагенетическую стадию (табл. 134).

В песчаниках, окислах железа и марганца, глинистых породах, углях, нефтях редкие земли накапливаются синхронно с ураном и торием. Как и в фосфоритах, они здесь относительно обогащаются тяжелыми лантаноидами.

Наименьшие содержания отмечаются в известняках, кварцитах и соляных отложениях (табл. 135).

В осадочных хемогенных породах встречены рабдофанит, чёрчит, лантанит. Изоморфная примесь редких земель обнаружена в алуните, билибините, ломонтите, карбуране, горсейксите (табл. 136).

По аналогии с минералами коры выветривания вероятно присутствие редких земель и в других минералах осадочных пород (гипсе, ярозите, пиролюзите, галлуазите и др.).

Геохимия редких земель при процессах метаморфизма почти не изучена. В условиях повышенного давления и температуры осадочные породы подвергаются перекристаллизации. Редкие земли, находившиеся в осадочной породе в виде адсорбированных и изоморфных примесей, а также мельчайших выделений самостоятельных минералов (водных карбонатов, фосфатов), образуют при этом собственные крупнокристаллические безводные минералы: ортит, кейльгауит, монацит и др. Таково, по Д. П. Сердюченко (1961), происхождение этих минералов в метаморфических породах Алдана (табл. 137).

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЛАНТАНОИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Из всего вышеизложенного по распределению лантаноидов в продуктах различных процессов минералообразования видно, что в природе наблюдается чрезвычайно большое число типов редкоземельной минерализации (табл. 138). Однако значительные концентрации дают только некоторые собственно редкоземельные минералы, такие как монацит, ксенотим, бастнезит, Y-синхизит, самарскит, эвксенит, фергюсонит, гадолинит, таленит и др.

Процессы концентрации обычно очень редко приводят к образованию крупных и богатых месторождений лантаноидов, содержащих до 3—7% TR_2O_3. Возникают эти месторождения в результате тех процессов минералообразования, для которых характерна незначительная степень рассеяния лантаноидов. Такие условия достигаются в образованиях, бедных кальцием, поскольку именно широко распространенные кальциевые минералы содержат наибольшую изоморфную примесь лантаноидов.

Концентрации лантаноидов в природных процессах в значительной степени способствуют также летучие минерализаторы, такие как фтор, принимающие большое участие в их переносе.

Месторождения лантаноидов обычно образуются на поздних этапах дифференциации эндогенных образований и связаны преимущественно с щелочными и гранитными породами, их пегматитами, пневматолитами и гидротермалитами. При этом в условиях пониженных температур в пневматолитах и гидротермалитах образуются минералы с ограниченной в отношении лантаноидов изоморфной емкостью. Это способствует появлению селективных цериевых и иттриевых минералов, могущих проявляться самостоятельно в разных типах деривато в.

Промышленное значение имеют лишь некоторые типы редкоземельной минерализации: а) прибрежно-морские, аллювиальные и метаморфизованные россыпи монацита и эвксенита (Бразилия, Индия, США); б) гранитные пегматиты с гадолинитом, таленитом и ниобатами редких земель — самарскитом, эвксенитом, фергюсонитом (Норвегия, США); в) гидротермальные месторождения: магнетитовые с Y-синхизитом (Скраб Оукс, США), карбонатные с бастнезитом (Маунтин Пасс, США), кварцевые с монацитом (Ван-Рейнсдорп, Южно-Африканская Республика). Попутно с получением редкоземельных концентратов при разработке этих месторождений добывают циркон, ильменит, рутил (из россыпей), керамические материалы (из пегматитов), магнетит (из месторождения Скраб Оукс), барит, флюорит, торит (из месторождений типа Маунтин Пасс).

Магматические, экзогенные и метаморфогенные редкоземельные месторождения обычно имеют большие размеры и запасы, часто пластовую форму, выдержаны по падению и простиранию и не представляют больших трудностей при практическом использовании. Пегматитовые, пневматолитовые и гидротермальные месторождения обычно характеризуются жильной или штокверковой формой, меньшими размерами и выдержанностью и представляют существенные затруднения при их разведке и разработке.

Общие запасы редких земель в капиталистических странах составляют, по подсчетам Б. И. Когана (1961), 12—20 *млн. т*, причем на долю США приходится 48%, а затем следуют Индия, Канада, Кения, Бра-

зилия, Южно-Африканская Республика. Наиболее крупными и богатыми являются месторождения монацита и бастнезита, на которые соответственно падает 58 и 40% всех запасов редких земель. В Индии, например, запасы монацита в морских россыпях составляют около 2,5 *млн. т*, в аллювиальных россыпях — 3,3 *млн. т*. Содержание этого минерала в черных песках равно 1—2%. Месторождение Ван-Рейнсдорп (Южная Африка) имеет запасы около 250 *тыс. т* и дает в год 8000 *т* монацитового концентрата.

Для бастнезита особенно характерными и крупными являются месторождения Морро до Ферро (Бразилия), насчитывающие запасы редких земель в несколько миллионов тонн, и месторождение Маунтин Пасс (США) — около 5 *млн. т* при содержании ~5% TR_2O_3.

Годовая добыча редких земель в зарубежных странах в последнее время составила 32—35 *тыс. т* в пересчете на концентрат с содержанием 60% TR_2O_3 (Коган, 1961). В дальнейшем возможно также получение редких земель при переработке флюорита, циркона, апатита, сфена, кальцита, граната, эвдиалита, уранинита, торианита, браннерита, пирохлора и других промышленных минералов, в которых содержатся небольшие (обычно до 1%) количества редких земель.

В настоящее время выделяются три главные эпохи образования редкоземельного оруденения: докембрийская, каледонская и герцинская. В более молодые эпохи — мезозойскую и альпийскую — образовывались значительно меньшие концентрации редких земель.

Наиболее крупные эндогенные редкоземельные месторождения приурочены к краевым зонам платформенных и жестких глыбовых участков земной коры. Таковы месторождения щелочного ряда, гранитные пегматиты. В геосинклинальных условиях образуются преимущественно гидротермальные месторождения гранитного ряда.

Фактический материал позволяет наметить общие геолого-геохимические критерии для поисков месторождений редких земель.

1. Для эндогенных редкоземельных месторождений наблюдается тесная генетическая связь с определенными типами изверженных пород. Поскольку преобладающая часть типов редкоземельных месторождений генетически связана с щелочными, обогащенными фтором породами, массивы последних при сколько-нибудь значительных размерах должны являться объектами детального изучения. Особенно перспективно открытие богатой редкоземельной минерализации в крупных дифференцированных массивах, расположенных на платформенных участках близ границы с геосинклиналью. Комагматичность, генетическая связь между отдельными типами месторождений позволяют при наличии отдельных членов серии ориентировать геологов на поиски остальных.

2. Характерна приуроченность редкоземельных месторождений к краевым зонам массивов и к тектонически ослабленным зонам. Последнее особенно относится к гидротермальным месторождениям. В краевых частях массивов находятся контактово-пневматолитовые месторождения (скарны, пневматолиты и др.); к этим же частям тяготеют пегматитовые и гидротермальные месторождения.

3. Высокая радиоактивность редкоземельных месторождений обусловлена тесной геохимической ассоциацией редких земель с торием и ураном. В месторождениях цериевых земель, как правило, преобладает торий, в месторождениях иттриевых земель — уран. Тесная корреляция цериевых земель с торием позволяет использовать радиометрические методы при опробовании и подсчете запасов редкоземельных месторождений. Необходимо, однако, отметить низкое содержание тория в

Таблица 138

Генетические типы лантаноидной (преимущественно цериевой) минерализации*

№ п/п	Тип минерализации	Характерные минералы	Характерные элементы	Примеры
		Эндогенные		
		I. Связанные с ультраосновными щелочными породами		
1	Пироксениты с редкоземельным перовскитом	Кнопит, титаномагнетит, эгирин, диопсид, нефелин, оливин	Ce, Nb, Ti, Fe, Ca, Mg, Na	Европейская часть СССР
2	Карбонатиты с бербанкитом	Бербанкит, монацит, бастнезит, карбоцернаит, доломит, кальцит, апатит	Ce, La, Nb, Ca, Sr, Mg, P, C	Сибирь (СССР), Аракса (Бразилия)
		II. *Связанные с гранитоидами*		
		а) Габброидного ряда		
3	Скарны с TR-апатитом, магнетитом	Апатит, магнетит, полевой шпат, скаполит	Ce, Ca, Fe, P, Cl	Урал
		б) Гранитного ряда		
4	Пегматиты с ортитом и монацитом	Ортит, монацит, циркон, альмандин, биотит	Ce, Zr, Fe, K	Средняя Азия (СССР)
5	Скарны с ортитом и монацитом	Ортит, монацит, актинолит, гранат, апатит	Ce, La, Ca, Mg	Леми Каунти (США)
6	Гидротермалиты с монацитом	*Монацит*, халькопирит, кварц, апатит, гематит	**Ce, Th**, P, Ca, Fe	Стинкемпскрааль (ЮАР)
		в) Щелочного ряда		
7	Скарны с цеританом	*Церит, бритолит*, ортит, чевкинит, флюоцерит, диопсид, андрадит	**Ce**, La, Ca, F, Fe, Si	Бастнез (Швеция)
8	Гидротермалиты с бастнезитом	*Бастнезит*, монацит, магнетит, гематит, сидерит, кальцит, флюорит, *барит*	**Ce, La, Nd**, Fe, Ca, **Ba**, Sr, F, C	Маунтин Пасс (США)
		III. *Связанные с нефелиновыми и щелочными сиенитами*		
9	Ийолиты с TR-апатитом	Апатит, нефелин, титаномагнетит, сфен	Ce, Ca, **P**, Na, **Al**, Ti, Fe	Европейская часть СССР
10	Нефелиновые породы с лопаритом	Лопарит, нефелин, эгирин, апатит	Ce, La, Nb, Ti, Sr, Na, Al, Fe, F	То же
11	Нефелин-содалитовые сиениты со стенструпином	*Стенструпин*, содалит, микроклин, эгирин	**Ce, La, Th, U**, Nb, Cl, Na	Южная Гренландия
12	Нефелин-сиенитовые пегматиты: со стенструпином	Стенструпин, беловит, нордит, чкаловит, эпистолит, эвдиалит, натролит, уссингит, содалит	Ce, La, Sr, Th, Be, Nb, Na, Cl	То же
	с ринколитом	Ринколит, эвдиалит, лампрофиллит, эгирин, нефелин, альбит	Ce, Ti, Zr, Nb, Na, Fe	Европейская часть СССР
13	Пегматиты щелочных сиенитов с анкилитом	Анкилит, лопарит, эвдиалит, лампрофиллит, батисит, стронциоапатит, лейкосфенит	Ce, Ba, Ti, B, K, Mg	Сибирь
14	Нефелин-сиенитовые пегматиты с эшинитом и бритолитом	Бритолит, ортит, циркон, апатит, нефелин, микроклин, биотит	Ce, La, Na, K, Ca, Zr, P	Урал, Сибирь
15	Фениты с ортитом, чевкинитом	Ортит, чевкинит, бритолит, эшинит, давидит, монацит, бастнезит, эгирин-авгит, микроклин	Ce, La, Ti, K, Si	То же
		Экзогенные		
16	Кора выветривания щелочных сиенитов с бастнезитом	Бастнезит, рабдофанит, чёрчит, галлуазит, пиролюзит, лимонит, анатаз	Ce, La, Fe, Mn, Al, Ti	Сибирь
17	Кора выветривания гранитов с монацитом	*Монацит*, циркон, ильменит, каолинит	Ce, Al, Si	Сьерра Леоне
18	Россыпи с монацитом: прибрежно-морские	*Монацит*, фергюсонит, ксенотим, *циркон, ильменит*	**Ce**, Y, **Th, Zr, Ti**, Fe	Траванкор (Индия)
	аллювиальные	*Монацит*, ксенотим, фергюсонит, *эвксенит*, колумбит, торит, циркон, *ильменит, рутил*	**Ce**, Y, **Th, Zr, Ti**, Fe, **Nb**	Айдахо (США)
		Метаморфогенные		
19	Метаморфизованные россыпи с монацитом	*Монацит*, гематит, рутил, кварц	**Ce, Th**, Fe, Ti, Si	Палмер (США)
20	Метаморфические сланцы и гнейсы с монацитом и ортитом	*Монацит*, ортит, кейльгауит, диопсид, гранат, биотит, кварц	**Ce, Th**, Fe	Траванкор (Индия); Вреде (ЮАР); Сибирь (СССР)

* Курсивом даны промышленные минералы, полужирным—промышленные элементы. Скобками объединены генетически близкие типы минерализации.

бастнезите, монаците и других цериевых минералах гидротермальных месторождений, особенно щелочного ряда.

4. Тесная парагенетическая ассоциация редкоземельной минерализации (бастнезит, монацит) с магнетитом в ряде месторождений гидротермального генезиса дает возможность успешно применять магнитометрические методы при поисках редкоземельных месторождений, обогащенных этим минералом. Таковы месторождения монацита и бастнезита (тип 8, табл. 138), Y-синхизита и TR-апатита (тип 3), TR-перовскита (тип 1).

5. Гадолиний обладает максимальной из всех элементов периодической системы способностью поглощать медленные нейтроны. Высокими поперечными сечениями поглощения обладают также самарий и др. На этом основании при поисках и разведке редкоземельных месторождений, обогащенных названными лантаноидами, целесообразно применение методов нейтронного каротажа.

6. На редкоземельных месторождениях, особенно связанных с агпаитовыми нефелиновыми сиенитами, наблюдается существенное обогащение редкими землями вод, почв и растений. Как показал Г. В. Писемский (1960), ореолы рассеяния редких земель без искажений повторяют контуры зоны концентрации. Все это указывает на возможность широкого применения биогеохимических и гидрохимических методов поисков этих месторождений. Поскольку наблюдалась дифференцированная подвижность церия и иттрия в коре выветривания, то оценка по ореолам рассеяния на этих месторождениях может приводить к завышенным результатам в случае цериевых месторождений и к заниженным — в случае иттриевых.

* *
*

В заключение рассмотрим особенности распределения каждого из 14 лантаноидов по отдельным минералам и генетическим типам редкоземельных месторождений. При этом явление парности лантаноидов позволяет для иттриевых составов редких земель преимущественно описывать поведение четных элементов (Dy, Er, Yb), а для нечетных (Ho, Tu, Lu) устанавливать лишь относительное обогащение или обеднение в пределах каждой из пар.

Лантан обычно встречается в цериевых минералах (монацит, ортит и др.) и по количеству уступает в них церию. Однако в минералах с высоким координационным числом редких земель и содержащих крупные катионы (Sr, Ba, K) наблюдается примерно одинаковое количество этих элементов. Таково большинство составов флюоцерита, нордита, бастнезита, лопарита. Собственно лантановый состав редких земель с содержанием до 64% лантана (на ΣTR_2O_3) установлен в давидите, лампрофиллите, повеллите (табл. 139), а также в золах растений, почвах и водах. В золе пихты Енисейского кряжа, например, содержится 54% La от общей $\Sigma TR_2O_3 = 100\%$.

Благодаря способности церия окисляться и отделяться от других лантаноидов в некоторых гипергенных и эпитермальных минералах иногда образуются лантановые бесцериевые составы TR (галлуазит, рабдофанит, герасимовскит). Максимальное содержание лантана составляет: на минерал — 32% (бастнезит), на породу — 0,13% (нефелиновый сиенит).

Наиболее обогащены лантаном (в бастнезите, монаците, лопарите) месторождения щелочного ряда (карбонатиты, нефелиновые и щелочные сиениты и их пегматиты и гидротермалиты, скарны, кора выветривания

щелочных сиенитов). В гранитном ряду обогащены лантаном гидротермально-грейзеновые месторождения (с флюоцеритом, монацитом), в габброидном — гидротермалиты (с давидитом).

Церий, являющийся самым распространенным лантаноидом, встречается почти во всех редкоземельных минералах и месторождениях. Однако наиболее характерны для него магматические и гидротермальные месторождения, связанные с ийолитами, нефелиновыми и щелочными сиенитами (апатит, ринколит, монацит и др.). Содержание церия в этих породах достигает 0,24%. Характерны также граниты, их пегматиты и гидротермалиты с монацитом и ортитом.

В цериевых минералах церий обычно составляет около 50% от Σ TR. В некоторых титановых и ниобиевых минералах (лопарит, пирохлор) содержание церия достигает 60—65%. В этих минералах, а также в цирконе, шорломите и др. церий необычно резко преобладает над лантаном. В карбонатитах и коре выветривания иногда образуется и окисел четырехвалентного церия — церианит, редкие земли которого целиком представлены лишь одним элементом — церием. CeO_2 может образовывать изоморфные смеси с ThO_2, UO_2 и TR_2O_3. Трехвалентный церий и цериевые земли изоморфно замещают Ca, реже Sr, Ba, K.

Празеодим обычно коррелирует с неодимом и содержится в неодимовых (эшинит) и цериевых (монацит, ортит) минералах. Максимальное содержание неодима в них на Σ TR — 12%, на минерал — 43%. Относительное обогащение празеодимом (до Pr>Nd) отмечается в лантан-цериевых и иттриевых минералах — давидит и др. (см. табл. 139).

Неодим не только содержится в значительных количествах во всех цериевых минералах, но и образует самостоятельные минералы (эшинит — 44% Nd).

В цериевых минералах содержание лантана и неодима обратно пропорционально. Наиболее обогащены неодимом высокотемпературные (магматические, пегматитовые) цериевые минералы месторождений габброидного и гранитного рядов Цериево-неодимовый максимум лантаноидов обнаружен в габброидных породах, а также в фосфоритах.

Самарий, занимающий в ряду лантаноидов промежуточное положение между типичными цериевыми и иттриевыми элементами, содержится во многих минералах цериевого, неодимового, гадолиниевого и иттриевого составов редких земель (монацит, эшинит, самарскит, эвксенит). Самариевый максимум лантаноидов отмечен в микролите (и обручевите). Обогащение самарием характерно также для редких земель из фосфоритов, эвдиалита, уранинита, циркелита, браннерита, шеелита. Максимальное содержание самария на Σ TR — 16,6%, на минерал — 11% (монацит, см. табл. 139). Концентрация самария характерна для гранитных пегматитов с обручевитом, самарскитом, монацитом, ортитом (Фенноскандия и др.), а также для основных пород габброидного ряда и их минералов (апатит, сфен). В цериевых минералах указанных гранитных пегматитов (монацит и др.) характерно резкое преобладание самария над европием.

Европий слабо коррелирует с самарием, что, возможно, связано с его способностью переходить в двухвалентное состояние. Преобладание европия над соседними четными самарием и гадолинием установлено в ибоните (см. табл. 139). Относительно обогащены европием также многие гипергенные, особенно осадочные, минералы и породы: рабдофанит, чёрчит, лимонит, фосфориты, золы растений.

Наибольшее содержание европия на Σ TR — 2%, на минерал — 0,4% (ксенотим). Обогащены европием и многие другие иттриевые минералы и составы редких земель (эвксенит, апатит, циркон, эвдиалит).

Состав редких земель в минералах, обогащенных отдельными элементами лантаноидов ($\Sigma TR_2O_3 = 100\%$)

Минерал	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y
							Лантан									
а. Давидит . .	Кальцит-актинолитовая порода, Австралия, Квинсленд	61	28	1,5	1,5	0,2	—	—	—	1,5	—	1,5	—	1	0,2	4,9
Вернадит . .	Пегматит щелочных сиенитов, Енисейский кряж	53	18	4,3	14	0,9	—	1,5	0,2	1,3	0,3	0,6	—	0,4	—	(5)
Лампрофиллит	Пегматит нефелиновых сиенитов; Ловозеро	63,6	31,8	1,4	3,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Нордит . . .	То же	45	44	3,1	7,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Герасимовскит	» »	34	5,5	7,7	31	7,4	—	6,8	1,2	5,2	—	1,2	—	—	—	—
б. Лопарит . .	Уртит, Ловозеро	29,2	51,4	4,6	13,8	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Бастнезит . .	Гидротермалит щелочных граносиенитов, Маунтин Пасс	42,4	44,9	3,5	8,4	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	Кора выветривания щелочных сиенитов, Енисейский кряж	39	45	3,3	11	0,8	0,1	0,5	0,1	0,3	—	0,1	—	—	—	—
Монацит . .	Гидротермалит гранитов, Казахстан, Коунрад	37,5	48,7	3,5	9,4	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	Гидротермалит щелочных граносиенитов (оруденелые доломиты), Монголия	39	45	4	11	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ортит . . .	Гнейс, Алдан, Эмельджак	24	59	3,6	13	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Бритолит . .	Альбитизированный пегматит щелочных сиенитов, Тува, Дугда	32,2	50,3	4,1	11,7	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Стилвеллит .	Скарн, Австралия, Лиз	28	55	4,8	8,3	0,2	—	0,1	—	0,1	—	—	—	1,2	0,1	(2)
Стенструпин	Пегматит содалитовых сиенитов, Южная Гренландия, Юлианехааб	24	43	4,5	12,4	0,9	0,1	0,8	0,2	2,6	0,2	0,4	—	0,9	—	(10)
в. Тремолит . .	Гидротермалит щелочных ультраосновных пород, Кольский п-ов, Лесная варака	35	50	3,6	11	0,2	—	0,4	—	0,4	—	—	—	—	—	—
Ярозит . . .	Кора выветривания щелочных сиенитов, Енисейский кряж	40	47	2,6	8	0,9	—	0,9	0,1	0,5	—	—	—	—	—	—
							Церий									
а. Церианит . .	Гранитный пегматит, Мадагаскар, гипергенный по бастнезиту	6	91	0,9	2,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
б. Монацит . .	Гранит, Житомирская обл.	23,8	46,6	5,6	19,8	3,2	—	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—
Рабдофанит .	Третичный песчаник, Украина, Сумская обл.	17	43	7,8	19	3,4	0,3	2	0,3	1,3	0,2	0,5	—	0,2	—	(5)
Ортит . . .	Пегматит гранитов; Туркестанский хр., Калай Махмуд	23	47	5,8	19	2	0,1	0,8	0,1	0,4	—	—	—	—	—	(2)
Ринколит . .	Пегматит нефелиновых сиенитов, Хибины	19	43,5	4,2	20,2	3	—	2,6	0,1	1,7	0,1	0,4	—	0,2	—	5
в. Пирохлор . .	Карбонатит, Восточный Саян	17,3	56,3	6,5	17,3	2,2	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—
Кальцит . .	Карбонатит, Кольский п-ов, Вуориярви	14	50	5	17	3,4	0,4	2,7	0,4	1,5	0,2	0,6	—	0,4	—	(5)
»	Пегматит щелочных сиенитов, Урал, Ильмены	19,8	49,8	8,3	22,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Апатит . . .	Апатит-нефелиновая руда, Хибины, Кукисвумчорр	24	47	6,1	18	1,7	0,2	1	—	0,6	0,1	0,2	—	—	—	(1)
»	Апатит-магнетитовая руда, Урал, Лебяжка	20	45	6	24	0,9	0,1	1,5	0,2	1	—	0,2	—	—	—	(1)

Таблица 139 (продолжение)

Минера	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y
Сфен	Сфеновый ийолит, Хибины, Кукисвумчорр	18	40	5,9	19	2,7	0,3	2,1	0,3	0,9	0,2	0,4	—	0,2	—	(10)
г. Циркон . . .	Пегматит нефелиновых сиенитов, Тува, Соруг	1,2	19	5,1	18	5,8	0,4	4,8	0,7	4,2	1	5,1	1	3,3	0,5	(30)
	Празеодим															
а. Эшинит . .	Гидротермалит щелочных граносиенитов, Монголия	2	20,0	12	38,0	14	1,5	3,0	0,5	1,5	0,3	0,5	0,1	0,3	0,1	(6)
б. Монацит . .	То же	18	43	7,2	28	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
в. Перовскит	Пироксенит, Арбарастах	16	50	10	21	1,9	0,2	0,7	0,1	0,2	—	—	—	—	—	—
Фосфорит . .	Украина, Подолия	5,2	19	6,0	21	10	1,6	10	1,6	3,3	0,6	1,1	0,1	0,5	0,1	(20)
г. Давидит . .	Кварцево-слюдяная порода, Австралия, Рейдиум Хилл	41	26	1,1	1,5	1,9	—	1,0	—	0,75	—	5,4	0,5	5,0	0,5	14
	Самарий и европий															
а. Обручевит	Пегматит гранитов, Кольский п-ов, Алакуртти	2,4	8,6	2	10	20	0,1	21	3,2	12,5	1	2	1,5	0,5	0,6	14,6
б. Монацит . .	Пегматит гранитов, Карелия, Черная Салма	18,8	37,8	5,0	19,9	11,7	—	6,8	—	—	—	—	—	—	—	—
Ортит . . .	Пегматит гранитов, Швеция, Фалун	12,2	30,6	6,7	30,6	11	—	8,9	—	—	—	—	—	—	—	—
в. Браннерит	Грейзен, Казахстан, Акчатау	2,4	8,4	—	1,2	9,5	—	1,2	—	7,1	2,4	3,6	—	11,9	2,4	(50)
Флюорит . .	Гидротермалит щелочных граносиенитов, Тува	3,2	11	3,2	10	7,9	1,4	9,3	1,3	6,4	1,1	2,9	0,4	1,6	0,4	(40)
Шеелит . . .	Гидротермалит гранитов, Казахстан, Каракамыс	12	36	6,5	15	8,6	1,2	5,2	0,8	2,8	0,7	0,9	0,1	0,4	—	(10)

Фосфорит . .	Украина, Подолия	5,2	18	6	21	10,4	1,6	10,4	1,6	3,4	0,6	1,1	0,1	0,5	0,1	(20)
г. Ибонит . . .	Пироксенит, Мадагаскар	24	41	2,5	15	0,5	1,2	0,5	—	1,2	—	1,2	—	3,1	—	(10)
	Гадолиний и тербий															
а. Самарскит	Пегматит гранитов, Северная Каролина, Митчелл	0,4	0,8	0,5	1,6	9,7	0,4	35	3,9	9,7	1,1	1,2	0,5	0,7	0,3	(35)
Самарскит .	Пегматит гранитов, Забайкалье, Шумиловка	0,3	1	0,6	3,3	11	0,3	15	2,8	10	1,2	2	0,5	1,7	0,4	(50)
б. Гадолинит	Пегматит гранитов, Норвегия, Ивеланд	0,6	2	0,8	2,6	3,7	0,1	7,3	1	6,9	1,4	5,3	0,9	6,5	0,8	(60)
Фергюсонит .	То же, Гренландия, Юлианехааб	0,15	1,56	0,66	5,75	6,34	—	9,95	1,69	7,92	—	1,75	0,16	1,27	—	62,8
У-синхизит .	Гидротермалит гранитов, Киргизия	8	27	4,2	11	4,5	0,2	4,2	1	4,8	0,8	2	0,1	1	0,3	(30)
Эвдиалит . .	Эвдиалитовый луяврит, Кольский п-ов, Ловозерс	9,8	26	4	12	4,2	0,6	4,2	0,6	3,3	0,6	2,5	0,4	1,8	0,3	(30)
	Диспрозий и гольмий															
а. Торит . . .	Гидротермалит гранитов, Северная Киргизия	—	—	—	—	0,7	—	4,3	1,4	25,8	4,3	7,1	—	5,7	0,7	(50)
б. Фергюсонит	Альбитит щелочных сиенитов, Тува	0,2	0,5	—	—	1,9	—	5,3	1	13	3,1	10	1,5	12	1,5	(50)
Эвксенит . .	То же	0,3	0,6	0,2	0,6	2	0,2	4	1,3	15	3,8	10	1,6	8,5	1,7	(50)
»	Россыпи, США, Айдахо	2,9	5,8	0,8	3,2	2,5	0,3	5	1,3	10,7	2	8,2	0,5	6,1	0,3	50,4
Ксенотим . .	Гидротермалит щелочных гранитов, Тиман	0,3	0,7	0,1	0,2	1,2	0,6	8	1,5	14	3,5	12	1,6	9	2	(45)
Чёрчит . . .	Кора выветривания щелочных сиенитов, Енисейский кряж	1,2	3,4	0,6	2,8	2	0,3	6,5	1	12	2,9	8,5	1,5	7	1,2	(50)
Таленит . .	Пегматит щелочных гранитов, Северная Якутия	1	3,5	1	3,5	3	0,1	5	1	10	2,1	7,5	1,1	9,5	1,6	(50)

Таблица 139 (окончание)

Минерал	Порода, местонахождение	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y
в. Уранинит . .	Пегматит гранитов, Северная Карелия	0,3	0,6	0,5	2	6	0,3	9,5	1,8	10,5	2	6,5	1,3	7	1,3	(50)
Сидерит . .	Пегматит щелочных граносиенитов, Тува	—	—	—	4,5	3,3	—	7,3	1	17,3	—	12,1	—	4,5	—	(50)
						Эрбий и тулий										
а. Эпидот . . .	Пегматит гранитов, Средний Урал, гора Слюдяная	1,2	3,9	0,5	1,2	1	0,5	2,9	0,5	6,9	2	15,4	2,4	9,8	2	(50)
Циркон . . .	Гранит, Восточный Саян, Тагул Гутара	—	—	—	—	—	—	8	1,5	10	2	13	2	15,1	2	(50)
	Альбитит щелочных сиенитов, Тува	3,4	3,1	0,6	1,2	1,2	—	2,2	1,2	21,3	3,1	17	1,9	7,5	1,8	34
б. Фергюсонит	То же	—	—	—	—	—	—	6,5	—	19,7	4,1	13,6	—	8,4	—	47,7
						Иттербий и лютеций										
а. Тортвейтит	Пегматит гранитов, Мадагаскар	—	—	—	—	0,3	—	2,7	0,5	4	1,1	4,5	0,8	31	5,5	(50)
б. Фергюсонит	Россыпь, Цейлон, Сабарагамува	0,6	1,5	0,6	2,4	4	0,2	7,5	1,3	8	1,9	8,5	1,6	10	1,9	(50)
Ксенотим . .	Гранит, Приазовье	1,6	2	0,6	1,1	2,4	0,4	4,1	1,1	9,1	2,5	9,4	1,7	11,7	2,3	(50)
в. Флюорит . .	Гидротермалит гранитов, Кара-Оба	1	2,9	0,8	2,6	2,2	0,1	4,8	0,8	6,3	1,5	6,1	1,3	12,6	2	(55)
Сфен	Пегматит щелочных гранитов, Кейвы	5,4	13	2,1	5,4	2,1	—	1,1	—	1,6	—	1,1	—	16	2,1	(50)
Спессартин .	То же	1	3,5	0,4	1	0,2	—	0,8	0,2	3,2	1	7	1,1	27	4	(50)
Циртолит . .	Пегматит гранитов, Забайкалье, Адун-Чолон	—	—	—	2	1,7	—	2,7	0,8	7,2	1,5	5,7	1,7	15,8	3,7	57,2

* В таблице в группе «а» объединены расшифровки с наибольшим содержанием данного элемента, в группе «б» — расшифровки редких земель наиболее распространенных редкоземельных минералов, в группе «в» — расшифровки редких земель TR-содержащих минералов и в группе «г» — расшифровки минералов с наибольшим относительным содержанием данного элемента.

Гадолиний образует самостоятельный селективный минерал — самарскит, который содержит до 35% Gd от Σ TR.

Высокие содержания гадолиния известны в иттриевых минералах: фергюсоните, обручевите, эвксените, гадолините и талените из гранитных пегматитов. В значительных количествах гадолиний содержится также в монаците и ортите этих пегматитов (Фенноскандия и др.). В месторождениях щелочного ряда относительно обогащены гадолинием редкие земли эвдиалита и флюорита.

Тербий в наибольших количествах содержится в минералах, обогащенных гадолинием. Максимальное содержание тербия на Σ TR — 3,9% (самарскит), на минерал — 1,2% (таленит) (см. табл. 139). Обогащение тербием по отношению к гадолинию отмечено в некоторых иттриевых минералах (ксенотим, Y-паризит). Обычно Gd/Tb близко к 6.

Диспрозий находится главным образом в существенно иттриевых минералах (ксенотиме, эвксените, талените, чёрчите) и в иттриевых составах редких земель гадолинита, циркона, галенита, уранинита. Наибольшее содержание диспрозия на Σ TR — 25% (торит), на минерал — 8,6% (ксенотим). Особенно обогащены диспрозием иттриевые минералы гидротермальных месторождений. При выветривании иттриевых силикатов происходит существенное выщелачивание диспрозия и других тяжелых лантаноидов.

Гольмий концентрируется в тех же иттриевых минералах, что и диспрозий. Содержится он в количестве 4,3% на Σ TR (торит) и 22% — на минерал (ксенотим). Отношение Dy/Ho близко к 6.

Эрбий в значительных количествах находится в иттриевых минералах с диспрозиевым или, чаще, иттербиевым максимумом лантаноидов (фергюсонит, эвксенит, ксенотим). Эрбиевый максимум лантаноидов (15% Er) встречен в эпидоте и цирконе. Наибольшее содержание эрбия на минерал — 7,4% (ксенотим) (см. табл. 139). Иттриевые минералы с высоким содержанием эрбия образуются преимущественно в гранитах, их пегматитах и альбититах.

Тулий тесно коррелирует с эрбием (Er/Tu=6). В селективных гадолиниевых минералах это отношение снижается до 2,5. Максимальное содержание тулия на Σ TR — 2,4% (эпидот), на минерал — 1% (ксенотим). Обогащены тулием в основном иттриевые эрбий- и иттербийсодержащие минералы гранитных пегматитов (ксенотим, фергюсонит и др.).

Иттербий образует максимум лантаноидов во многих иттриевых минералах: фергюсоните, ксенотиме, талените и др. Обогащены иттербием редкие земли, замещающие мелкие катионы,— цирконий, скандий и железо в цирконе, тортвейтите, гранатах. Все эти минералы наиболее характерны для гранитных пегматитов, а также для пегматитов щелочных гранитов Кольского п-ова (Кейвы). Максимальное содержание иттербия на Σ TR — 31% (тортвейтит), на минерал — 10,5% (ксенотим) (см. табл. 139).

Лютеций тесно коррелирует с иттербием (Yb/Lu ~6) и концентрируется в иттербий-иттриевых минералах гранитных пегматитов (фергюсоните, ксенотиме, спессартине). Наибольшее содержание лютеция на Σ TR отмечено в тортвейтите (5,5%), а на минерал — в ксенотиме (2,6%).

ЦИРКОНИЙ

Цирконий открыт Клапротом в 1789 г. в цирконе. В периодической системе Д. И. Менделеева он находится в четвертой группе, пятом периоде. Порядковый номер его 40, атомный вес 91,22. Располагается цирконий между титаном и гафнием в вертикальном ряду и иттрием и ниобием в горизонтальном.

В природных условиях известно пять устойчивых изотопов циркония: Zr^{90}, Zr^{91}, Zr^{92}, Zr^{94} и Zr^{96}. Наиболее распространенным из них является Zr^{90} (51,46%). Получено также девять искусственных радиоактивных изотопов циркония с периодами полураспада 0,83 *сек* для наиболее маложивущего из них и $9{,}5 \cdot 10^5$ лет — для наиболее долгоживущего.

Электронная структура атома циркония следующая: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^2(5s)^2$. По строению наружных оболочек атом циркония аналогичен элементам четвертой группы периодической системы Д. И. Менделеева — титану, гафнию, торию и до некоторой степени близок соседним элементам — иттрию, элементам редких земель, ниобию и танталу. Кристаллохимические свойства этих элементов, особенно циркония, гафния, ниобия и тантала, также близки (табл. 140).

Наиболее характерна для циркония валентность 4^+. В природных процессах широко распространены соединения четырехвалентного циркония; в то же время для него известны двух- и трехвалентные соединения, однако они немногочисленны и весьма неустойчивы.

Судя по отношению радиусов ионов $\frac{RiZr}{RiO} = \frac{0{,}87}{1{,}32}$, которое лежит в пределах, характерных для координационного числа 6 (0,41—0,73), цирконий должен входить в шестерную координацию по отношению к кислороду. Однако наиболее распространенный циркониевый минерал — циркон ($ZrSiO_4$) имеет структуру, в которой цирконий находится в восьмерной координации. Возможно, что координационное число восемь слишком высоко по сравнению с размером иона Zr^{4+} и не вполне отвечает пространству, занимаемому этим ионом. Поэтому воздействие внешних сил, например радиоактивного излучения, легко может разрушить кристаллическую решетку циркона и послужить причиной его метамиктного распада (Rankama, Sahama, 1950).

Цирконий — литофильный элемент. В природе известны его соединения исключительно с кислородом, представленные окислами и силикатами.

Для металлического циркония характерны два типа кристаллических структур — α и β. Первый — α-Zr относится к структурному типу магния (гексагональная плотнейшая упаковка: к. ч.— 12). Второй — β-Zr характеризуется кубической центрированной упаковкой (к. ч.— 8). Переход α→β происходит при 840°.

Металлический цирконий в компактном состоянии похож на сталь. Чистый цирконий ковкий, хорошо поддается механической обработке давлением. Плотность его 6,25 *г/см*^{3}. Температура плавления 1830°, температура кипения 2900°.

Цирконий в обычных условиях устойчив по отношению к воздуху и воде и только при 400—600° покрывается окисной пленкой, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Обладает высокой коррозионной стойкостью. При температуре до 100° устойчив против действия соляной и азотной кислот любой концентрации и серной — ниже 70%. Растворяется в царской водке, фтористоводородной и концентрированной серной кислотах; водные растворы щелочей на него не действуют.

Порошкообразный цирконий темно-серого цвета. В этом состоянии он сравнительно легко окисляется и воспламеняется (при 180—285°). Активно поглощает азот, кислород и водород, что делает его хрупким. При высоких температурах энергично соединяется с галогенами, кислородом, серой, углеродом и азотом. С кислородом образует окислы, причем наиболее устойчив из них ZrO_2.

Галогениды циркония, за исключением ZrF_4, растворимы в воде, легколетучи, переходят в парообразное состояние, не плавясь, образуют комплексные соединения типа $Me_2(ZrF_6)$. Комплексные галоидные соединения циркония, в частности фтористые, отличаются высокой устойчивостью.

Соединения циркония уже много десятилетий применяются в разнообразных областях техники.

Огнеупоры из окиси циркония или на базе минерала циркона отличаются очень высокой температурой плавления и нашли

Таблица 140

Кристаллохимические свойства циркония и близких ему элементов

Показатели	Zr	Hf	Ti	Nb	Ta	Th	Y	TR	Исследователь
Заряд	4	4	4	5	5	4	3	3—4	—
Радиус иона, Å	0,82	0,82	0,64	0,66	0,66	0,95	0,97	0,80—1,02	Н. В. Белов, Г. Б. Бокий (1954), Г. Б. Бокий (1960)
Координационное число	6—8	6	6	6	6	6—8	6	6—8	—
Ионный потенциал	4,60	4,65	6,25	7,25	7,25	3,63	—	2,46	Кэй, Лэби (1949)
Потенциал ионизации, *в*	33,83	31,0	44,6	49,3	44,8	29,4	20,6	19,2	Green (1959)
Электроотрицательность, *ккал/г-атом*	200	180	260	240	240	180	160	147	То же
Коэффициент ионного замещения (обмена)	0,20	0,27	0,28	0,28	—	0,16	0,14	0,12	» »
Коэффициент энергии решетки	1980	1995	2150	3150	3150	1750	967	900	А. Е. Ферсман (1953)

эффективное применение при варке стекла, выплавке алюминия и в других металлургических и химических процессах.

Соединения циркония используются в производстве керамических изделий, эмалей, глазурей и различных видов стекла, в том числе огнеупорного и оптического. Окись циркония может быть использована для полировки стекла.

Цирконий и его сплавы служат легирующими и модифицирующими добавками в процессах выплавки стали различных марок, легких и цветных металлов и их сплавов. В США и Англии в промышленных масштабах выпускаются магниевые сплавы с добавками от 0,05 до 2% циркония.

Однако наиболее важное значение в последнее время приобрел металлический цирконий в качестве конструкционного материала. Для ядерной техники металлический цирконий представляет особый интерес благодаря сочетанию таких качеств, как малое сечение поглощения тепловых нейтронов, высокая антикоррозионная устойчивость, высокая температура плавления, хорошая механическая обрабатываемость и др.

Сплавы на основе циркония применяются при строительстве реакторов, для покрытия топливных элементов и в других целях.

В США металлический цирконий и его сплавы используются преимущественно для военных целей. Применение циркония в атомных судах вполне оправдалось, в связи с чем возрос интерес к использованию его в ядерных силовых установках для военно-морского флота, в том числе в подводных лодках.

Применение металлического циркония и сплавов на его основе в качестве конструкционного материала для различных деталей машин и аппаратуры, работающих в агрессивных средах, также представляется весьма перспективным. Оно только начинается, однако, согласно многочисленным сообщениям, следует ожидать, что химическое машиностроение станет второй, после ядерной энергетики, областью применения металлического циркония. В химическом машиностроении США проводятся производственные испытания циркониевых деталей, и в ряде случаев выявлены технико-экономические преимущества применения циркония взамен тантала и нержавеющей стали. Недавно освоены новые сплавы ниобия с цирконием, обладающие сверхпроводимостью.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Цирконий в земной коре по распространенности занимает 19-е место. Среднее содержание его в земной коре, по данным наиболее поздних исследований, составляет 0,016—0,017% (Degenhardt, 1957; Mason, 1958; Виноградов, 1962). Он присутствует также в метеоритах, атмосфере солнца и звезд. Согласно данным С. В. Козловской и Б. Ю. Левина (Ферсман, 1955), цирконий накапливается в силикатной фазе метеоритов (0,01%), гораздо меньше его в металлической фазе (0,0008%) и совсем не обнаружен он в сульфидной фазе.

К настоящему времени насчитывается 27 собственно циркониевых минералов (табл. 141), содержание ZrO_2 в которых колеблется в очень широких пределах (4—99%). Все минералы циркония распределяются между двумя классами: окислами и силикатами, причем последние преобладают. Силикаты циркония присутствуют только в щелочных породах, главным образом в нефелиновых сиенитах. Исключением является циркон, обычно широко распространенный почти во всех типах горных пород. Что касается окислов циркония, то они связаны с карбонатитами массивов ультраосновных щелочных пород, где образуются под

Таблица 141

Минералы циркония

Минерал	Формула	Содержание ZrO_2, %
Окислы		
Бадделеит	ZrO_2	95—99
Циркелит	$(Zr, Ca, Ti, Fe'', Mg, TR, Th, U)_2 O_5$	53
Цирконолит	$CaZrTi_2O_7$	25—36
Кальциртит	$Ca(Zr, Ca)_2 \cdot Zr_4 (Ti, Nb, Fe)_2 O_{16}$	70
Улигит	$Ca_3 (Ti, Al, Zr)_9 O_{20}$?	22
Оливейраит	$Zr_3Ti_2O_{16} \cdot 2H_2O$	63
Силикаты		
Циркон	$Zr [SiO_4]$	33—67
Гельциркон	$Zr [SiO_4] \, n H_2O$	47
Кимцеит	$Ca_3 (Zr, Ti, Mg, Fe'', Nb)_2 (Al, Fe, Si)_3 O_{12}$	29
Циркониевый шорломит	$Ca_3 (Fe, Zr)_2 (Si, Ti)_3 O_{12}$	10—13
Эвдиалит	$(Na, Ca)_5 (Zr, Fe, Mn) Si_6O_{17} (O, OH, Cl)$	11—16
Ловозерит	$(Na, Ca)_2 (Zr, Ti) [Si_6O_{13}] (OH)_6 \cdot 3H_2O$	16
Эльпидит	$Na_2Zr [Si_6O_{15}] \cdot 3H_2O$	20
Власовит	$Na_2Zr [Si_4O_{11}]$	28
Катаплеит	$Na_2Zr [Si_3O_9] \cdot 2H_2O$	23—35
Дэлиит	$K_2Zr [Si_6O_{15}]$	22
Вадеит	$K_2Zr [Si_3O_9]$	27
Вёлерит	$NaCa_2(Zr, Nb) O [Si_2O_7] F$	15—23
Хиортдалит	$NaCa_2ZrO [Si_2O_7] F$	20
Ловенит	$(Na, Ca, Mn)_3 (Zr, Ti, Fe) O [Si_2O_7] F$	16—29
Розенбушит	$(Na, Ca)_3 (Fe, Ti, Zr) O [Si_2O_7] F$	18
Гаинит	Силикат Na, Ca, Ti, Zr	—
Джианнетит	Силикат Na, Ca, Mn, Ti, Zr	8
Пеннаит	Силикат Na, Ca, Ti, Fe, Zr	4—6
Сейдозерит	$Na_4Mn (Zr, Ti)_2 Ti [Si_2O_7] O_2F$	23
Келдышит	$Na_2Zr [Si_2O_7]$	40—41
Цирфесит	$m ZrO_2 \cdot n Fe_2O_3 \cdot p SiO_2 \cdot q H_2O$	30

воздействием карбонатных растворов на первичные ультраосновные породы, в условиях недостатка кремнезема. В исключительных случаях окислы циркония наблюдались в нефелиновых сиенитах и других щелочных породах, однако и здесь условия их образования сходны.

Все минералы циркония являются эндогенными. Только цирфесит, относящийся к аллофаноидам, образуется при выветривании эвдиалита.

Значительная часть циркония в земной коре находится в рассеянном состоянии, фиксируясь в большом числе минералов (табл. 142).

Прежде всего обращает на себя внимание обогащение цирконием минералов ниобия, титана и редких земель. В некоторых из этих минералов содержание циркония превышает 4% (пирохлор, белянкинит), причем большинство из них являются минералами щелочных комплексов (нефелиновых сиенитов, щелочных гранитов, ультраосновных щелочных пород). Наиболее высокие содержания циркония установлены в этих минералах из более поздних стадий образования указанных комплексов (белянкинит из щелочных пегматитов, пирохлор из карбонатитов).

Особую роль в рассеянии циркония играют темноцветные железосодержащие минералы: пироксены, амфиболы, слюды. В этом случае

Таблица 142

Содержание циркония в минералах-носителях

№п/п	Минерал	Zr, %	Исследователь
	Окислы		
1	Кварц (розовый) . .	0,001—0,0011	Degenhardt (1957)
2	Магнетит	0,0034—0,0073	То же
3	Титаномагнетит . .	0,042—0,12	Degenhardt (1957); А. А. Кухаренко, Я. М. Кравцов (1960)
4	Ильменит	0,015—0,058	То же
5	Сенаит	0,61	» »
6	Касситерит	0,044—0,12	Данные Е. И. Доломановой и Н. Н. Батыревой
7	Лопарит	0,22	» Л. С. Бородина, ИМГРЭ
8	Пирохлор	0,11—4,12	» Н. В. Иванова, С. П. Стоялова, Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
9	Гидропирохлор . .	0,36—1,07	» Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
10	Мариньякит	1,55	» » »
11	Эшинит	0,22—0,30	» М. Г. Исакова, 1956
12	Коппит	2,4	Е. Е. Костылева (1936)
13	Фергюсонит	0,29	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
14	Эвксенит	0,04	» В. Б. Александрова »
15	Колумбит	0,012—0,04	» Э. А. Северова »
	Силикаты		
16	Ортоклаз	0,0014	Degenhardt (1957)
17	Санидин	0,0045	То же
18	Альбит	0,0016—0,005	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ; Degenhardt (1957)
19	Олигоклаз	0,0012	Degenhardt (1957)
20	Лабрадор	0,0015	То же
21	Лейцит	0,0011	» »
22	Нефелин	0,0005—0,005	» »
23	Содалит	0,057	» »
24	Лазурит	0,006	» »
25	Натролит	0,0015—0,03	Degenhardt (1957); А. А. Кухаренко, Я. Н. Кравцо (1960)
26	Мусковит	0,0018—0,0052	Degenhardt (1957)
27	Биотит	0,0014—0,0073	Данные И. П. Тихоненкова, Е. М. Еськовой, ИМГРЭ; Degenhardt (1957)
28	Слюда	0,0073—0,0153	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
29	Бронзит	0,0—0,0029	» Н. Ф. Челищева, И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ; Degenhardt (1957)
30	Гиперстен	0,0019—0,0069	» Н. Ф. Челищева, ИМГРЭ; Degenhardt (1957)
31	Рамзаит	0,036—0,36	» Л. С. Бородина, И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
32	Виноградовит . . .	0,12	Е. И. Семенов и др. (1956)
33	Пектолит	0,13	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
34	Пироксен	0,005—0,035	» Л. С. Бородина, И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ; Degenhardt (1957)
35	Жадеит	0,0027	Degenhardt (1957)
36	Омфацит	0,003	То же
37	Диаллаг	0,0039—0,012	» »
38	Диопсид	0,0027—0,054	Данные И. П. Тихоненкова, Л. С. Бородина, ИМГРЭ; Degenhardt (1957)
39	Эгирин-авгит . . .	0,037—0,12	Данные И. П. Тихоненкова, Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
40	Эгирин	0,041—1,4	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ; Degenhardt (1957)
41	Нефрит	0,0034	Degenhardt (1957)
42	Роговая обманка (базальтическая) .	0,014	То же

Таблица 142 (окончание)

№ п/п	Минерал	Zr, %	Исследователь
43	Роговая обманка	0,0026—0,011	Degenhardt (1957)
44	Амфибол	0,008	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
45	Гастальдит	0,012	Degenhardt (1957)
46	Глаукофан	0,0054—0,03	То же
47	Рибекит	0,058—0,13	Данные И. П. Тихоненкова, Э. А. Северова, ИМГРЭ
48	Арфведсонит	0,015—0,73	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ; Degenhardt (1957)
49	Бенитоит	0,032	Degenhardt (1957)
50	Турмалин	0,001—0,0018	То же
51	Аквамарин	0,0002	» »
52	Берилл	0,0018	» »
53	Оливин	0,004—0,01	Degenhardt (1957); А. А. Кухаренко, Я. М. Кравцов (1960)
54	Гранат	0,0028—0,073	Degenhardt (1957); данные Л. С. Бородина, Н. Ф. Челищева, ИМГРЭ; П. В. Калинин (1955)
55	Пироп	0,0038—0,014	Degenhardt (1957)
56	Шорломит	0,54	П. Н. Чирвинскей и др. (1939)
57	Сфен	0,015—0,36	Данные Е. М. Еськовой, Л. С. Бородина, ИМГРЭ; данные И. В. Белькова, В. А. Галюк, О. П. Елисеевой и др.; Degenhardt (1957), Е. И. Сморчков (1939)
58	Кельгауит (Y-сфен)	0,09	Degenhardt (1957)
59	Ксенотим	0,17	Е. Е. Костылева, М. Е. Владимирова (1934)
60	Апатит	До 0,01	А. А. Кухаренко, Я. М. Кравцов (1960)
61	Монацит	0,08	И. Е. Сморчков (1939)
62	Давидит	0,41	А. Г. Жабин и др. (1962)
63	Рабдофанит	0,31	К. А. Власов и др. (1959)
64	Астрофиллит	0,41—0,80	Данные И. П. Тихоненкова, Э. А. Северова, ИМГРЭ; Е. Е. Костылева (1937)
65	Чинглусуит	2,04—2,48	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
66	Вудъяврит	0,036—0,26	И. Д. Борнеман-Старынкевич (1933)
67	Белянкинит	2,23—4;79	К. А. Власов и др. (1959), Е. И. Семенов (1959)
68	Мурманит	1,02—1,52	К. А. Власов и др. (1959); данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
69	Ломоносовит	1,53	К. А. Власов и др. (1959)
70	Ломоносовит—мурманит	0,87	То же
71	Лампрофиллит	0,022—2,19	Данные И. П. Тихоненкова, Л. С. Бородина, ИМГРЭ
72	Ринколит	0,05—0,79	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
73	Са-ринкит	0,25	И. Д. Борнеман-Старынкевич (1933)
74	Иттриалит	0,15	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
75	Каолинит	0,31	То же
76	Галлуазит	1,90—2,70	» » »
	Сульфиды		
77	Пирротин	0,16	Е. Е. Костылева (1937)

также наиболее высокие содержания характерны для минералов щелочных пород. Максимальное содержание циркония (ZrO_2) в эгирине равно 1,4%, в арфведсоните — 0,73%. Предполагается, что повышение содержания циркония в пироксенах связано с возрастанием их железистости и щелочности.

По сравнению с пироксенами и амфиболами слюды резко обеднены цирконием.

Количество циркония в оливинах и гранатах обычно не превышает 0,004—0,005%. Однако гранаты щелочных пород часто обогащены цирконием и в некоторых их разновидностях (кимцеите) количество его достигает 29% ZrO_2.

Цирконий постоянно присутствует в магнетите, титаномагнетите, рутиле, ильмените, касситерите, сфене, перовските.

В лейкократовых минералах — полевых шпатах, кварце, нефелине — количество циркония обычно невелико и, как правило, не превышает 0,006%. Исключением является содалит, содержащий до 0,06% ZrO_2.

Необычно высокие содержания циркония в каолинах (0,31% ZrO_2), галлуазитах (до 2,70%) и других глинистых минералах объясняются образованием их при выветривании богатых цирконием нефелиновых сиенитов.

В природных соединениях наблюдается изоморфизм циркония с гафнием, титаном, ниобием, танталом, торием, элементами редких земель, оловом, железом, кальцием и др. Для циркония возможны два типа изоморфизма: изовалентный с гафнием, титаном и гетеровалентный с остальными элементами.

Наиболее тесно с цирконием связан гафний, присутствующий во всех циркониевых минералах в количестве 0,5—31% HfO_2. Обычно содержание гафния в собственно циркониевых минералах не превышает 2%. При этом отношение циркония и гафния колеблется от 15 до 217. Максимальное содержание гафния наблюдается в собственно циркониевых минералах поздних стадий формирования гранитных пегматитов и достигает в гафниевом цирконе — 31, в циртолите — 24, в наэгите — 10 и в альваите — 9%. В этих минералах отношение циркония к гафнию минимальное (до 1,3—1,7 в гафниевом цирконе и циртолите).

Благодаря большому геохимическому родству цирконий и гафний всегда сопутствуют друг другу в природных процессах. Не было отмечено ни одного случая раздельного нахождения этой пары элементов. Даже в тех минералах, где цирконий находится в виде изоморфной примеси, гафний устанавливается в заметных количествах.

Постоянное присутствие циркония в титановых минералах (рутиле, бруките, ильмените, сфене, перовските), наличие титана в циркониевых минералах (цирконе, эвдиалите), а также образование совместных титано-циркониевых минералов (циркелит, ловенит, розенбушит, сейдозерит), в которых отношение этих элементов колеблется в широких пределах, позволяют говорить о существовании изовалентного изоморфизма между титаном и цирконием. Однако ни в одном случае замещение титана цирконием экспериментально не было доказано. Согласно Н. В. Белову и В. И. Симонову (1959), в сейдозерите имеет место замещение циркония титаном по схеме $Ti^{3+} + Mn^{3+} \leftarrow Zr^{4} + Mn^{2+}$.

В изученных структурах кальциртита и пирохлора цирконий наиболее часто изоморфен с кальцием. Поэтому постоянное присутствие циркония в сфене и перовските можно объяснить и таким способом. Для титанистых гранатов и сфенов предлагают следующую схему изоморфизма: $Ca^{2+} + Ti^{4+} \leftarrow Zr^{4+} + (Mg, Fe)^{2+}$. В этом случае кальций замещается цирконием, а титан — магнием или железом (Кухаренко, Кравцов, 1960). Однако на примере циркониевого шорломита Л. С. Бородиным (1962) показано, что цирконий замещает изоморфно железо, но не кальций.

В цирконах часто присутствуют изоморфные примеси Y, Ce, Th, U и P, что находится в прямой связи с существованием изоструктурных соединений типа $ZrSiO_4$, YPO_4, $ThSiO_4$ и гипотетических $USiO_4$ и

$CeSiO_4$. Причем в структуре $ZrSiO_4$ цирконий замещается иттрием, церием, ураном и торием, а кремний — фосфором.

Можно также предполагать существование широких смесей твердых растворов в окислах структурного типа флюорита (CaF_2) — ZrO_2, CeO_2, UO_2, ThO_2 и т. п. Имеются данные о нахождении циркония в церианите (CeO_2), торианите (ThO_2) и других соединениях. По-видимому, этими же причинами обусловлено присутствие радиоактивных элементов в бадделеите (ZrO_2).

В магнетитах, титаномагнетитах и ильменитах цирконий, вероятно, замещает железо, в касситерите — олово.

Согласно Дегенхардту (Degenhardt, 1957), в эгирине — $NaFeSi_2O_6$ — связь электростатически ненасыщенных цепей $(Si_2O_6)^{2-}$ осуществляется посредством гетерополярных сил $NaFe^{3+}$. По-видимому, вместо $NaFe^{3+}$ в кристаллическую решетку иногда может входить Zr^{4+}, постоянно присутствующий в эгиринах в значительных количествах.

Однако А. А. Кухаренко (Кухаренко и др., 1960) считает, что такая схема изоморфного замещения маловероятна, так как в этом случае получались бы дефектные структуры. Поэтому для пироксенов и амфиболов он предлагает иную схему изоморфного вхождения в них циркония: $Ca^{2+}+Mg^{2+}+(Si^{4+}) \leftarrow Na+Zr^{4+}+(Al, Fe)^{3+}$. Эту схему он считает основной для указанных минералов. Кроме того, на основании корреляции содержания циркония и бериллия в пироксенах допускается следующий дополнительный вариант: $Mg^{2+}+(Si^{4+}) \leftarrow Zr^{4+}+(Be^{2+})$.

Изоморфизм циркония с ниобием и танталом с компенсацией валентностей за счет одновременного вхождения в кристаллическую решетку других катионов и анионов отмечается в колумбите, танталите, эвксените, пирохлоре и др. Однако и в этом случае отсутствуют однозначные примеры. Во многих соединениях ниобия и тантала присутствуют железо, титан, торий и другие элементы, изоморфизм с которыми циркония весьма вероятен. Известны случаи также замещения циркония ниобием, например в эльпидите, содержащем более 1% Nb_2O_5. Кроме того, существует смешанный цирконо-ниобиевый минерал — вёлерит, в котором содержание Nb_2O_5 достигает 15—23%.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Цирконий в магматическом процессе

Анализ фактического материала по распространению циркония в изверженных породах (табл. 143) показывает увеличение его содержания от ультраосновных и основных пород к кислым и резкое возрастание его количества в различных типах щелочных пород.

На закономерное обогащение цирконием более кислых разностей пород указывал П. П. Пятницкий (1939). Однако такая закономерность выступает довольно четко только при учете всех типов пород, а для каждой группы пород в отдельности не выдерживается.

Излившиеся породы по содержанию циркония близки к их глубинным аналогам.

В ультраосновных породах содержание циркония в несколько раз ниже кларкового для земной коры. Сведения по содержанию циркония в этих породах получены в основном за последние годы и их очень мало (табл. 144). Анализ данных этой таблицы показывает, что различные типы ультрабазитов характеризуются близкими содержаниями циркония (0,002—0,007). Несколько повышенные содержания этого элемента обнаружены в дуните — 0,011% ZrO_2, один анализ,

Таблица 143

Среднее содержание циркония в различных типах горных пород
(Degenhardt, 1957)

Изверженные породы	Zr, %	Излившиеся породы	Zr, %
Граниты	0,017	Липариты	0,015
Гранодиориты и диориты	0,014	Андезиты	0,012
Габбро, анортозиты	0,011	Базальты	0,011
Сиениты	0,031	Трахиты	0,050
Нефелиновые сиениты	0,068	Фонолиты	0,060
Щелочные габбро	0,020	Щелочные базальты	0,015
Пироксениты+перидотиты	0,0045		

Таблица 144

Содержание циркония в ультраосновных породах

Порода	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Дунит	Рай-Из, Урал	0,011	Данные С. Ф. Соболева, ИМГРЭ
Перидотит	» »	0,005—0,007	То же
»	Алдан	0,0027	Данные С.М. Кравченко, ИМГРЭ
»	Пиренеи	0,005	Degenhardt (1957)
Перидотит серпентинизированный	Рай-Из, Урал	0,015—0,02	Данные С. Ф. Соболева, ИМГРЭ
Горнблендит	Собский массив, Урал	0,006—0,007	То же
»	Ревдинский массив, Урал	0,002—0,02	» »
Гарцбургит	Собский массив, Урал	0,005	» »
Диаллагит	Качканар, Урал	0,02	» »
»	Хабарный »	0,04	» »
Пироксенит	Рай-Из »	0,007	» »
Пироксенит пегматоидный	Тагило-Баранчинский массив, Урал	0,04	» »
Пикрит	Меймеча, Таймыр	0,006—0,01	Данные К. А. Жук-Почекутова, ИМГРЭ
Пикритовый порфирит	» »	0,014—0,021	То же

диаллагите — до 0,04, серпентинизированном перидотите — до 0,02. В общем случае содержание циркония в ультраосновном комплексе пород повышается к пегматоидным и жильным разностям.

Те небольшие количества циркония, которые устанавливаются в ультраосновных породах, находятся обычно в рассеянном состоянии в пироксенах, амфиболах, слюдах, гранатах. В этих минералах содержания окиси циркония обычно колеблются в пределах тысячных долей процента (табл. 145), достигая в некоторых случаях сотых и даже десятых долей.

Цирконневая минерализация в ультраосновных породах практически отсутствует. Незначительные количества циркона в горнблендитах можно связывать с переотложением циркония, рассеянного в первичных минералах, при их замещении амфиболом, а также с привносом циркония более поздними поступлениями магматического материала.

Таблица 145

Содержание циркония в минералах из ультраосновных и щелочных ультраосновных пород

Минерал	Zr, %	Местонахождение	Исследователь
Пироксениты нормального ряда			
Пироксен (среднее)	0,051	Кольский п-ов	А. А. Кухаренко, Я. М. Кравцов (1960)
Бронзит	0,0—0,0029	Кольский п-ов, Монче-Тундра	Данные Н. Ф. Челищева, ИМГРЭ
Гиперстен	0,0069	То же	То же
Гранат	0,007	» »	» »
Пироксениты щелочных ультраосновных массивов			
Биотиты и флогопиты (среднее)	0,011	Кольский п-в	А. А. Кухаренко, Я. М. Кравцов (1960)
Биотит	0,0036—0,0073	» » Африканда	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
»	0,0014	Вторичный по эгирину из эгиринита, Кольский п-ов, Гремяха-Вырмес	То же
Слюда	0,018	Гули, Анабар	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
»	0,015	Одихинч »	То же
»	0,0153	Кугда »	» »
»	0,0087—0,010	Вуори-Ярви, Кольский п-ов	» »
»	0,0073—0,0080	Арбарастах, Алдан	» »
Пироксены (среднее)	0,060	Кольский п-ов	А. А. Кухаренко, Я. М. Кравцов (1960)
Пироксен	0,016—0,018	Гули, Анабар	То же
»	0,035	Арбарастах, Алдан	» »
»	0,01—0,018	Украина	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Диопсид	0,015—0,054	Кольский п-ов, Африканда	То же
»	0,04	Кольский п-ов, Вуори-Ярви	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
Эгирин	0,84	» » » »	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
»	1,02	» » Гремяха-Вырмес	То же
Амфибол	0,008	Арбарастрах, Алдан	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
Роговая обманка	0,116	Кольский п-ов	А. А. Кухаренко, Я. М. Кравцов (1960)
Щелочная роговая обманка	0,21—0,53	» » Африканда	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
То же	0,045	» » »	То же
Гранат	0,073	» » »	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ

Массивы ультраосновных щелочных пород, имеющие сложное строение, отличаются значительными концентрациями циркония. Так, по данным И. П. Тихоненкова, среднее содержание циркония в пироксенитах этих массивов составляет 0,02% (по семи анализам). А. А. Кухаренко (Кухаренко, Кравцов, 1960) на основании содержания циркония в породообразующих минералах ультраосновных щелочных

пород Кольского п-ва и средних количественно-минералогических составов пород дает для отдельных массивов колебание содержания циркония 0,027—0,041%. Среднее по трем наиболее изученным массивам (Вуори-Ярви, Ковдорский и Африканда) он выводит как 0,035%. По повышенному содержанию циркония (а также повышенному содержанию стронция) ультраосновные щелочные породы легко отличить от обычных ультрабазитов. Данное обстоятельство может иметь большое практическое значение при поисках редкометальных карбонатитов, генетически связанных с указанными массивами.

Основная масса циркония здесь рассеивается в пироксенах (диопсидах), содержащих до 0,054% ZrO_2, а в эгиринизированных разностях — 0,84% ZrO_2. Подсчеты А. А. Кухаренко для отдельных массивов показывают, что в пироксенах, слагающих эти массивы на 55—65%, сосредоточено 70—85% Zr. Кроме того, цирконий обнаружен в амфиболах, биотите, гранате, перовските и других минералах из ультраосновных щелочных пород (см. табл. 145). Следует отметить, что по сравнению с пироксенами и амфиболами слюды резко обеднены цирконием. Важно было проверить, как ведет себя цирконий при замещении пироксенов и амфиболов слюдами — процессе, имеющем исключительно широкое развитие в природе. Так, биотит из пироксенитов массива Африканда содержит примерно в два раза меньше циркония, чем пироксены и амфиболы из этих же пород (табл. 146).

Таблица 146

Содержание ZrO_2 в цветных минералах массива Африканда

Порода и геологическое положение	Минерал	ZrO_2, %
Мелкозернистый пироксенит, слагающий основную часть массива (наиболее ранняя порода)	Пироксен	0,021
Крупнозернистый пироксенит центральной части массива (более поздняя порода)	»	0,074
То же	Амфибол (обычная роговая обманка, замещающая пироксен)	0,073
» »	Биотит, развивающийся на месте амфибола	0,031
Нефелин-пироксеновая порода центральной части массива, наиболее поздняя	Эгирин-диопсид, образующийся при развитии щелочного метасоматического процесса на месте первичного пироксена	1,15

В массиве Гремяха-Вырмес в биотите, образовавшемся по эгирину, содержащему 1,4% ZrO_2, цирконий присутствует только в количестве 0,002% ZrO_2, т. е. практически весь цирконий при ослюденении эгирина переходит в раствор. Вытесненный таким образом цирконий отлагается здесь же в виде циркона. Данное обстоятельство имеет большое значение в геохимии циркония описываемых массивов.

Обращает на себя внимание развитие циркониевой минерализации параллельно с образованием в изверженных породах амфибола и биотита. В чисто пироксеновых разностях цирконий находится исключительно в рассеянном состоянии, в то время как при развитии амфибола и особенно биотита наблюдаются относительная концентрация его и образование циркониевых минералов. Можно предполагать, что цирконий в ходе магматического процесса претерпевает некоторую кон-

центрацию в связи с изменением состава и структуры цветных компонентов. Цирконий, концентрирующийся при этом в виде собственных минералов, не мигрирует на значительные расстояния, в большинстве случаев оставаясь в массе амфибола и слюды, образующихся по пироксену.

Таким образом, на ранних стадиях магматического процесса поведение циркония определяется двумя основными моментами:

1) первоначальное рассеяние в структурах пироксенов и реже амфиболов:

2) сегрегация в собственные минералы при биотитизации пироксенов.

Широко развитые постмагматические процессы флогопитизации и карбонатизации пироксенитов приводят к высвобождению значительных количеств циркония, концентрирующегося в поздних метасоматических породах (карбонатитах, апатит-форстерит-магнетитовых рудах и др.) уже в виде собственно циркониевых минералов: бадделеита, циркелита, циркона, малакона и др.

Данных о содержании циркония в основных породах мало. Дегенхардт дает для габбро и анортозитов среднее 0,11%. Полученные за последние годы сотрудниками ИМГРЭ содержания циркония для отдельных массивов основных пород Урала в несколько раз меньше среднего, приводимого Дегенхардтом, и составляют тысячные доли процента (табл. 147). При этом на Урале наблюдаются повышенные содержания циркония для жильных габброидов и пегматоидных разновидностей габбро (сотые доли процента).

Таблица 147

Содержание циркония в основных породах

Порода	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Габбро	Полярный и Северный Урал	0,003	Данные С. Ф. Соболева, ИМГРЭ
»	Тагило-Баранчинский массив, Урал	0,004	Данные Б. П. Золотарева, ИМГРЭ
»	Р. Бурга, Сангилен, Тува	0,020	Данные В. Н. Хрюкина, С. П. Гавриловой, ИМГРЭ
»	Р. Качик, то же	0,004	То же
»	Зобтен	0,0025	Degenhardt (1957)
»	Гарц	0,012	То же
Габбро-норит	Собский массив, Урал	0,005—0,006	Данные С. Ф. Соболева, ИМГРЭ
Габбро-амфиболит	Ревдинский массив, Урал	0,003	Данные С. Ф. Соболева, Б. П. Золотарева, ИМГРЭ
» »	Собский массив, Урал	0,007	Данные С. Ф. Соболева, ИМГРЭ
Габбро (жила в перидотите)	Рай-Из, Урал	0,009	То же
Габбро-пегматит	Тагило-Баранчинский массив, Урал	0,002	Данные С. Ф. Соболева, Б. П. Золотарева, ИМГРЭ
» »	Собский массив, Урал	0,02	Данные С. Ф. Соболева, ИМГРЭ
Диабаз	Из разных районов	0,007—0,017	Degenhardt (1957)
Базальт	» » »	0,007—0,019	То же
»	Меймеча, Таймыр	0,003	Данные К. А. Жук-Почекутова, ИМГРЭ

В основных породах нормального ряда циркон может считаться обычным минералом, хотя встречается в весьма ограниченных количествах. Как правило, в этих породах он ассоциирует с амфиболом и биотитом, чаще с последним. Рассеивается цирконий также, по-видимому, в основном в пироксенах, но данные по содержанию его в породообразующих минералах габброидов практически отсутствуют. Дегенхардт приводит содержание циркония для диаллага из габбро — 0,012% и для пироксена из базальта — 0,013%, что выше содержаний циркония в пироксенах из ультраосновных пород.

Щелочные габброидные и базальтоидные породы характеризуются более высокими содержаниями циркония (табл. 148) по сравнению с их нещелочными аналогами. Обычно средние содержания циркония в этих породах колеблются в пределах сотых долей процента.

Таблица 148

Содержание ZrO_2 в щелочных габброидных и базальтоидных породах

Порода	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Шонкинит	Инагли, Алдан	0,003—0,017	Данные А. Ф. Ефимова, С. М. Кравченко, ИМГРЭ
Авгитит	Меймеча	0,012—0,045	Данные В. С. Гладких, К. А. Жук-Почекутова, ИМГРЭ
Лимбургит	»	0,010—0,038	То же
Трахибазальт	»	0,023	» »
Нефелинит	»	0,0034—0,064	» »
Нефелинит (мелилитовый)	»	0,005—0,09	» »
Мелилитит	»	0,0044—0,016	» »

Циркониевые минералы в этих породах практически отсутствуют, и цирконий в них рассеивается главным образом в темноцветных минералах (табл. 149). Как показывают данные таблицы, основная масса

Таблица 149

Распределение циркония в минералах трахидолеритового базальта

(Degenhardt, 1957)

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание Zr в минерале, %	Содержание Zr в породе за счет каждого минерала	Относительное содержание Zr в породе, %
Полевой шпат	44	0,003	0,0013	12,8
Пироксен	35	0,012	0,0042	41,6
Оливин (+ серпентин)	10	0,004	0,0004	4,0
Стекло, цеолиты, биотит, апатит . .	1	—	—	
Титаномагнетит	10	0,042	0,0042	41,6
Сумма	100	—	0,0101	100
Количество Zr в остальных минералах	—	—	0,0005	—
Суммарное содержание в породе . .	—	—	0,0106	—

циркония в изученном трахидолеритовом базальте сосредоточена в пироксене, оливине и титаномагнетите (83,2%).

Гранитоиды по сравнению с ультраосновными и основными породами более богаты цирконием. Прямых определений его в гранитоидах сравнительно мало (табл. 150). Эти данные показывают, что содержание циркония в них сильно варьирует, но обычно составляет сотые доли процента. Характерно увеличение количества циркония в гибридных и альбитизированных разностях гранитоидов. Высокое содержание этого элемента свойственно также щелочным разностям гранитоидов, в которых содержание циркония обычно составляет десятые доли процента, изредка — несколько процентов.

Большинство данных по распределению циркония в гранитах основывается на отношении Zr/Hf в акцессорном цирконе. Хотя рассеянная форма нахождения циркония в гранитоидах менее характерна и содержание его в акцессорном цирконе близко к его содержанию в породе, все же оно не отражает истинную величину. Кроме того, в гранитоидах обычно встречается несколько разновидностей циркона (Ляхович, Шевалеевский, 1962) с разными величинами Zr/Hf отношения.

На основании определений содержания циркония и Zr/Hf отношения в цирконе, проведенных многочисленными исследователями (Костерин и др., 1960; Шевалеевский и др., 1960; Ляхович, Шевалеевский, 1962; Липова и др., 1957; Павленко и др., 1957; Тугаринов и др., 1956 и др.), устанавливаются определенные закономерности в поведении циркония в гранитоидах. Выявляются независимость величины Zr/Hf отношения от возраста гранитоидов и сравнительно узкие пределы ее колебания в различных типах гранитов.

В ряду генетически связанных серий гранитоидов наблюдается понижение величины отношения циркония к гафнию в породах из наиболее поздних фаз формирования, а также в их различных жильных и метасоматически измененных разновидностях. Таким образом, в ходе магматической эволюции гранитной магмы происходит относительное обогащение остаточных расплавов гафнием.

На распределение циркония при формировании гранитоидов определенное влияние оказывают процессы ассимиляции (Ляхович, Шевалеевский, 1962), в результате которых образующиеся более основные, гибридные разности гранитоидов характеризуются повышенными значениями Zr/Hf отношения.

Для гранитоидов также можно предполагать образование на ранних этапах пироксенов, в которых цирконий по аналогии с ультраосновными и основными породами может находиться в рассеянном состоянии. Однако в них эволюция темноцветных минералов (развитие реакционного ряда пироксен — биотит) проходит значительно дальше. В подавляющем большинстве случаев цветной компонент представлен слюдами. Именно в них сосредоточена основная масса циркона в гранитоидах, который также может являться продуктом переотложения рассеянного циркония на поздних стадиях эволюции магматического процесса (табл. 151).

Поэтому лишь в лейкократовых и нормальных биотитовых гранитоидах содержания циркония в акцессорном цирконе и в породе в целом должны представлять близкие величины. В распределении циркония в остальных типах гранитоидов повышается роль породообразующих, особенно цветных минералов. Вместе с тем неясна в этом отношении роль лейкократовых минералов гранитоидов, в которых, как показывают подсчеты (табл. 152), может сосредоточиваться значительная часть циркония.

Таблица 150

Содержание циркония в гранитоидах

Порода	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Гибридный кварцевый диорит	Урал, Тургоякский массив	0,015	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Диорит	Юго-Восточная Тува, пер. Шурмак	0,008	Данные В. Г. Хрюкина, С. П. Гавриловой, ИМГРЭ
»	То же	0,009	То же
Кварцевый диорит-порфирит	Урал, Тургоякский массив	0,015	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Кварцевый диорит	Урал, Кысыкульский массив	0,015	То же
» »	То же	0,015	» »
» »	Хабаровский край	0,065	Данные В. В. Ляховича, ИМГРЭ
» »	Юго-Восточная Тува	0,007	Данные В. Г. Хрюкина, С. П. Гавриловой, ИМГРЭ
Гранодиорит	Восточный Саян	0,060	Данные В. В. Ляховича, ИМГРЭ
»	Урал, Тургоякский массив	0,025	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
»	Армения, Чочконский массив	0,007	То же
»	Южная Лапландия	0,01	Сахама (1952)
Гнейсогранодиорит	» »	0,01	То же
»	» »	0,03	» »
Кварцевый сиенит	» »	0,01	» »
Сиенит	» »	0,02	» »
»	США	0,022—0,030	П. П. Пятницкий (1939)
Пуласкит	»	0,015—0,074	То же
Нордмаркит	»	0,081—0,096	» »
Кварцевый монцонит	»	0,007—0,030	» »
Монцонит	Юго-Восточная Тува, Качикский массив	0,002	Данные В. Г. Хрюкина, С. П. Гавриловой, ИМГРЭ
»	То же	0,004	То же
»	» »	0,008	» »
Роговообманковый сиенит	Юго-Восточная Тува, массив Учуглык	0,011	» »
Дацитовый порфирит	Южный Урал, Кысыкульский массив	0,015	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Гранит	Юго-Восточная Тува, Сангилен	0,004	Данные В. Г. Хрюкина, С. П. Гавриловой, ИМГРЭ
Биотитовый гранит	То же, Бурга	0,008	То же
Ортитсодержащий гранит	» » массив Учуглык	0,006	» »
Микроклиновый гранит	» » пер. Шурмак	0,006	» »
Порфировидный гранит	» » массив Учуглык	0,011	» »
» »	» » » »	0,013	» »
» »	» » » »	0,005	» »
» »	» » » »	0,007	» »
» »	» » » »	0,012	» »
» »	» » » »	0,026	» »
Гранит	Тува	0,04	Данные В. В. Ляховича, ИМГРЭ
»	» массив Учуглык	0,03	То же
»	»	0,01	» »
	»	0,03	» »

Таблица 150 (продолжение)

Порода	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Гранит	Тува, массив Учуглык	0,03	Данные В. В. Ляховича, ИМГРЭ
»	То же	0,07	То же
»	» »	0,068	» »
»	Дальний Восток	0,051	» »
»	Восточный Саян	0,075	» »
»	Украина	0,12	» »
»	Финляндия	0,037—0,059	П. П. Пятницкий [1939)
Рапакиви	»	0,007—0,081	То же
Гранит	США	0,007—0,150	» »
»	Япония	0,015—0,067	» »
»	Южная Лапландия	0,07	Сахама (1952)
»	» »	0,02	То же
»	» »	0,02	» »
»	» »	0,02	» »
Гнейсовидный гранит	» »	0,02	» »
Гранит	» »	0,03	» »
Гнейсогранит	» »	0,1	» »
»	» »	0,05	» »
»	» »	0,03	» »
Гнейс	» »	0,03	» »
Гранит	Финляндия	0,038	Hevesy, Würstlink (1934)
Плагиогранит	Урал, Кысыкульский массив	0,015	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Плагиогранит-порфир	То же	0,015	То же
Гранит-порфир	Южный Урал	0,02	» »
Щелочной гранит	Норвегия	0,030—0,31	П. П. Пятницкий (1939)
» »	Мадагаскар	0,370—2,74	То же
Щелочной эгириновый гранит	Кольский п-ов, гора Макзабак	0,026	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Жильный гранит	Юго-Восточная Тува, массив Учуглык	0,003	Данные В. Г. Хрюкина, С. П. Гавриловой, ИМГРЭ
Аплит	То же	0,004	То же
»	» »	0,006	» »
»	Южный Урал	Сл.	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
»	Тува	0,05	Данные В. В. Ляховича, ИМГРЭ
»	»	0,02	То же
»	»	0,01	» »
»	»	0,02	» »
»	»	0,02	» »
»	»	0,02	» »
Альбитофир	Урал, Кысыкульский массив	0,03	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Кварцевый альбитофир	Южный Урал	0,015	То же
Лампрофир-спессартит	» »	0,015	» »
Грейзенизированный гранит	Юго-Восточная Тува, Бурга	0,007	Данные В. Г. Хрюкина, С. П. Гавриловой, ИМГРЭ
Кварц-мусковитовый грейзен	То же, массив Учуглык	0,015	То же
Альбитовая порода	Южная Лапландия	0,01	Сахама (1952)
» »	» »	0,03	То же

Таблица 150 (окончание)

Порода	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Лейкократовый гранит	Зерендинский массив	0,03	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ
Альбитизированный гранит	То же	0,23	То же
То же	» »	0,22	» »
Кварц-полевошпатовая жила	» »	0,63	» »
То же	» »	0,11	» »
Биотитовый гранит	Юго-Восточная Тува, Эрзинский массив	0,01	» »
Альбит-рибекитовый гранит	То же	0,23	» »
Альбит-биотитовый гранит	Нигерия, массив Рейфилд Гона, Джос	0,04	Jacobson a. oth. (1958)
Биотитовый гранит	То же, массив Лируэй	0,04	То же
Альбит-рибекитовый гранит	» » »	0,25	» »
Рибекит-эгириновый гранит	» » »	0,10	» »
То же	» » »	0,18	» »
Альбит-рибекитовый гранит	» » »	0,37	» »
Биотитовый гранит неальбитизированный	Восточный Казахстан	0,032	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ
То же	То же	0,051	То же
» »	» »	0,018	» »
Микроклиновый гранит, неальбитизированный	Юго-Восточная Тува, Эрзинский массив	0,016	» »

Таким образом, нет существенных отличий в поведении циркония в гранитоидах по сравнению с основными породами. Следует лишь подчеркнуть общее обогащение цирконием гранитоидных пород как более поздних, обогащенных щелочами и летучими разностей.

В щелочных и нефелиновых сиенитах отмечаются самые высокие для пород концентрации циркония. Причем излившиеся аналоги глубинных пород не отличаются от последних по его содержанию. Количество циркония в различных типах щелочных пород испытывает значительные колебания (табл. 153).

Нефелиновые сиениты калиевых провинций щелочных пород в целом характеризуются невысоким содержанием циркония, которое обычно ниже кларка его для земной коры. Повышенные содержания этого элемента установлены для агпаитовых нефелиновых сиенитов натриевых провинций щелочных пород. В некоторых массивах нефелиновых сиенитов (например Ловозеро) наблюдается особенно высокое содержание циркония (0,01—3,5%), причем среднее содержание его в массиве больше кларка для нефелиновых сиенитов в десятки раз. Цирконий здесь концентрируется в апикальных частях массива, куда поступает, очевидно, в виде летучих соединений фторидов и хлоридов из нижних частей массива (Власов и др., 1959).

Циркониево-гафниевое отношение в щелочных породах варьирует от 32 и до 95—150. По данным А. С. Павленко (Шевалеевский и др.,

Таблица 151

Содержание циркония в минералах гранитоидов

Минерал	Порода, местонахождение	Zr, %	Исследователь
Альбит	Гранит, Гарц	0,0023—0,0039	Degenhardt (1957)
»	Восточный Казахстан	0,005	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ
Мусковит	Крупнозернистый гранит, Арендаль	0,0052	Degenhardt (1957)
Колумбит	Гранит, Восточный Казахстан	0,012—0,04	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ
Эгирин	То же	0,041—0,18	То же
Роговая обманка	Роговообманковый гранит, Оденвальд	0,011	Degenhardt (1957)
Рибекит	Щелочной гранит, Юго-Восточная Тува, Эрзинский массив	0,13	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ
»	То же,	0,073	То же
Сфен	Щелочной гранит, Восточный Казахстан	0,20	Данные О. П. Елисеевой, ИГЭМ
»	Жильный гранит, Средняя Азия	0,015	И. Е. Сморчков (1939)
Монацит . . .	Гранит, Средняя Азия	0,08	
Астрофиллит .	Восточный Казахстан	0,41—0,80	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ
Иттриалит . .	Щелочной гранит, Якутия	0,15	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ

1960), в циркониевых минералах нефелиновых сиенитов отношение Zr/Hf возрастает в ряду пород: агпаитовые→нормальные→плюмазитовые. При этом цирконий относительно накапливается в минералах-концентраторах (собственных циркониевых), а гафний — в темноцветных породообразующих минералах. В этой же работе указывается, что в

Таблица 152

Баланс циркония в минералах гранита
(Degenhardt, 1957)

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание Zr в минерале, %	Содержание Zr в породе за счет каждого минерала	Относительное содержание Zr в породе
Кварц	30	0,0032	0,0010	12,8
Полевой шпат (олигоклаз 20%+ортоклаз 45%)	65	0,0035	0,0023	29,5
Биотит с включениями циркона . . .	5	0,0900	0,0045	57,7
Сумма	100		0,0078	100,0
Суммарное содержание Zr в породе	—	—	0,0150	—
Количество Zr в остальных минералах	—	—	0,0072	—

Таблица 153

Содержание циркония в щелочных породах

Порода	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Равномернозернистый, порфировидный и пойкилитовый нефелиновый сиенит (I фаза)	Кольский п-ов, Ловозерский массив	0,1—0,29	В. И. Герасимовский и др. (1958)
Луяврит, фойяит, уртит (II фаза)	То же	0,071—1,66	То же
Эвдиалитовый луяврит, порфировидный луяврит (III фаза)	» »	0,149—2,31	» »
Эвдиалитовый луяврит	» »	0,56—3,45	К.А.Власов и др. (1959)
Эвдиалитит	» »	6,26—8,68	То же
Порфировидный луяврит	» »	0,18	» »
» ювит	» »	0,23—2,28	» »
» фойяит	» »	0,12—0,72	» »
» уртит	» »	0,01—0,72	» »
Эгириновый луяврит	» »	0,13—1,05	» »
Роговообманковый луяврит	» »	0,06—0,62	» »
Нефелиновый пойкилитовый сиенит	» »	0,16—0,49	» »
Содалитовый сиенит	» »	0,37	» »
Миаскит	Южный Урал Вишневогорский массив	0,07	Данные Е. М. Еськовой, А. Г. Жабина, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
Биотитовый сиенит	То же	0,06	То же
Миаскит-аплит	» »	0,10	» »
Миаскит	Южный Урал, Ильменогорский массив	0,02	» »
Биотитовый сиенит	То же	0,029	» »
Миаскит	Южные Мугоджары, Барсуксайский массив	0,03—0,10	» »
Либенеритовый сиенит	То же	0,055	» »
Амфиболовый сиенит	Барсуксайский массив, Южные Мугоджары	0,05	Данные Е. М.Еськовой, А. Г. Жабина, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
Миаскит	Карасырский массив, Южные Мугоджары	0,026	То же
Нефелиновый сиенит	Центральный Алдан	0,017—0,034	Данные С. М. Кравченко, ИМГРЭ
То же	То же	0,0459	То же
» »	» »	0,0085	» »
Мусковитовый сиенит	» »	0,0187	» »
Рисчоррит	Хибинский массив, Кольский п-ов	0,24	Данные К. А. Жук-Почекутова, ИМГРЭ
Эпилейцитовый порфир	Алдан	0,0054	Данные С. М. Кравченко, ИМГРЭ
То же	То же	0,0068	То же
Анальцимовый порфир	» »	0,0102	» »
То же	» »	0,0149	» »
Псевдолейцитовый тингуаит	» »	0,0255	» »
Амфиболовый сиенит	Булан-Кульский массив, Кузнецкий Ала-Тау	0,021	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ

Таблица 153 (окончание)

Порода	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Содалитовый сиенит	Джуры-Сайский массив, Средняя Азия	0,053	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Тералито-сиенит	Массив горы Горячей, Енисейский кряж	0,05	То же
Гнейсовидный нефелиновый сиенит с цирконом	Булан-Кульский массив, Кузнецкий Ала-Тау	0,572	» »
Щелочной сиенит с цирконом	Тагашетский массив, Кузнецкий Ала-Тау	0,165	» »
Шорломитовый сиенит	Булан-Кульский массив, Кузнецкий Ала-Тау	0,048	» »
Эссексит	То же	0,04	» »
Арфведсонитовый нефелиновый сиенит	» »	0,05	» »
Содалитовый сиенит	Джуры-Сайский массив	0,038	» »
Либенеритизированный нефелиновый сиенит	То же	0,0285	» »
Канкринитовый сиенит	» »	Не обн.	» »
Шорломитовый сиенит	Татарский массив	0,057	» »
Астрофиллитовый нефелиновый сиенит	То же	0,02	» »
Аплитовидный нефелиновый сиенит	» »	0,0485	» »
Среднезернистый нефелиновый сиенит	» »	0,023	» »
Мелкозернистый нефелиновый сиенит	» »	0,076	» »

ряду щелочных пород отношение Zr/Hf не зависит от коэффициента агпаитности. Более поздние данные В. И. Герасимовского и др. (1962) по щелочным породам Ловозерского массива указывают на параллельное возрастание в массиве к концу магматического процесса величины отношения Zr/Hf и коэффициента агпаитности.

Поведение циркония в агпаитовых и плюмазитовых (миаскитовых) нефелиновых сиенитах различно. С агпаитовыми породами связано большинство минеральных видов циркония (эвдиалит, ловенит и др.) и в них наблюдаются его максимальные содержания.

Главный циркониевый минерал агпаитовых пород — эвдиалит — встречается во всех их разновидностях. Содержание его колеблется от 0,5 до 20%. Кроме того, цирконий рассеян во многих темноцветных и акцессорных минералах: пироксенах, амфиболах, сфене, астрофиллите, рамзаите и др. (табл. 154). Следует отметить более высокие содержания циркония в пироксене и амфиболе по сравнению с другими типами пород. Подсчеты, произведенные Дегенхардтом, показывают, что в нефелиновых сиенитах основное количество циркония концентрируется в темноцветных породообразующих минералах (табл. 155). Таким образом, в этих породах большое количество циркония также рассеивается на ранних этапах их кристаллизации в пироксенах и амфиболах.

Накапливающийся в остаточных продуктах кристаллизации цирконий образует различные сложные цирконо- (эвдиалит, ловенит и др.) и цирконотитаносиликаты.

Таблица 154

Содержание циркония в минералах щелочных пород

Минерал	Порода, местонахождение	Zr, %	Исследователь
Эгирин-авгит	Ийолит-уртиты, Кольский п-ов, Хибины	0,037	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
»	Нефелиновые сиениты, Тува	0,087—0,095	То же
Эгирин	Нефелиновые сиениты, Кольский п-ов, Хибины	0,11	» »
»	Нефелиновые сиениты, Кольский п-ов, Ловозеро	0,039—0,63	» »
Рибекит	Щелочные сиениты, Восточный Саян	0,058	» »
Арфведсонит	Нефелиновые сиениты, Енисейский кряж, Кия	0,044	» »
»	Нефелиновые сиениты, Восточный Саян	0,13	» »
»	Нефелиновые сиениты, Кольский п-ов, Хибины	0,015—0,036	» »
Биотит	Миаскиты, Южный Урал, Вишневые горы	Не обн.	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Сфен	Нефелиновые сиениты, Кольский п-ов, Хибины	До 0,19	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
»	Апатитовая порода, Кольский п-ов, Хибины	0,12—0,14	То же
»	Нефелиновые сиениты, Южный Урал, Вишневые горы	0,11	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Астрофиллит	Нефелиновые сиениты, Тува, Коргередаба	0,66	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
»	Нефелиновые сиениты, Кольский п-ов, Хибины	0,76	Е. Е. Костылева (1937)
Лампрофиллит	Нефелиновые сиениты, Кольский п-ов, Ловозеро	0,036—2,19	К. А. Власов и др. (1959); данные И. П. Тихоненкова, Л. С. Бородина, ИМГРЭ
Ломоносовит—мурманит	То же	0,87	К. А. Власов и др. (1959)

Таблица 155

Распределение циркония в минералах нефелинового сиенита

(Degenhardt, 1957)

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание Zr в минерале, %	Содержание Zr в породе за счет каждого минерала, %	Относительное содержание Zr в породе, %
Ортоклаз-пертит	67	0,0024	0,0016	3,7
Нефелин	24	0,0038	0,0009	2,1
Эгирин-авгит	7	0,5750	0,0403	94,2
Сфен, циркон и другие акцессорные	2	Не опр.	—	—
Сумма	100,0	—	0,0428	100,0
Суммарное содержание в породе	—	—	0,06	—
Количество в остальных минералах	—	—	0,0172	28,7

Причины образования в нефелиновых (агпаитовых) сиенитах сложных силикатов циркония вместо обычного для других типов пород циркона окончательно не выяснены. Предполагалось, что определяющим условием образования цирконосиликатов является значительное преобладание щелочей над алюминием (коэффициент агпаитности больше единицы). Однако эти условия не во всех случаях выдерживаются. В частности, в цирконовых мариуполитах Мариупольского массива коэффициент агпаитности равен 1,27. Поэтому Е. Е. Костылева (1940) считает, что для образования эвдиалита и других цирконосиликатов только высокого содержания щелочей в магме недостаточно, и предлагает учитывать роль летучих, способствующих значительной полимеризации силикатных молекул. В. И. Герасимовский (1941) полагает, что следует учитывать соотношения всех основных компонентов расплава и вводить коэффициент $\frac{R_2O+RO}{R_2O_3+RO_2}$, который должен определять условия кристаллизации минералов, в данном случае минералов циркония. Для Хибинского и Ловозерского массивов этот коэффициент колеблется от 0,23 до 0,27, поэтому в них присутствуют сложные силикаты циркония; для Мариупольского он составляет 0,17—0,22 и здесь развит только циркон, наконец, в циркононосных породах Вишневогорского массива он равен 0,20. При переходных значениях коэффициента (0,23 для хибинского фойяита), по мнению В. И. Герасимовского, создаются условия для одновременного образования циркона и эвдиалита или других цирконосиликатов. Однако нам кажется, что образование в одном процессе (в одних и тех же условиях) циркона и эвдиалита маловероятно. Их совместное нахождение возможно лишь при совмещении различных процессов. Так, при наложении метасоматических процессов в нефелиновых сиенитах и их пегматитах одновременно присутствуют циркон и эвдиалит (Хибины, Ловозеро), циркон и катаплеит (Гренландия, Хибины), циркон, эвдиалит и велерит (Тува; И. П. Тихоненков, М. Е. Казакова, 1962).

В неизмененных агпаитовых нефелиновых сиенитах слюда практически отсутствует. Слюды в породах данного типа появляются лишь при развитии в них калиевого (ортоклазизация) или натриевого (альбитизация) метасоматоза. В первом случае вместе со слюдой выделяются мелкие округлые выделения позднего эвдиалита; во втором, как правило, наблюдается образование циркона.

Концентрация циркония к концу процесса кристаллизации щелочной магмы указывает на возможность появления дифференциатов щелочных пород, еще более обогащенных цирконием. Как известно, такие дифференциаты действительно образуются, даже на довольно ранних стадиях эволюции магмы (какортокиты, эвдиалититы, пегматиты), обогащенные главным образом эвдиалитом. Другие силикаты циркония, встречающиеся в этих породах, являются в большинстве случаев продуктами метасоматического изменения эвдиалита (катаплеит, ловозерит, эльпидит и др.).

Особенности химизма миаскитовых нефелиновых сиенитов обусловливают отличие путей миграции в них циркония и характера минерализации. Единственным широко распространенным цирконием минералом в них является циркон. В силу чрезвычайно неоднородного распределения последнего содержание циркония в породах также весьма непостоянно. Особенно обогащены цирконом гнейсовидные разности пород миаскитового ряда, в них же отмечаются и наиболее значительные содержания циркония. В среднем же содержание циркония довольно однообразно для слюдяных и амфиболовых или пироксеновых

разностей этих пород. Если учесть, однако, что в пироксеновых и амфиболовых разностях количество циркона весьма незначительно, то для объяснения одинакового содержания циркония во всех разностях пород данного ряда необходимо предположить нахождение некоторой его части в рассеянном состоянии. Действительно, анализы показывают повышенное содержание циркония (до 1—1,5% ZrO_2) в щелочных пироксенах и амфиболах (см. табл. 142).

Явления биотитизации ранних цветных минералов щелочных пород протекают особенно интенсивно при альбитизации, когда освобождаются значительные массы калия из замещаемого альбитом микроклина. Здесь же отмечается и наиболее обильное выделение циркона. По-видимому, и в этом случае с биотитизацией связано переотложение циркония, входившего первоначально в структуры цветных минералов. Аналогичные явления наблюдаются в биотитовых и пироксеновых щелочных сиенитах, сопровождающих обычно массивы миаскитовых пород.

Для миаскитовых нефелиновых сиенитов на примере слюдяных разновидностей миаскитов Вишневых гор Е. М. Еськовой было изучено распределение циркония по отдельным минералам (Еськова и др., 1959). Оказалось, что в миаскитах Вишневых гор рассеянного циркония очень мало и около 99,6% ZrO_2 находится в цирконе (табл. 156).

Таблица 156

Распределение ZrO_2 (%) в минералах миаскитов

Минерал	Содержание минерала в породе	Содержание ZrO_2 в минерале	Содержание ZrO_2 в породе за счет каждого минерала	Относительное содержание ZrO_2 в породе за счет каждого минерала
Циркон	0,10	67,71	0,06771	99,62
Пирохлор	0,04	0,46	0,00018	0,34
Сфен	0,06	0,15	0,00009	0,04
Сумма . .	—	—	—	100,0
Среднее содержание в породе: минералогические подсчеты .	—	—	0,068	—
химическое определение . .	—	—	0,07	—

Цирконий в пегматитовом процессе

В гранитных пегматитах по сравнению с материнскими гранитами резкого увеличения содержания циркония не отмечается (табл. 157). Однако в генетически связанном ряду нормальный биотитовый гранит — пегматит наблюдается некоторое увеличение содержания циркония.

Минералы начальных этапов кристаллизации пегматитов циркония не содержат. По-видимому, обогащение пегматитовых расплавов-растворов щелочами, и прежде всего натрием, способствует повышению миграционной способности циркония, и он концентрируется к концу пегматитового процесса. Массовое выпадение циркониевых и цирконийсодержащих минералов приурочено к стадии замещения пегматитов (альбитизации). Циркониевые минералы, представленные цирконом или его разновидностями — циртолитом, малаконом и др., приурочиваются к центральным частям пегматитовых тел, располагаясь среди

Таблица 157

Содержание циркония в различных типах гранитных пегматитов и вмещающих их гранитах

Порода и пегматит	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Гранит	Юго-Восточная Тува, массив Учуглык	0,006—0,026	Данные В. Г. Хрюкина и С. П. Гавриловой, ИМГРЭ
Кварц-полевошпатовый пегматит	То же	0,003	То же
Амазонитовый пегматит	» »	0,007	» »
Гранит	Юго-Восточная Тува, Бурга	0,008	» »
Сподуменовый пегматит	Сибирь	0,003	» »
То же	То же	0,003	» »
» »	» »	0,003	» »
» »	» »	0,005	» »
» »	» »	0,003	» »
» »	» »	0,003	» »
Гранит	Тува	0,01—0,068	Данные В. В. Ляховича, ИМГРЭ
Пегматит	То же	0,05	То же
»	» »	0,02	» »
»	» »	0,01	» »
»	» »	0,03	» »

альбита или слюды. Вместе с цирконом обычно присутствуют гранат, апатит, ксенотим, уранинит, редко ортит. Все эти минералы образуют тесные срастания и, по-видимому, выделялись одновременно в процессе альбитизации гранитных пегматитов. Зоны альбитизации, пересекающие боковые (кварц-полевошпатовые) зоны, также нередко несут циркониевую минерализацию. Как правило, все циркониевые минералы гранитных пегматитов резко обогащены гафнием, содержание которого в них достигает 31% (Knorring, Hornung, 1961).

Среди щелочных пегматитов можно выделить три группы по поведению в них циркония: пегматиты агпаитовых нефелиновых сиенитов, пегматиты миаскитовых нефелиновых сиенитов и пегматиты щелочных сиенитов.

Общая закономерность накопления циркония к концу процесса пегматитообразования, установленная для гранитных пегматитов, здесь сохраняется, однако в некоторых случаях для щелочных пегматитов она выражена более резко. Среди пегматитов щелочных пород наиболее сложное строение имеют пегматиты агпаитовых нефелиновых сиенитов и именно с ними связано большинство из известных циркониевых минералов (эвдиалит, катаплеит, эльпидит, розенбушит, ловенит и др.). В виде изоморфной примеси цирконий присутствует в эгирине, арфведсоните, сфене, астрофиллите, лампрофиллите, ринколите, рамзаите и других минералах, образующихся на разных стадиях эволюции пегматитов (табл. 158).

На ранней стадии формирования пегматитов агпаитовых нефелиновых сиенитов, при образовании простых незональных жил, минералы, в которых содержится изоморфный цирконий, развиты незначительно и равномерно распределены по массе пегматита. Единственным циркониевым минералом, образующимся здесь, является эвдиалит, в котором и концентрируется основная масса циркония в пегматитах этой стадии.

При дальнейшем развитии пегматитового процесса, когда формируются зональные пегматиты и широкое развитие получает игольчатый

Таблица 158

Содержание циркония в минералах пегматитов

Минерал	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Гранитные пегматиты			
Мусковит	Керитен	0,0018	Degenhardt (1957)
Биотит	Шварцвальд и Арендаль	0,0033—0,0056	То же
Турмалин	Урал, Алабашка	0,001	» »
Аквамарин	Фризиа	0,0002	» »
Берилл	Биервальд	0,0018	» »
Гранат	Слюдянка	0,058	П. В. Калинин (1955)
Сфен	—	0,023	Данные В. А. Галюк
Ксенотим	Северная Карелия	0,17	Е. Е. Костылева, М. Е. Владимирова (1934)
Щелочные пегматиты			
Ильменит	Южный Урал, Ильмены	0,044—0,058	Degenhardt (1957)
Лопарит	Кольский п-ов, Хибины	0,22	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
Пирохлор	Южный Урал, Вишневые и Ильменские горы	0,27—2,1	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Гидропирохлор	Южный Урал, Вишневые горы	0,36—1,07	То же
Мариньякит	То же	1,55	» »
Эшинит	» »	0,22—0,30	Данные М. Г. Исакова
Виноградовит	Кольский п-ов, Ловозеро	0,12	Е. И. Семенов и др. (1956)
Рабдофанит	То же	0,31	Данные Е. И. Семенова ИМГРЭ
Чинглусуит	» »	2,04—2,48	То же
Белянкинит	» »	2,23—4,79	К. А. Власов и др. (1959)
Вудъяврит	Кольский п-ов, Хибины	0,036—0,26	И. Д. Борнеман-Старынкевич (1933)
Мурманит	То же, Ловозеро	1,02—1,52	Данные Л. С. Бородина, М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
Ринколит	» » Хибины	0,05—0,79	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ

эгирин, образуется основная масса разнообразных циркониевых и цирконийсодержащих минералов, которые приурочиваются к выделениям этого позднего эгирина.

При образовании пегматитов наиболее сложного строения в их зальбандах обособляются почти мономинеральные нефелиновые зоны, более бедные редкометальными минералами, а в центральной (эгириновой) зоне появляются участки, сложенные натролитом и реже — альбитом, содержащие наибольшие количества циркониевых и цирконийсодержащих минералов.

Главный циркониевый минерал пегматитов агпаитовых пород — эвдиалит — является одним из ранних минералов. Катаплеит, эльпидит, розенбушит, вёлерит, ловенит встречаются реже. Все минералы, как уже сказано, локализуются в центральных частях пегматитовых тел, ассоциируясь с наиболее поздними минеральными комплексами.

Большинство циркониевых минералов образуется в основном путем замещения эвдиалита на конечных стадиях развития пегматитов. На этих же поздних этапах пегматитообразования, кроме циркониевых минералов, наблюдается выделение других минералов (мурманит, ринколит, рамзаит, эгирин, астрофиллит и др.), которые в большей

степени обогащаются цирконием и гафнием, чем минералы ранних стадий. Химический анализ минералов из одного и того же пегматита Хибинского массива показал для арфведсонита боковой зоны 0,05% ZrO_2, для эгирина центральной зоны 0,157%.

В пегматитах миаскитовых нефелиновых сиенитов циркониевые минералы представлены только цирконом. Кроме того, цирконий изоморфно входит в темноцветные породообразующие минералы — сфен, ильменит и др. (см. табл. 158). Циркон в этих пегматитах приурочен главным образом к их центральным частям. Особенно значительные количества его отмечаются в участках альбитизации.

Наиболее широко циркон распространен в слюдяных разностях миаскитовых пегматитов и часто ассоциирует с биотитом и пирохлором. Достигается ли концентрация циркония на поздней стадии развития пегматитов в результате кристаллизационной дифференциации расплава или она является следствием сегрегации первоначально рассеянного циркония в процессе альбитизации и биотитизации ранних минералов, в настоящее время сказать трудно. По-видимому, оба отмеченных явления в этом типе пегматитов имеют место.

Обычно содержание циркония в миаскитовых пегматитах близко к содержанию в материнских породах. Так, согласно данным Е. М. Еськовой, А. Г. Жабина и Г. Н. Мухитдинова, среднее содержание ZrO_2 в щелочных пегматитах Вишневых гор колеблется от 0,036 до 0,069%, в то время как содержание в миаскитах равно 0,07%. Повышенные, а в некоторых случаях и промышленные содержания его (десятые доли процента и целые проценты) в миаскитовых пегматитах наблюдаются только при наложении на них постмагматических процессов альбитизации.

Содержание гафния в цирконе миаскитовых пегматитов обычно выше, чем в цирконовых минералах агпаитовых пород, и колеблется в пределах 1—2%.

Поведение циркония в процессе образования пегматитов щелочных сиенитов мало отличается от описанного выше для миаскитовых пегматитов. Здесь также единственным цирконовым минералом является циркон, который представлен различными разновидностями (циртолит и др.). В то же время пегматиты данного типа в ряде случаев обогащены цирконием и гафнием в значительно большей степени, чем другие типы щелочных пегматитов.

Цирконий в метасоматическом процессе

В настоящее время известны метасоматические процессы, в которых цирконий и гафний играют существенную роль и в некоторых случаях дают высокие концентрации вплоть до образования промышленных месторождений (Тихоненков, 1959). Наиболее важными среди них, с точки зрения цирконовой минерализации, следует считать послемагматические процессы, проявляющиеся в связи с массивами нефелиновых и щелочных сиенитов, а также гранитоидами.

Аналитических материалов по содержанию циркония в метасоматитах еще очень мало. Это объясняется тем, что для некоторых групп пород (ультраосновные, основные, ультраосновные щелочные, нефелиновые и щелочные сиениты) еще недостаточно изучены сами метасоматические процессы. Поэтому в настоящее время поведение циркония в этих процессах может быть рассмотрено только весьма схематично.

Имеющиеся данные по содержанию циркония в метасоматитах свидетельствуют о том, что поведение его в ранних высокотемпературных метасоматитах (фенитах), образующихся на магматической стадии

формирования массивов, и в относительно более низкотемпературных метасоматических образованиях, возникающих при воздействии послемагматических растворов, существенно различно.

Цирконий в процессе фенитизации

Весьма важно отметить наличие в связи с массивами нефелиновых сиенитов и ультраосновных щелочных пород выноса циркония во вмещающие толщи.

В контактовых зонах щелочных массивов в процессе взаимодействия щелочной магмы и вмещающих толщ (гнейсов, амфиболитов, основных эффузивов и др.) за счет последних образуются фениты, по составу отвечающие щелочным ультрабазитам, щелочным габброидам и нефелинсодержащим сиенитам, а в эндоконтактовых зонах некоторых массивов появляются фации такситовых пегматоидных и мезократовых массивных нефелиновых сиенитов. Фениты и эндоконтактовые породы иногда значительно обогащены эвдиалитом (Тихоненков, Тихоненкова, 1960). Содержание эвдиалита сильно варьирует и может достигать 15% и более. Кроме того, такие минералы этих пород, как арфведсонит, сфен, лампрофиллит, эгирин, рамзаит, всегда содержат то или иное количество рассеянного циркония (табл. 159).

Таблица 159

Содержание циркония в минералах фенитов

Минерал	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Эвдиалит	Кольский п-ов, Ловозерский массив	14,30	Р. П. Тихоненкова, И. П. Тихоненков (1962)
Лампрофиллит . .	То же	0,03	То же
Пектолит	» »	0,018	» »
Ринколит	» »	Сл.	» »
Амфибол	» »	0,18	» »
Эгирин	Восточный Саян, массив Чавач	0,53	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Эгирин-авгит . . .	Южный Урал, Вишневые горы	0,073—0,12	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Сфен	То же	0,12	То же

Таблица 160

Содержание циркония в фенитах

Фениты	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Олигоклазовые (по гнейсам)	Ловозерский массив, Кольский п-ов	0,016	Р. П. Тихоненкова, И. П. Тихоненков (1962)
Эвдиалитово-микроклиновые (по гнейсам)	То же	0,78	То же
То же	» »	0,26	» »
» »	» »	0,53	» »
Арфведсонит-микроклиновые с нефелином (по пикрит-порфиритам)	» »	1,04	» »
То же	» »	0,099	» »
» »	» »	1,26	» »
» »	» »	0,087	» »
Эгирин-авгит-микроклиновые (по парагнейсам)	Вишневые горы, Урал	0,05	Е. М. Еськова и др. (1959)

Содержание циркония в различных типах фенитов сильно колеблется (табл. 160). Наиболее высокие концентрации его отмечаются в меланократовых фациях фенитов, образующихся по основным эффузивам и амфиболовым гнейсам (Ловозерский массив). Среднее содержание циркония в фенитах Ловозерского массива (Тихоненкова, Тихоненков, 1962) гораздо выше его кларка для щелочных пород и обычно выше концентрации циркония в наиболее распространенных разностях нефелиновых сиенитов массива и вмещающих толщ. То же самое наблюдается для миаскитовых массивов Вишневых гор, где также характерен вынос циркония и других редких элементов из миаскитовых интрузивов в экзоконтактовые участки (по данным Е. М. Еськовой). Цирконий в этих фенитах сосредоточен в эгирин-авгите — 56% от общего содержания ZrO_2.

Таким образом, на магматической стадии формирования некоторых щелочных массивов цирконий выносится в эндоконтактовые зоны интрузий и во вмещающие толщи, где в процессе фенитизации образуется эвдиалит, а часть циркония рассеивается в структурах разнообразных минералов.

Для фенитов, образующихся по гнейсам или амфиболитам в контактах с ультраосновным щелочным комплексом, также указывается (Сергеев, 1959) привнос циркония, содержание которого достигает в них 0,03% (данные спектрального анализа). Причем основное количество циркония здесь концентрируется в пироксенах этих пород.

Цирконий в послемагматическом метасоматическом процессе

Данные по поведению циркония в метасоматических процессах в гранитоидах весьма малочисленны и разрозненны и относятся главным образом к послемагматическому процессу альбитизации.

В гранитоидах, измененных постмагматическими растворами (альбитизированных), как правило, увеличивается общее содержание циркония, который в главной своей массе сосредоточен в различных разновидностях циркона. Цирконием-гафниевое отношение в этом цирконе по сравнению с магматическим цирконом резко понижается за счет более высокого содержания гафния. Прямых определений циркония в альбитизированных гранитоидах мало. Среднее содержание его в этих гранитах (Беус и др., 1963) варьирует от 0,012 до 0,76%. Самые высокие содержания циркония отмечаются в наиболее щелочных разностях альбитизированных гранитов.

В массивах щелочных и нефелиновых сиенитов постмагматические процессы играют главную роль в распределении и концентрации циркония. Под воздействием постмагматических растворов первичные нефелиновые сиениты канкринитизируются, микроклинизируются, альбитизируются, в результате чего на их месте образуются новые типы пород состава щелочных сиенитов с другой циркониевой минерализацией.

В связи с этим процессом, выделенным И. П. Тихоненковым (1961) под названием процесса послемагматической сиенитизации, в массивах агпаитовых нефелиновых сиенитов образуются циркониевые минералы — циркон, власовит, вёлерит, эльпидит, катаплеит, розенбушит, а в миаскитовых нефелиновых и щелочных сиенитах — циркон, малакон и циртолит.

При слабом развитии процесса послемагматической сиенитизации, когда изменению подвергаются только приконтактовые части массивов и вмещающих толщ, существенных изменений в составе первичных пород в отношении содержания циркония не наблюдается.

В случае интенсивной инфильтрации послемагматических растворов образуются мощные линейные зоны, линзовидные, штокообразные и жильные тела метасоматитов часто с зональным расположением различных их разновидностей. Эти тела слагаются карбонатизированными, канкринитизированными, биотитизированными первичными породами,

Таблица 161

Содержание ZrO_2 в метасоматитах

Метасоматиты	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Олигоклазит (по гнейсам)	Кольский п-ов, Ловозеро	0,12	Р. П. Тихоненкова, И. П. Тихоненков (1962)
То же	То же	0,90	То же
Микроклинит (по гнейсу)	» »	1,40	» »
То же	» »	1,11	» »
Микроклинит (по нефелиновому сиениту)	» »	3,38	» »
То же	» »	2,78	» »
» »	» »	0,98	» »
Микроклинит (по гнейсу)	» »	0,34	» »
» (по хибиниту)	Кольский п-ов, Хибины	0,0048	Данные К. А. Жук-Почекутова, ИМГРЭ
» (по граниту)	Восточный Саян, Чавач	0,017	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Микроклинит альбитизированный	Кольский п-ов, Ловозеро	0,08	Р. П. Тихоненкова, И. П. Тихоненков (1962)
То же	То же	0,06	То же
» »	» »	0,02	» »
Альбитизированный фенит	» »	0,51	» »
То же	» »	0,18	» »
» »	» »	0,31	» »
Альбитизированный нефелиновый сиенит	Восточный Саян, Чавач	0,095	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Альбитит (по рисчорриту)	Кольский п-ов, Хибины	0,87	Данные К. А. Жук-Почекутова, ИМГРЭ
Альбитит (по пегматиту фойяитов)	» » »	0,30	То же
Альбитизированный сиенит	Тиман	0,68	Данные Т. А. Ивановой, ИМГРЭ
Альбитит	»	0,125	То же
» (по граниту)	Алдан	0,0782	Данные С. М. Кравченко, ИМГРЭ
» » »	»	0,0442	То же
Альбитит с кварцем	Кольский п-ов, Ловозеро	0,41	Р. П. Тихоненкова и И. П. Тихоненков (1962)
Альбитит (по нефелиновому и щелочному сиенитам)	Южные Мугоджары, Карасыр	0,055	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Альбитит (по нефелиновому сиениту)	Джурысайский массив	0,02	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
То же	То же	0,27	То же
Альбитит (по фенитам, миаскитам и щелочным пегматитам)	Южный Урал, Вишневые горы	0,11—0,60	Данные Е. М. Еськовой, А. Г. Жабина, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ
Биотит-кальцитовая порода (по миаскитам и фенитам)	То же	0,0—0,07	То же

олигоклазитами, микроклинитами, мариуполитами и альбититами. Максимальное содержание циркония наблюдается в мариуполитах, микроклинитах и альбититах (табл. 161), где он в главной своей массе концентрируется в виде циркона, а также эльпидита, власовита, катаплеита (табл. 162). Кроме того, цирконий в виде изоморфной примеси обнаруживается в арфведсоните, эгирине и сфене.

Таблица 162

Содержание ZrO_2 в минералах метасоматитов

Минерал	Порода	Местонахождение	ZrO_2, %	Исследователь
Эгирин	Микроклинит	Кольский п-ов, Ловозеро	0,86	Р. П. Тихоненкова, И. П. Тихоненков (1962)
Биотит	То же	То же	Нет	То же
Эльпидит	» »	» »	20,25	» »
Эгирин призматический	Альбитит	» »	0,50	» »
Эгирин	»	Восточный Саян, Чавач	0,22	И. П. Тихоненков, М. Е. Казакова (1962)
Циркон	»	Кольский п-ов, Ловозеро	64,55	Р. П. Тихоненкова, И. П. Тихоненков (1962)
»	»	То же	66,66	То же
Пирохлор	»	» »	0,15	» »
Рамзаит поздний волокнистый	»	» »	Сл.	» »
Власовит	»	» »	26,40	» »
Пирохлор	»	Южный Урал, Вишневые горы	0,11—0,27	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
»	Карбонатит	Алдан	1,09—4,12	Данные С. П. Стоялова; Hevesy, Jantzen (1923, 1925)

Из собственно цирконневых минералов наиболее широко распространен циркон, образующий значительные концентрации в мариуполитах, микроклинитах и особенно на контакте последних с альбититами. Распределен он весьма неравномерно, содержание его может варьировать от 0,1 до 30—60%. В некоторых разностях поздних альбититов — радиально-лучистого строения, иногда кварцсодержащих, отмечается значительное обогащение цирконом.

В большинстве случаев среднее содержание циркония в метасоматитах, образующихся в процессе сиенитизации, гораздо выше его среднего содержания для нефелиновых сиенитов.

Судя по последовательности выделения минералов, основная масса цирконневых минералов образуется на ранних этапах процесса (микроклинизация). По мере развития этого процесса выделившиеся цирконневые минералы начинают корродироваться, замещаться альбитом или кварцем (в участках окварцевания). Вследствие этого в зонах главной миграции растворов, при достаточно сильном развитии процесса, цирконневые минералы могут отсутствовать.

В альбитизированных участках нефелиновых сиенитов, помимо собственно цирконневых минералов, цирконий в форме изоморфной примеси присутствует в астрофиллите, рамзаите, сфене и др., обычно образующихся при замещении первичных минералов пород — амфибола, пироксена, ильменита, энигматита. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при массовом развитии цирконийсодержащих мине-

ралов (например, астрофиллита в астрофиллит-альбитовых породах) циркониевые минералы отсутствуют.

В значительном количестве циркон образуется в участках развития шахматного и призматически-зернистого альбита, где широко представлены разнообразные процессы замещения первичных минералов альбитом, слюдой и поздним игольчатым эгирином. Такой циркониевый минерал нефелиновых сиенитов, как эвдиалит, также замещается альбитом. В связи с этим и здесь можно предположить выщелачивание циркония из различных минералов первичных пород и его переотложение в виде циркона.

В массивах ультраосновных щелочных пород наибольшие концентрации циркония также приурочены к карбонатитам и ассоциирующим с ними кальцит-магнетитовым, апатит-форстерит-магнетитовым и другим метасоматическим породам (Кухаренко и др., 1960), в которых появляются собственно циркониевые минералы: циркон, циркелит, бадделеит. При этом цирконий преимущественно концентрируется в наиболее ранних членах постмагматических образований — апатит-форстерит-магнетитовых породах, а также в некоторых разностях карбонатитов.

Как показывают подсчеты Кухаренко (1960), что даже в наиболее богатом циркониевыми минералами массиве (Ковдор) количество циркония, высвобождаемого в процессе флогопитизации и карбонатизации пироксенитов, намного превышает все его количество, сосредоточенное в метасоматитах.

Процессы метасоматического преобразования различных типов магматических пород в постмагматический этап приводят к высвобождению из них значительных масс рассеянного циркония и к его концентрации в новой форме в зонах развития метасоматитов.

Цирконий в гидротермальном процессе

Данные по содержанию циркония в различных типах гидротермальных образований весьма скудны.

Наиболее часто цирконий встречается в различных по составу гидротермальных жилах, генетически связанных с щелочными породами. Циркон, катаплеит и эльпидит встречаются в натролитовых жилах. Особенно широко в них распространен циркон, содержание которого в отдельных участках может достигать 15—20%. Распределение циркона довольно неравномерное. Взаимоотношение его с другими минералами жил и прежде всего с натролитом свидетельствует о том, что он является одним из ранних образований. Вместе с цирконом почти всегда присутствуют ильменит, пирохлор, флюорит и апатит. Содержание гафния в цирконах этого типа обычно не превышает 1% HfO_2.

Циркон изредка присутствует в эгирин-апатитовых жилах, где он также ассоциирует с пирохлором и ильменитом. Здесь он также относится к числу ранних минералов.

В массивах нефелиновых сиенитов нередко встречаются флюоритовые жилы с цирконом, ильменитом и сульфидами; иногда в них отмечается катаплеит. Эти жилы относятся к числу наиболее поздних дифференциатов щелочных магм. Циркон в них также является наиболее ранним минералом.

Цирконий нередко присутствует в флюоритах флюоритовых месторождений в количестве до тысячных долей процента, однако форма его нахождения не установлена.

Что касается сульфидных гидротермальных месторождений различных генетических типов, то для них имеются только отдельные опреде-

ления циркония в сульфидах. Обычно это тысячные доли процента, изредка до 0,1% ZrO_2. Форма нахождения циркония здесь еще не выяснена.

Цирконий постоянно присутствует в вольфрамитовых и касситеритовых кварцевых жилах. Здесь цирконий находится в виде изоморфной примеси в вольфрамитах и касситеритах (в последних иногда до десятых долей процента), в которых он, по-видимому, замещает скандий, постоянно присутствующий в этих минералах.

Циркон изредка встречается в кварц-хлоритовых жилах совместно с магнетитом, гематитом, касситеритом и ксенотимом. Содержания его здесь невысокие и происхождение точно не установлено. Однако раннее образование циркона в процессе кристаллизации кварц-хлоритовых жил несомненно.

Приведенные данные о распространении циркония в гидротермальных месторождениях свидетельствуют о том, что этот элемент для гидротермального процесса не характерен. Основная масса его выпадает на более высокотемпературных стадиях эволюции магм и послемагматических растворов.

Цирконий в осадочном процессе

Источниками циркония в осадочных образованиях являются магматогенные породы. Данные по среднему содержанию циркония в осадочных породах (Degenhardt, 1957; Turekian, Wedepohl, 1961; Виноградов, 1962) свидетельствуют о накоплении его в песчаниках (табл. 163). Распределение и поведение циркония в песчаниках во многом определяются большой сопротивляемостью агентам выветривания главного носителя циркония в изверженных породах — циркона. Благодаря этому свойству циркон, освобожденный из магматогенных пород, сохраняется в обломочных породах. Значительные концентрации циркона отмечаются в песках.

Таблица 163

Среднее содержание циркония (%) в осадочных образованиях

Порода	Degenhardt (1957)	Turekian, Wedepohl (1961)	А. П. Виноградов (1962)
Осадочные			
Сланцы и глины	0,016	0,016	0,021
Песчаники	0,022	0,022	—
Карбонатные породы	0,0019	0,0019	—
Глубоководные морские			
Глины	—	0,015	—
Карбонатные породы	—	0,0020	—

Более сложным оказалось выяснение причин нахождения циркония в глинистых и различных хемогенных и органогенных образованиях, т. е. в породах, залегающих главным образом вдали от областей сноса. Исследователи, считавшие, что основная масса циркония в земной коре сосредоточена в цирконе, упорно искали факты разложения последнего и миграции циркония в осадочном процессе. Были отмечены явления коррозии циркона (особенно часто у метамиктных разновидностей) и, с другой стороны, случаи дорастания окатанных зерен циркона новообразованным цирконом. По-видимому, какая-то часть циркония выщелачивается из циркона и переносится в поверхностных условиях.

Однако основная масса мигрирующего в гипергенных условиях циркония, как нам кажется, поступает из сравнительно легко разрушающихся минералов, содержащих этот элемент в виде изоморфной примеси.

Исключительно высокие содержания циркония в каолинах, галлуазитах и других глинистых минералах объясняются образованием их при выветривании богатых цирконием нефелиновых сиенитов.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ КОНЦЕНТРАЦИИ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦИРКОНИЯ

Приведенный фактический материал хорошо подтверждает отмечаемую всеми исследователями общую закономерность, выражающуюся в накоплении циркония в так называемых остаточных магмах (гранитоидах и щелочных породах), резком обогащении им щелочных и нефелиновых сиенитов и щелочных разностей всех типов пород.

Накопление циркония в продуктах различных магм определяется не только особенностями их химизма, но и ходом кристаллизации. Большое влияние на распределение циркония оказывают разнообразные метасоматические процессы (ослюденение, микроклинизация, альбитизация и т. п.). При этом происходят высвобождение рассеянного на ранних этапах циркония и концентрация его в метасоматическом процессе вплоть до образования собственных минералов.

Необходимо еще раз подчеркнуть важный факт рассеяния циркония в решетках фемических породообразующих и акцессорных минералов (пироксена, амфибола, магнетита, сфена и др.), в связи с чем цирконием-гафниевое отношение в собственно цирконием минералах не всегда отражает истинные соотношения этих элементов в данном процессе минералообразования.

Обращает на себя внимание тот факт, что щелочные разности всех пород, обогащенные цирконием, характеризуются прежде всего повышенным содержанием натрия. Именно в натриевых разновидностях щелочных пород наблюдаются наибольшие концентрации циркония при резком обеднении им щелочных пород калиевого ряда. Кроме того, щелочные породы отличаются постоянным присутствием больших количеств минерализаторов (особенно фтора), которые также принимают активное участие в переносе циркония. Накопление циркония в щелочных породах связано с повышенной его миграционной способностью в щелочных растворах. Такие комплексные соединения, как $M_2(ZrF_6)$ и $Na_2[Zr(CO_3)_2]$, весьма устойчивы и могут являться одной из форм переноса циркония в щелочных растворах. Элементы этих соединений, как правило, относятся к числу главных в составе различных сложных силикатов циркония. Однако не во всех случаях параллельно с обогащением пород натрием и летучими соединениями происходит накопление в них циркония; так, не всегда наблюдается соответствие в увеличении коэффициента агпаитности и содержания циркония в щелочных породах или отмечается обогащение цирконием гибридных разностей гранитоидов, формирующихся из магмы, обогащенной кальцием, магнием и железом. По-видимому, такая закономерность, строго выдержанная для каждой группы пород и процесса, не существует. Возможно это связано с тем, что в одних случаях в роли главного фактора выступают особенности среды минералообразования, а в других — кристаллохимическое сродство циркония с родственными и сопутствующими ему элементами.

Следует заметить, что все отклонения наблюдаются в тех породах, в которых проявлены процессы либо гибридизма, либо метасоматоза,

затушевывающие и усложняющие первичные соотношения циркония с другими элементами.

Известные в настоящее время промышленные месторождения циркония подразделяются на два больших класса: экзогенные и эндогенные (Тихоненков, 1959). Метаморфогенные циркониевые месторождения пока не известны (табл. 164).

Подавляющее большинство эндогенных месторождений циркония связано с щелочными породами. Если расположить интрузивные породы по количеству и разнообразию связанных с ними месторождений циркония в один ряд, то он в общем будет соответствовать ряду средних содержаний циркония в различных типах пород. Иными словами, наибольшее количество месторождений и максимальные запасы циркония характерны для нефелиновых сиенитов (агпаитовых, затем плюмазитовых), далее следуют щелочные сиениты, щелочные граниты, гранитоиды нормального ряда, разнообразные габброиды и, наконец, ультраосновные породы.

Месторождения циркония исключительно разнообразны и многочисленны, однако главнейшими промышленными типами являются только цирконовые россыпи, циркон-бадделеитовые породы, цирконовые альбититы и микроклиниты и эвдиалитовые луявриты.

Основным объектом мировой промышленной добычи циркония являются **россыпи.** Известно несколько типов цирконовых россыпей, однако главное значение имеют крупные морские россыпи — древние и современные (пляжевые). Циркон в россыпях ассоциирует с другими полезными минералами — ильменитом, рутилом, монацитом и другими.

Второй промышленный тип месторождений циркония — **циркон-бадделеитовые породы**—представлен известными бразильскими месторождениями района Поко-де-Калдас. Концентрации циркониевых минералов здесь образуются вследствие выщелачивания эндогенными, по-видимому, карбонатными растворами циркония из вмещающих нефелиновых сиенитов. Нефелиновые сиениты содержат многочисленные циркониевые минералы: эвдиалит, вёлерит, розенбушит и др. Кроме того, цирконий в них находится в щелочных амфиболах и пироксенах. Выщелоченный из первичных пород цирконий в виде собственных минералов отлагается вдоль трещин, по которым циркулировала основная масса растворов. На начальной стадии процесса из карбонатных растворов, в условиях отсутствия достаточных количеств кремнекислоты, кристаллизовалась окись циркония — бадделеит, которая затем частично преобразовывалась в циркон при поступлении растворов следующей стадии процесса, содержащих кремнезем.

Бадделеит и циркон почти нацело слагают жилы длиной в десятки метров и мощностью до 1 *м*. Это самые богатые и высококачественные циркониевые руды. Основная их масса представлена бадделеитом, образующим колломорфные, радиально-лучистые натечные агрегаты — «бобовины» и желваки.

Эксплуатируются главным образом участки, разрушенные гипергенными процессами, или россыпи бадделеитовых желваков, образующиеся при выветривании коренных жил.

Месторождения циркония, представленные **цирконовыми альбититами и микроклинитами,** известны в связи с нефелиновыми и щелочными сиенитами, щелочными и нормальными гранитами Циркононосные породы этих месторождений образуются вследствие развития послемагматического метасоматического процесса, главными стадиями которого являются микроклинизация, альбитизация и окварцевание. В зависимости от состава исходных пород и интенсивности

Таблица 164

Генетические типы месторождений циркония

Процесс минералообразования	Комплекс пород	Типы месторождений	Характерная ассоциация элементов	Примеры
		Эндогенные		
Магматический	Нефелиновые сиениты	1. Эвдиалитовые луявриты и фойяиты 2. Ловозеритовые порфировидные луявриты 3. Какортокиты 4. Катаплеитовые нефелиновые сиениты	Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, Y, TR, F, Cl и др.	Европейская часть СССР, Гренландия (Юлианехааб) и др.
Магматопневматолитовый	То же	Эвдиалититы	Zr, Hf, Nb, Ta, Y, TR, Ca, F, Cl и др.	Европейская часть СССР
Пегматитовый	Граниты	Гранитные пегматиты с цирконом, циртолитом и малаконом	Zr, Hf, Nb, Ta, Y, Ce, U, Th, F, OH, P и др.	Северная Каролина (США), Европейская часть СССР, Сибирь и др.
	Щелочные граниты	Арфведсонит-кварц-полевошпатовые пегматиты с цирконом	Zr, Hf, Be, Nb, Ce, Y, P и др.	Европейская часть СССР, Сибирь
	Щелочные сиениты	Арфведсонит-кварц-полевошпатовые пегматиты с цирконом (циртолит, малакон, тороциркон и др.)	Zr, Hf, Nb, TR, Th и др.	Сибирь, Урал
	Нефелиновые сиениты	1. Нефелин-пироксен — (амфибол)-полевошпатовые пегматиты с эвдиалитом, лопаритом, рамзаитом и др.	Zr, Hf, Ti, Nb, Ta, TR, Na, Ca и др.	Европейская часть СССР, Урал, Сибирь
		2. Нефелин-биотит-микроклиновые пегматиты с цирконом, пирохлором, апатитом	Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, Ca, Na, TR и др.	
Метасоматический (послемагматический)	Граниты	Альбитизированные граниты или альбититы с цирконом и колумбитом	Zr, Hf, Nb, Ta, Fe, Mn, F, TR, Y, U и др.	Средняя Азия, Сибирь
	Щелочные граниты	Альбитизированные щелочные граниты с цирконом и иттриалитом	Zr, Hf, Y, Th, Ca, F, CO_2 и др.	Европейская часть СССР и др.
	Щелочные сиениты	1. Альбитизированные щелочные сиениты с цирконом 2. Альбититы с циртолитом, поликразом, ксенотимом	Zr, Hf, Nb, Y, TR, U, F, P и др.	Сибирь и др.
	Нефелиновые сиениты	Альбититы, микроклиниты с цирконом, пирохлором, апатитом, ильменитом и редкоземельными минералами	Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, TR, F, P, Th, Ca, Na и др.	Европейская часть СССР, Урал, Сибирь
	Массивы ультраосновных и щелочных пород сложного строения	1. Геденбергит-амфиболовые и другие скарны с бадделеитом, пирохлором, кнопитом, торианитом, апатитом и флогопитом	Zr, Hf, Fe, Nb, Ta, Ti, Th, U, Ca, P и др.	Европейская часть СССР, Сибирь
		2. Магнетит-слюдяно-апатитовые породы с бадделеитом и пирохлором	Zr, Hf, Nb, Ta, TR, Fe, Ca, Na, F и др.	Якупиранга (Бразилия) и другие карбонатитовые месторождения
		3. Карбонатиты с бадделеитом, пирохлором, кнопитом, апатитом и др.	Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th, TR, Ca, Na, F, P и др.	
Гидротермальный	Нефелиновые сиениты	1. Натролитовые породы с цирконом 2. Флюоритовые жилы с цирконом	Zr, Hf, TR, Sr, Nb, Ta Na, Ca, CO_2, F и др.	Европейская часть СССР, Средняя Азия и др.
		Экзогенные		
Кора выветривания	Осадочные породы	Различные глинистые породы, образующиеся при выветривании нефелиновых сиенитов и других нефелиновых пород с цирконом, рутилом, редкоземельными минералами	Zr, Hf, Ti, Fe, Nb, Ta, TR и др.	Сибирь и др.
Россыпной	То же	1. Россыпи различных типов с цирконом, ильменитом, рутилом, монацитом, колумбитом и другими минералами	Zr, Hf, Ti, Fe, Ce, Nb, Ta и др.	Индия, Австралия, США, СССР
		2. Бадделеитовые россыпи	Zr, Hf, Ti, Fe и др.	Якупиранга (Бразилия)
Хемогенный	» »	Фосфориты с цирконом, флюоритом и др.	Zr, Hf, Ca, F, TR и др.	Европейская часть СССР, Казахстан

проявления метасоматического процесса образуются метасоматиты различного состава. Среди них главную роль играют альбититы (кварцевые, нефелиновые), мариуполиты и микроклиниты. Тела альбититов и других генетически связанных с ними пород имеют в большинстве случаев жильную форму и обычно приурочены к контактовым зонам массивов или ослабленным участкам внутри массивов и вмещающих их пород.

В метасоматитах массивов нефелиновых сиенитов комплекс редкометальных минералов представлен цирконом, пирохлором, бритолитом, ильменитом, фторкарбонатами редких земель, торитом и др. В щелочных гранитах и связанных с ними щелочных сиенитах метасоматиты содержат циркон (малакон), пирохлор, фергюсонит, эвксенит — поликраз, ортит, чевкинит, гадолинит, фторкарбонаты редких земель, бритолит. В альбититах нормальных гранитов присутствуют главным образом циркон и колумбит. Запасы окиси циркония в отдельных массивах данного типа исчисляются десятками и сотнями тысяч тонн. Среднее содержание ZrO_2 в них обычно находится в пределах десятых долей процента, реже составляет целые проценты.

Эвдиалитовые луявриты образуются, как правило, в апикальных частях некоторых массивов агпаитовых нефелиновых сиенитов вследствие интенсивной переработки пород кровли (осадочных, туфогенных, порфиритов и т. п.) магмой нефелиновых сиенитов, обогащенной летучими соединениями, в том числе цирконием (Власов и др., 1959). Обычно предполагается, что концентрация эвдиалита в этом типе месторождений обусловливается действием различных факторов магматической стадии формирования пород, однако имеются данные, свидетельствующие в пользу и автометасоматического образования эвдиалита.

Подводя итоги обсуждению поведения циркония в процессах минералообразования, следует остановиться на сравнении перспективности различных процессов в отношении их цирконие носности.

1. Накопления циркония и гафния в магматическом процессе можно ожидать лишь в случае развития щелочных пород агпаитового ряда. Поэтому поиски магматических месторождений циркония и гафния следует вести только в пределах массивов данного типа.

2. Поведение циркония и гафния в пегматитовом процессе указывает на то, что значительных концентраций его в этом процессе достигаться не может. Только в случае щелочных (агпаитовых) магм наблюдается некоторое обогащение пегматитов этими элементами.

3. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении гидротермальных месторождений. Незначительная часть циркония и гафния, остающаяся при эволюции магм, выпадает на ранних этапах гидротермального процесса и концентраций не образует.

4. Наиболее сильное обогащение пород цирконием и гафнием наблюдается при развитии различных метасоматических процессов, когда происходит концентрация этих элементов, находящихся в породах в рассеянном состоянии. Именно в результате этих процессов образуется основная масса эндогенных месторождений циркония и гафния. Выясняется исключительная роль в этом отношении процесса послемагматической сиенитизации. В связи со сказанным при проведении поисково-разведочных работ на цирконий основное внимание должно уделяться районам интенсивного проявления метасоматических процессов.

5. Экзогенные процессы также являются благоприятными для образования месторождений циркония и гафния. Необходимы дальнейшее изучение хемогенных месторождений и исследования в области выяснения миграции циркония и гафния в зоне гипергенеза.

ГАФНИЙ

По своим свойствам гафний исключительно близок к цирконию, поэтому в природе они сопутствуют друг другу. Из-за близости свойств разделение циркония и гафния химическими методами представляет большие трудности. Исследования Гевеши и Гольдшмидта показали, что химическое сходство циркония и гафния является следствием «лантанидного сжатия». Как и другие элементы одной и той же валентности, разделенные элементами лантаноидной группы, они обладают исключительно большим геохимическим сродством (Goldschmidt, 1954). Именно этим обстоятельством, а не сравнительно малой распространенностью гафния, как считают некоторые исследователи (Rankama, Sahama, 1949; Тугаринов и др., 1956), объясняется отсутствие в природе самостоятельных гафниевых минералов. Гафний был открыт Костером и Гевеши только спустя 134 года (в 1923 г.) после открытия циркония, хотя его существование и основные свойства были задолго до этого предсказаны Д. И. Менделеевым. Открытый элемент получил свое название от Hafnia — латинского названия г. Копенгагена.

Гафний находится в четвертой группе шестого периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Порядковый номер его 72, атомный вес 178,6, атомный радиус 1,59 Å, ионный радиус 0,82 Å. Остальные кристаллохимические свойства — см. табл. 140 на стр. 285.

Гафний имеет шесть изотопов, из которых наибольшим распространением пользуется Hf^{180} (табл. 165).

Таблица 165

Изотопы гафния

Массовое число	Содержание, %	Распространенность в земной коре, в атомных %	Примечание
174	0,18	$7{,}2 \cdot 10^{-8}$	
176	5,15	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	Может быть получен при β-распаде Mo_{176}
177	18,39	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$	
178	27,08	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	
179	13,78	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$	
180	35,44	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	Может быть получен при β-распаде Ta_{180}

Электронное строение атома гафния следующее:

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(4f)^{14}(5s)^2(5p)^6(5d)^2(6s)^2.$$

Строение наружных электронных оболочек близко к строению их в атомах циркония и в других соседних элементах четвертой группы.

Для гафния исследована лишь одна модификация, устойчивая, при комнатной температуре и кристаллизующаяся в структурном типе магния (гексагональная плотнейшая упаковка атомов): $a_0=3{,}32$ Å, $c_0=5{,}46$ Å и $c/a=1{,}645$.

Гафний — серебристо-белый блестящий, очень ковкий и тягучий металл. Плотность его 13,31, температура плавления 2230°, температура кипения 3700°. Температура плавления окиси гафния 2800°, т. е. она относится к наиболее тугоплавким веществам.

По сравнению с цирконием гафний обладает несколько более основными свойствами, а также намного меньшей способностью к комплексообразованию; эти свойства используются в технологии для отделения гафния от циркония.

Промышленное применение гафния и его соединений освоено лишь ядерной энергетикой и электровакуумной промышленностью. Благодаря хорошей тягучести, высокой температуре плавления, высокой термоэлектронной эмиссии гафний применяется для изготовления нитей накаливания в электрических лампочках и катодов рентгеновских трубок. К числу потенциальных областей использования относятся металлургия специальных сталей, сверхжаростойкие огнеупоры и керамика, производство оптических стекол.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Гафний является относительно малораспространенным элементом. Гевеши и Янцен (Hevesy, Jantzen, 1923, 1924, 1925), исследуя главным образом цирконы из различных типов пород, установили, что отношение ZrO_2/HfO_2 изменяется от 33 до 67, составляя в среднем примерно 50. На основании этого А. П. Виноградов (1956) принял кларк гафния в земной коре равным 0,0003%. Близкую цифру дает также Мезон — 0,0005% (Mason, 1958).

Благодаря большому геохимическому сродству гафний всегда сопутствует цирконию, и пока не отмечено ни одного случая их раздельного нахождения в природе. Собственно гафниевых минералов пока не известно, хотя весьма высокие содержания этого элемента (до 31% HfO_2) в некоторых разновидностях циркона (циртолите, наэгите и альвите) позволяют рассматривать их как собственно гафниевые минералы. А. И. Гинзбург к гафниевым предлагает относить те циркониевые минералы, в составе которых присутствует свыше 10% HfO_2 (Вайнштейн и др., 1959).

К настоящему времени имеется несколько сотен определений гафния в различных минералах. При этом большинство определений относится к циркониевым минералам и в первую очередь к циркону и лишь незначительная их часть приходится на амфибол и пироксен. В ощутимых количествах гафний обнаружен примерно в 30 минералах и их разновидностях (табл. 166).

Большинство гафнийсодержащих минералов встречается исключительно в щелочных комплексах, главным образом, в нефелиновых сиенитах и связанных с ними пегматитах и метасоматических образованиях. Лишь один циркониевый минерал — циркон присутствует во всех типах пород.

Содержание гафния в циркониевых минералах находится в пределах 0,5—31%, обычно же оно не превышает 2%. Отношение циркония к гафнию в них колеблется в широких пределах: от 15 до 217. Из всех циркониевых минералов наиболее высокая абсолютная и в большинстве случаев относительная (к цирконию) концентрация гафния наблюдается

Таблица 166

Содержание гафния в минералах-носителях

№ п/п	Минерал	HfO_2, %	ZrO_2/HfO_2	Исследователь
1	Циркон	0,30— 4,50	14—217	А. В. Костерин и др. (1958, 1960), И. М. Липова и др. (1957); А. С. Павленко и др. (1957); А. И. Тугаринов и др. (1956); В. И. Герасимовский и др. (1962) и др.
2	Гафниевый циркон	До 31	1,3	Knorrig, Hornung (1961)
3	Циртолит . . .	1,7—24,0	1,7—28,0	Е. Е. Костылева (1946); Э. Е. Вайнштейн и и др. (1959); Hevesy, Jantzen (1923, 1925); Levinson, Borup (1960) и др.
4	Наэгит	3,5—10,0	6—14	Hevesy, Jantzen (1923, 1925); Э. Е. Вайнштейн и др. (1959)
5	Альвит	4,6—9,2	6,3—9,1	Э. Е. Вайнштейн и др. (1959)
6	Хагатолит . . .	2,3	17	Kimura, Tanaka (1936)
7	Оямалит	2,2	17	То же
8	Ямагутилит . .	3,4	12	» »
9	Тортвейтит . . .	0,5—3,2	0,6—4,0	Hevesy, Jantzen (1923, 1925) и др.
10	Полимигнит . .	0,6—0,9	32—48	То же
11	Бадделеит . . .	1,1—2,45	35—81	А. А. Кухаренко и др. (1960); Hevesy, (1925); Hevesy, Jantzen (1923)
12	Циркелит . . .	0,25—1,2	43—144	То же
13	Эвдиалит . . .	0,13—0,70	20—115	Jantzen (1923); И. Б. Боровский, М. А. Блохин (1937); Е. Е. Костылева (1946); В. И. Герасимовский, И. Д. Шевалеевский (1957)
14	Цирфесит . . .	0,87—0,90	37—55	В. И. Герасимовский и др. (1957, 1962)
15	Катаплеит . . .	0,20—0,65	46—153	Hevesy, Jantzen (1923); И. Б. Боровский, М. А. Блохин (1937_3); В. И. Герасимовский Р и др. (1957, 1962)
16	Ловозерит . . .	0,14—0,25	67—78	В. И. Герасимовский и др. (1957, 1962)
17	Власовит . . .	1,7	15	Р. П. Тихоненкова, М. Е. Казакова (1961)
18	Эльпидит . . .	0,2—0,4	52—101	Hevesy, Jantzen (1924); Hevesy (1925)
19	Вадеит	1,6	15	И. П. Тихоненков и др. (1960)
20	Вёлерит	0,5—0,7	25—31	Hevesy, Jantzen (1923); Hevesy (1925)
21	Ti-ловенит . . .	0,27—0,34	47—56	В. И. Герасимовский и др. (1957, 1962)
22	Ловенит	0,50	60	То же
23	Розенбушит . .	0,3	66	Hevesy (1925)
24	Сейдозерит . . .	0,30—0,40	56—70	Е. И. Семенов и др. (1958); В. И. Герасимовский и др. (1962)
25	Белянкинит . .	0,10—0,15	53—80	В. И. Герасимовский, И. Д. Шевалеевский, (1957)
26	Ломоносовит . .	—	52—53	В. И. Герасимовский и др. (1962)
27	Келдышит . . .	0,72—0,81	47—51	То же
28	Эгирин	0,009—0,03	40—56	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ; В. И. Герасимовский и др. (1962)
29	Эгирин-авгит . .	0,002	59	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
30	Арфведсонит . .	0,005—0,017	39—57	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ; В. И. Герасимовский и др. (1962)
31	Рибекит	0,002	39	То же
32	Моноклинные пироксены . . .	0,04—0,33	38—114	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ; А. А. Кухаренко и др. (1960)

в цирконе и его разновидностях — циртолите, наэгите, альвите и др. По сравнению с кларком для земной коры гафний обычно концентрируется в цирконе в тысячи, а в циртолите, наэгите и альвите — в десятки тысяч раз. Содержание гафния в цирконе достигает 31 (Knorrig, Hornung,

1961), в циртолите — 24, в наэгите — 10 и в альвите — 9%. В этих минералах отношение циркония к гафнию минимальное: до 1,3 — в гафниевых разновидностях циркона и до 1,7 — в циртолите. Для обычного, широко распространенного циркона из гранитоидов и щелочных пород содержание гафния колеблется в пределах 1—2%.

Определения содержания гафния в цирконах были выполнены Гевеши и Янценом (Hevesy, Jantzen, 1923, 1924, 1925). Ими первыми было обращено внимание на относительное обогащение гафнием цирконов из гранитных пегматитов (ZrO_2/HfO_2 до 33) по сравнению с цирконами из нефелиновых сиенитов (ZrO_2/HfO_2 до 67). Гевеши установил, что гафний в цирконе ассоциирует с редкими землями иттриевой группы и со скандием, содержание которых увеличивается параллельно возрастанию содержания гафния. Этой закономерностью объяснялась значительная концентрация гафния (свыше 10% HfO_2) в обогащенных редкими землями разновидностях циркона — циртолите и альвите. Кроме того, Гевеши установил возрастание радиоактивности у цирконов, обогащенных гафнием. Позднее Мартин и Пиццолато (Martin, Pizzolato, 1954) также считали, что накопление гафния в цирконах связано с увеличением в них количеств урана и тория, и предлагали определять содержание гафния в цирконах методом измерения их радиоактивности. Однако Гольдшмидт (Goldschmidt, 1954) в своих работах указывал, что связь высокого содержания гафния в цирконах с другими примесями, возможно, только косвенная и степень фракционной кристаллизации в гранитных расплавах благоприятствует концентрации гафния в большей степени, чем циркония. Совместное нахождение в пегматитах нескольких минералов, обогащенных гафнием (цирконы, тортвейтит), подтверждает эту мысль Гольдшмидта. Исследования А. И. Тугаринова, Э. Е. Вайнштейна (1959), И. М. Липовой и др. (1957) по изучению распределения гафния в цирконах из различных пород также не подтверждают предположения о наличии прямой связи между количеством гафния и содержанием иттрия, тантала, ниобия, тория и радиоактивностью цирконов.

В других циркониевых минералах (эвдиалите, катаплеите, ловозерите, власовите, эльпидите, сейдозерите и др.) содержание окиси гафния колеблется в пределах десятых долей процента. Колебания отношения ZrO_2/HfO_2 в эвдиалитах от 20 до 115, вероятно, обусловлены различиями в условиях образования этого минерала, которые еще не выяснены. В таких циркониевых минералах, как вадеит, власовит, катаплеит, образующихся при метасоматическом преобразовании нефелиновых сиенитов, отношение ZrO_2/HfO_2 уменьшается до 40—15. По-видимому, этим объясняются расхождения в данных разных авторов по содержанию гафния в катаплеитах (0,3% у Гевеши и 0,6% у Герасимовского и Боровского). Необходимы дальнейшие исследования для выяснения причин такого расхождения.

Обращает на себя внимание факт резкого обогащения гафнием циркониевых минералов, образующихся либо на поздних стадиях формирования гранитных пегматитов (цирконы, циртолиты), либо при различных постмагматических процессах, связанных с нефелиновыми сиенитами (вадеит, власовит, вёлерит, катаплеит и др.).

Особый интерес вызывает наличие гафния в скандиевом минерале — тортвейтите, для которого характерна наиболее высокая концентрация гафния по отношению к цирконию. В этом минерале содержания ZrO_2 и HfO_2 близки, а в отдельных образцах (Норвегия, Мадагаскар) гафния значительно больше, чем циркония ($ZrO_2/HfO_2=0,6$). Гольдшмидт предполагал, что преимущественное вхождение в решетку тортвейтита

гафния по сравнению с цирконием объясняется более тесным кристаллохимическим родством его со скандием. В частности, у гафния со скандием более близкие размеры ионных радиусов. По-видимому, значительная концентрация гафния в тортвейтите обусловлена высокой концентрацией этого элемента в пегматитовом расплаве-растворе этих районов. Последние данные (Levinson, Borup, 1960) показали присутствие в ассоциации с тортвейтитом цирконов с исключительно высоким содержанием гафния (до 24% HfO_2).

Помимо циркониевых минералов, огромная масса гафния вместе с цирконием находится в рассеянном состоянии в структурах главных породообразующих минералов. Поскольку рассеянный гафний сосредоточен главным образом в ранних цветных минералах, то отсутствие сведений о распределении его в пироксенах, амфиболах и т. п. препятствует изучению геохимии данного элемента на ранних этапах магматической деятельности. Аналитических исследований по распределению гафния в цветных минералах очень мало — это исключительно материал последних лет.

Анализ фактического материала по гафнийсодержащим минералам свидетельствует о наличии в природе изовалентного изоморфизма между гафнием и цирконием. Обычно в этих минералах повышение содержания гафния соответственно сопровождается уменьшением содержания циркония. Как уже отмечалось, есть основания предполагать наличие гетеровалентного изоморфизма между скандием и гафнием.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

До 1953—1955 гг. имелось сравнительно мало данных по распределению и поведению гафния в различных природных процессах. В последующие годы основные материалы по геохимии гафния были получены советскими исследователями А. И. Тугариновым, А. С. Павленко, В. И. Герасимовским, А. И. Гинзбургом, И. М. Липовой, И. Д. Шевалеевским, А. В. Костериным, А. А. Кухаренко и другими, изучавшими распределение этого элемента в различных типах пород и минералах и поведение его в природных процессах. В результате этих исследований получены более полные сведения по геохимии гафния.

Гафний в магматическом процессе

Прямые определения содержания гафния в породах весьма незначительны и имеются только для гранитоидов и щелочных пород. Обычно приводится Zr/Hf отношение в циркониевых минералах и главным образом в цирконе из различных типов пород. Однако в связи с широко проявленным рассеиванием гафния в структурах различных минералов, в основном темноцветных, содержание гафния в акцессорных циркониевых минералах не отражает истинного содержания его в породе.

На основе признания идентичности содержания гафния в цирконе и породе в целом для магматических пород установлено (Вайнштейн и др., 1959; Костерин и др., 1960; Липова и др., 1957; Hevesy, Jantzen, 1923, 1924; Fleischer, 1955) закономерное увеличение относительного содержания этого элемента при переходе от основных к щелочным и кислым породам. При этом отношение циркония к гафнию меняется от 80 в основных до 60 в щелочных и 30—40 в кислых породах.

Турекьян и Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) на основании Zr/Hf отношения в цирконах из пород, приняв, что это отношение

является тем же и в темноцветных минералах-носителях гафния, выводят средние содержания его для различных типов пород (табл. 167). Полученные ими величины показывают закономерное возрастание содержания гафния от ультраосновных пород к кислым.

К настоящему времени имеется свыше 500 определений гафния в минералах из различных типов пород, которые в большинстве своем известны широкому кругу геологов. Поэтому сейчас нет необходимости перечислять все определения гафния, как это было сделано несколько лет назад Флейшером (Fleischer, 1955). Целесообразнее систематизировать имеющийся наиболее достоверный аналитический материал по распределению гафния в различных циркониевых минералах, а также попытаться сгруппировать его по комплексам пород, характеризующим определенные природные процессы минералообразования (табл. 168).

Таблица 167

Содержание гафния в изверженных породах
(по Турекьяну и Ведеполю)

Породы	Hf, %
Ультраосновные	0,0006
Габбро	0,0020
Гранодиориты . .	0,0023
Граниты	0,0039
Сиениты	0,0110

Приведенные сведения по содержанию гафния в минералах различных пород свидетельствуют о том, что среднее отношение ZrO_2/HfO_2, равное 50 в земной коре, является более или менее обоснованным. Во всяком случае с учетом прямых определений гафния в породах порядок цифр его кларка, вероятно, не изменится.

Данные о распределении и содержании гафния в ультраосновных и основных породах наиболее скудны. Прямые определения этого элемента в породах комплекса отсутствуют. Выведенные Турекьяном и Ведеполем цифры содержания HfO_2 в ультраосновных и основных породах соответственно 0,0007 и 0,0024% очень приблизительны. Закономерное уменьшение отношения ZrO_2/HfO_2 от 71 в габбро до 55 в лейкократовом габбро (Костерин и др., 1958, 1960) позволяет только качественно судить о поведении гафния в этих породах. Однако все эти определения, сделанные исключительно для цирконов из основных пород, не отражают особенностей распределения циркония и особенно гафния в этих породах.

Действительно, обращают на себя внимание близкие значения содержания гафния в габбро и гранодиоритах (см. табл. 167). В то же время в первых по сравнению со вторыми циркон встречается очень редко. Поэтому можно говорить, что в габбро гафний находится преимущественно в рассеянной форме.

Полученные в последние годы данные по содержанию гафния в ультраосновных щелочных породах (табл. 169) показывают, что основными носителями этого элемента в них являются темноцветные породообразующие минералы — пироксены и амфиболы.

Аналитические данные по соотношению ZrO_2/HfO_2 в пироксенах из различных типов пород ультраосновных щелочных массивов (табл. 170) свидетельствуют о том, что пироксены нормальных ультраосновных пород из центральных зон этих массивов более чем вдвое обогащены гафнием по сравнению с пироксенами из щелочных их разностей, слагающих преимущественно периферические зоны массивов. Считая, что пироксены являются главными породообразующими минералами пород этого комплекса, можно заключить, что основная масса гафния (до 85%) сосредоточена именно в них. Поэтому с некоторой долей условности можно считать соотношения ZrO_2/HfO_2 в пироксенах справедливыми для всей породы в целом.

Таблица 168

Содержание гафния и отношение ZrO_2/HfO_2 в циркониевых минералах различных комплексов пород

Комплексы пород	Минерал, месторождение	HfO_2, %	ZrO_2/HfO_2	Исследователь
Гранитоиды	Циркон из габбро, Средняя Азия	—	61—80	А. В. Костерин и др. (1958, 1960)
	Циркон из диоритов и порфиритов, Средняя Азия	—	57,6—70	То же
	То же, Восточное Забайкалье	1,20	41	В. В. Ляхович, И. Д. Шевалеевский (1962)
	Циркон из кварцевых диоритов, Средняя Азия	—	42—49	А. В. Костерин и др. (1960)
	То же, Урал	0,88—1,06	44—45	И. М. Липова и др. (1957)
	» » Тува	0,90	56	А. С. Павленко и др. (1957)
	» » Восточное Забайкалье	1,57	40	В. В. Ляхович, И. Д. Шевалеевский (1962)
	» » Юго-Восточная Тува	1,02	53	То же
	» » Урал	1,13	39	» »
	» » »	1,51	43	» »
	» » »	1,73	37	» »
	Циркон из гранодиоритов, Юго-Восточная Тува	1,08	44	» »
	То же, Урал	1,0	43	» »
	» » Южный Казахстан	1,30	39	» »
	» » Северная Киргизия	—	65	А. В. Костерин и др. (1958)
	» » Урал	0,94—1,59	41—47	И. М. Липова и др. (1957)
	» » Казахстан	0,47—1,06	44—54	То же
	Циркон из гнейсов, Украина	0,85—1,60	26—34	А. И. Тугаринов и др (1956)
	» из адамеллитов и гранитов, Урал	1,06—1,53	40—50	И. М. Липова и др. (1957)
	Циркон из плагиогранитов, КМА	1,37	43	В. В. Ляхович, И. Д. Шевалеевский (1962)
	Циркон из гранитов, Казахстан	0,53—1,36	46—81	И. М. Липова и др. (1957)
	То же Украина	0,70—1,55	16—43	А. И. Тугаринов и др. (1956)
	» » Тува	0,80—1,70	29—48	А. С. Павленко и др. (1957)
	» » Восточное Забайкалье	1,53	38	В. В. Ляхович, И. Д. Шевалеевский (1962)
	» » Юго-Восточная Тува	0,96	43	То же
	» » » »	2,30	23	» »
	» » Горный Алтай	1,56	36	» »
	» » » »	1,42	41	» »
	» » Урал	1,22	45	» »
	» » »	1,47	34	» »
	» » »	1,25	36	» »
	» » Украина	1,40	39	» »
	» » »	1,74	35	» »
	» » »	1,44	41	» »
	» » »	1,44	45	» »
	» » Казахстан	1,42	41	» »
	» » »	1,63	27	» »
	» » »	1,10	50	» »
	» » »	1,18	37	»

Таблица 168 (продолжение)

Комплексы пород	Минерал, местонахождение	HfO_2, %	ZrO_2/HfO_2	Исследователь
Щелочные граниты	Циркон из субщелочных гранитов, Северный Казахстан	1,10	50	В. В. Ляхович, И. Д. Шевалеевский (1962)
	То же	1,07	60	То же
	Циркон из щелочных гранитов, Тува	0,59—4,50	14—55	А. С. Павленко и др. (1957)
	То же, Казахстан	0,59—1,36	38—55	И. М. Липова и др. (1957)
Щелочные сиениты	Циркон из сиенитов, Тува	0,30—1,85	34—217	А. С. Павленко и др. (1957)
	» из щелочных сиенитов, Восточный Саян	1,05	59	В. В. Ляхович, И. Д. Шевалеевский (1962)
	Циркон из сиенитов, Урал	0,80	81	Е. Б. Халезова, Л. И Сосновская (1963)
	» из альбититов	0,30—1,70	38—145	А. С. Павленко и др. (1957)
Нефелиновые сиениты	Циркон из миаскитов, Урал	0,90—1,0	65—72	Е. Б. Халезова, Л. И. Сосновская (1963)
	» » » »	0,87	74	То же
	» из пегматоидных миаскитов, Урал	0,98—1,0	65—67	» »
	То же	0,95	68	» »
	Циркон из миаскитов, Тува	0,40—1,10	42—115	А. С. Павленко и др. (1957)
	» из нефелинового сиенита, Украина	1,0—1,15	56—61	А. И. Тугаринов и др. (1956)
	Циркон из фойяита, Тува	0,30—0,40	125—153	А. С. Павленко и др. (1957)
	Эвдиалит, Гренландия	0,17—0,19	75—84	Hevesy, Jantzen (1923)
	» Норвегия	0,2—0,7	20—61	То же
	» Хибины	0,2—0,3	43—112	И. Б. Боровский, М. А. Блохин (1937[1])
	» (измененный), Хибины	0,4	75	Е. Е. Костылева (1946)
	Эвдиалит из нефелинового сиенита, Ловозеро	0,13—0,20	50—65	В. И. Герасимовский, И. Д. Шевалеевский (1957)
	Эвдиалит из эвдиалитита, Ловозеро	0,15—0,18	61—79	То же
	Эвдиалит из луяврита, Ловозеро	0,18	53	В. И. Герасимовский и др. (1962)
	То же	0,22	58	То же
	Эвдиалит из фойяита, Ловозеро	0,28	56	» »
	» » » »	0,24	57	» »
	» » » »	0,16	57	» »
	» » » »	0,23	44	» »
	» » » »	0,28	50	» »
	» из уртита »	0,17	55	» »
	Власовит, Ловозеро	1,7	15	Р. П. Тихоненкова (1961)
	Келдышит из фойяита, Ловозеро	0,72—0,81	47—51	В. И. Герасимовский и др. (1962)
	Ловозерит из луяврита, Ловозеро	0,19—0,25	67—71	То же

Таблица 168 (продолжение)

Комплексы пород	Минерал, местонахождение	HfO_2, %	ZrO_2/HfO_2	Исследователь
Гранитные пегматиты	Циртолит, Туркестанский хребет	3,35	17,3	Э. Е. Вайнштейн и др. (1959)
	Циртолит, Калбинский хребет	5,3—10	5,3—11,5	То же
	» УССР	10,4—13,8	3,7—5,4	» »
	Наэгит, Япония	10,0	6,0	» »
	» »	3,5—7,0	6,9—14	Hevesy, Jantzen (1923, 1925)
	Альвит, Норвегия, Танген	9,2	6,3	Э. Е. Вайнштейн и др. (1959)
	» » Крагере	4,6—6,6	9,1	То же; Hevesy, Jantzen (1925)
	Хагатолит, Япония	2,3	17	Kimura, Tanaka (1936)
	Оямалит »	2,2	17	То же
	Ямагутилит »	3,4	12	» »
	Тортвейтит, Норвегия	0,5—2,0	0,25—1,7	Hevesy, Jantzen (1924)
				Л. Ф. Борисенко (1961)
	» Мадагаскар	1,0—3,2	0,8—1,6	То же
	Полимигнит, Норвегия	0,6—0,9	32—48	Hevesy, Jantzen (1923)
	Циркон, Западная Тува	1,55	27	В. В. Ляхович и др. (1962)
	» » »	1,47	34	То же
	» Урал	2,90	22	» »
	» »	1,92	26	» »
	» »	7,10	8,5	» »
	» »	3,20	18	» »
	» Чехословакия	0,72	89	Э. Е. Вайнштейн и др. (1959)
	» Урал, Ильмены	1,01—1,41	46—60	То же
	» Украина	0,95—1,25	26—40	А. И. Тугаринов и др. (1956)
	» Тува	1,90	23	А. С. Павленко и др. (1957)
	Циртолит, Норвегия	22—24	1,7—2,1	Levinson, Borup (1960)
	» США	9,0—17	2,6—4,4	Hevesy, Jantzen (1923, 1925)
	» Карелия	1,70	28,0	Е. Е. Костылева (1946)
	» Северная Карелия	2,68—6,12	9,1—16,5	Э. Е. Вайнштейн и др. (1959)
Пегматиты щелочных и нефелиновых сиенитов	Циркон, Ловозеро	1,15—1,40	45—57	В. И. Герасимовский и др. (1962)
	» »	0,90—1,00	63—66	То же
	» »	1,10	60	» »
	» »	1,30	48	» »
	» Урал	2,4	27	Е. Б. Халезова, Л. И Сосновская (1963)
	» »	2,36	27,5	То же
	» »	2,24	28	» »
	» »	2,3	28	» »
	Эвдиалит, Ловозеро	0,27	50	В. И. Герасимовский и др. (1962)
	» »	0,20	56	То же
	» »	0,18	53	» »
	» »	0,16	60	» »
	» »	0,17—0,20	50—66	» »

Таблица 168 (продолжение)

Комплексы пород	Минерал, местонахождение	HfO_2, %	ZrO_2/HfO_2	Исследователь
Пегматиты щелочных и нефелиновых сиенитов	Цирфесит, Ловозеро	0,54—0,56	47—52	В. И. Герасимовский и др. (1962)
	» »	0,87—0,90	37—38	В. И. Герасимовский, И. Д. Шевалеевский (1957)
	Катаплеит, Гренландия	0,2—0,3	105—153	Hevesy, Jantzen (1923)
	» Норвегия	0,3	105	То же
	» Хибины	0,6	50	И. Б. Боровский, М. А. Блохин (1937_2)
	» Ловозеро	0,60—0,65	46—48	В. И. Герасимовский, И. Д. Шевалеевский (1957)
	» »	0,35—0,42	60—66	В. И. Герасимовский и др. (1962)
	Ловозерит »	0,14—0,18	72—78	То же
	Эльпидит, Гренландия	0,2—0,4	52—101	Hevesy, Jantzen (1924); Hevesy, (1925)
	Вадеит, Хибины	1,6	15	И. П. Тихоненков и др. (1960)
	Вёлерит, Норвегия	0,5—0,7	25—31	Hevesy, Jantzen (1923); Hevesy (1925)
	Ловенит, Ловозеро	0,28	56	В. И. Герасимовский, И. Д. Шевалеевский (1957)
	» »	0,50	60	В. И. Герасимовский и др. (1962)
	Розенбушит, Норвегия	0,3	66	Hevesy (1925)
	Сейдозерит, Ловозеро	0,30—0,35	70—63	В. И. Герасимовский и др. (1962)
	» »	0,4	56	Е. И. Семенов и др. (1958)
	Белянкинит »	0,10—0,15	53—60	В. И. Герасимовский, И. Д. Шевалеевский (1957)
Метасоматические породы по щелочным и нефелиновым сиенитам и их пегматитам	Циркон из альбитизированных гранитов, Полярный Урал	2,0	23	В. В. Ляхович, И. Д. Шевалеевский (1962)
	То же	2,95	21	То же
	» »	1,80	27	» »
	» »	3,0	13	» »
	Циркон из альбитизированного миаскитового пегматита, Урал	1,7	38	Е. Б. Халезова, Л. И. Сосновская (1963)
	То же	1,59	41	То же
	» »	1,43	45	» »
	» »	1,4	47	» »
	» »	1,3	50	» »
	Циркон из альбититов по миаскитовым пегматитам, Урал	1,3	50	» »
	То же	1,15	56	» »
	» »	1,1—1,3	50—59	» »
	» »	1,1	59	» »
	» »	0,94	68	» »
	» »	0,90	72	» »
	Циркон из мариуполита, Тува	0,80	66	А. С. Павленко и др. (1957)

Таблица 168 (окончание)

Комплексы пород	Минерал, местонахождение	HfO_2, %	ZrO_2/HfO_2	Исследователь
Метасоматические породы по щелочным и нефелиновым сиенитам и их пегматитам	Циркон из альбитита, Тува . .	0,65—1	49—87	А. С. Павленко и др. (1957)
	» » » Ловозеро	1,15—1,30	45—57	В. И. Герасимовский, И. Д. Шевалеевский (1957)
	» » » Тува . .	0,30—1,70	38—145	А. С. Павленко и др. (1957)
	» » альбитизированных миаскитов, Урал	0,52—0,61	107—125	Е. Б. Халезова, Л. И. Сосновская (1963)
Метасоматические образования, связанные с породами ультраосновного щелочного комплекса	Бадделеит, Бразилия	1,2—1,8	53—81	Hevesy (1925); Hevesy, Jantzen (1925)
	» »	1,1—1,4	66	Loewenstein (1952)
	Циркелит »	1,2	43	Hevesy, Jantzen (1924)
	» Цейлон	1,0	52	Hevesy (1925)
	» из кальцито-оливино-магнетитовой руды, Ковдор	0,60	58	А. А. Кухаренко и др. (1960)
	То же, Вуори-Ярви	0,48	79	То же
	Циркелит из флогопитового карбонатита, Себль-Явр . .	0,83	52	» »
	Цирконолит из кальцито-амфиболо-диопсидовой породы, Африканда	0,25	144	» »
	Циркон из карбонатита, Ковдор	1,55	40	»
	» из кальцито-оливино-магнетитовой руды, Ковдор	1,50	43	» »
	Циркон из карбонатита, Себль-Явр	1,32	43	» »
	То же, Озерная Варака . . .	0,65	88	» »
	Бадделеит из апатито-оливино-магнетитовой руды, Ковдор	2,45	39	» »
	То же	2,30	41	» »
	» »	2,10	41	» »
	» »	2,25	40	» »
	Бадделеит из карбонатита, Озерная Варака	1,90	50	» »

Возможно, что увеличение отношения ZrO_2/HfO_2 в щелочных разностях ультраосновных пород частично связано с тем, что они значительно изменены послемагматическими процессами, при которых происходит разделение циркония и гафния, а выделить неизмененные породы для анализов не всегда представляется возможным.

Прямые определения содержания гафния в ультраосновных и ультраосновных щелочных эффузивах (табл. 171) показывают его колебание в пределах 0,004—0,006%. В составе этих пород первичные циркониевые минералы отсутствуют, и весь гафний рассеян в рудных и темноцветных минералах (пироксене и амфиболе), слагающих их основную массу.

По данным И. М. Липовой и др. (1957), кларк гафния для гранитоидов (по тринадцати анализам) — 0,0002%, а отношение ZrO_2/HfO_2

Таблица 169

Содержание гафния и отношение ZrO_2/HfO_2 в породообразующих минералах щелочных ультраосновных пород

Минерал	Порода	Местонахождение	HfO_2, %	ZrO_2/HfO_2	Исследователь
Эгирин	Эгиринит	Гремяха-Вырмес	0,03	45	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Эгирин-авгит	Пироксенит	Африканда	0,02	56	То же
Роговая обманка	»	»	0,005	57	» »
Амфибол	»	»	0,017	42	» »
Пироксен	»	»	0,33	42	А. А. Кухаренко и др. (1960)
»	»	Вуори-Ярви	0,19	39	То же
»	»	Ковдор	0,06	67	» »
»	Нефелиновый пироксенит	Африканда	0,08	94	» »
»	Мельтейгит	Вуори-Ярви	0,08	134	» »
»	»	Ковдор	0,15	114	» »
»	Пироксенит	Себель-Явр	0,17	38	» »
»	Мельтейгит	Озерная Варака	0,13	97	» »
»	Пироксенит	Африканда	0,04	83	» »

Таблица 170

Отношение ZrO_2/HfO_2 в пироксенах различных пород из массивов щелочных ультраосновных комплексов

(Кухаренко и др., 1960)

Минерал, порода	ZrO_2/HfO_2	
	колебания	среднее
Диопсид-авгит из рудных пироксенитов центральной части массивов	38—83	54
Эгирин-диопсид из нефелиновых пироксенитов и мельтейгитов краевых зон массивов	67—134	119

Таблица 171

Содержание гафния и отношение ZrO_2/HfO_2 в ультраосновных и ультраосновных щелочных эффузивах Ловозерского массива

(данные Р. П. Тихоненковой)

Порода	HfO_2, %	Отношение ZrO_2/HfO_2
Авгит-порфирит	0,005	25
Туф авгит-порфирита	0,006	27,6
Туффит авгит-порфиритовый	0,007	26,1
То же, эгиринизированный	0,004	39
» » »	0,005	33

равно 43. Аренсом (Arens, 1952) было установлено для гранитов отношение ZrO_2/HfO_2, равное 30—40.

В ряду щелочно-земельных пород в направлении от ультраосновных и основных пород к гранитам закономерно уменьшается отношение ZrO_2/HfO_2 примерно от 80 в ультраосновных и основных породах до 30—40 в гранитах (Hevesy, Jantzen, 1923, 1924; Костерин и др., 1958, 1960; Павленко и др., 1957). В частности, для одного из районов Средней Азии А. В. Костериным и др. (1960) в породах единого генетического ряда установлены следующие вариации в отношении ZrO_2/HfO_2:

Породы	Отношение ZrO_2/HfO_2
Лейкократовое габбро	55
Кварцевые диориты, кварцевые монцониты .	44
Гранодиориты	37
Лейкократовые граниты	34

Причины такого распределения циркония и гафния в породах не выяснены. Часть исследователей предполагает изменение отношения ZrO_2/HfO_2 в ходе дифференциации исходных магматических расплавов, принимая при этом, что соотношения этих элементов в минералах-концентраторах и в породе в целом идентичны. Однако такое предположение может быть справедливо только в отношении слюдяных лейкократовых разностей гранитоидов, в которых основная масса гафния сосредоточена в одном минерале—цирконе. Так, например, для лейкократовых гранитов Урала установлены одинаковые отношения ZrO_2/HfO_2 в цирконе и материнской породе, равные 37—38 (Липова и др., 1957).

Для более меланократовых разностей гранитоидов (амфиболовых, пироксеновых) такая закономерность не выдерживается. В связи с широким рассеиванием гафния в структурах цветных породообразующих и некоторых акцессорных минералов отношение ZrO_2/HfO_2 в породе в значительной степени зависит от распределения его в этих минералах.

А. И. Тугариновым и др. (1956) на примере гранитоидов Украины впервые было показано, что отношения циркония и гафния в цирконе не зависят от возраста пород, в которых этот минерал присутствует. Это было подтверждено другими исследователями, изучавшими распределение гафния в других районах и комплексах пород (Липова и др., 1957; Костерин и др., 1958, 1960; Ляхович, Шевалеевский, 1962).

В то же время особенности петрографического состава гранитоидов оказывают достаточно четкое влияние на величину отношения ZrO_2/HfO_2 (Липова и др., 1957; Ляхович, Шевалеевский, 1962). По данным В. В. Ляховича, в серии генетически связанных гранитоидных пород наблюдается закономерное обогащение гафнием наиболее кислых их представителей и пород более поздних фаз, особенно пегматитов. Более основные разности гранитоидных пород, их гибридные фации, фации эндоконтактов характеризуются меньшими по отношению к цирконию содержаниями гафния. При этом отмечается повышенное содержание гафния в густо окрашенных разностях циркона, особенно из лейкократовых, аляскитового типа гранитоидов, а также в наиболее поздних генерациях магматического циркона и циркона из поздних фаз гранитов. В этих случаях отношение циркония к гафнию обычно меньше 30. Напротив, цирконы из наиболее основных, гибридных разностей гранитоидов характеризуются меньшими содержаниями гафния.

Абсолютные содержания гафния в щелочных и нефелиновых сиенитах наиболее высоки в ряду магматических пород.

В. И. Герасимовским и И. Д. Шевалеевским (1957) опубликованы первые данные по содержанию гафния и отношению циркония к гафнию в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива. Содержание гафния в них варьирует от 0,015 до 0,057%, отношение ZrO_2/HfO_2 изменяется от 32 до 54. Среднее содержание HfO_2 по 48 определениям составляет 0,0198%, а среднее отношение ZrO_2/HfO_2 — 40, что сопоставимо с отношением ZrO_2/HfO_2 для гранитных пород.

Последние исследования В. И. Герасимовского и др. (1962) по Ловозерскому массиву приводят к выводу о последовательном возрастании ZrO_2/HfO_2 отношения к концу магматического процесса (табл. 172) от

Таблица 172

Цирконием-гафниевое отношение в породах Ловозерского щелочного массива

(Герасимовский и др., 1962)

Порода	ZrO_2/HfO_2	
	в породе	в минерале из данной породы
Порфировидный нефелиновый сиенит	38	—
Равномернозернистый нефелиновый сиенит	43	—
Лейкократовый луяврит	44	—
Мезократовый »	45	—
» »	44	38 (эгирин)
Меланократовый луяврит	42	—
Амфиболовый »	46	—
Фойяит	54	40 (эгирин)
»	52	—
»	57	55 (эвдиалит)
»	50—51	55—57 (эвдиалит)
»	52	—
Ийолит-уртит с эвдиалитом	56	—
Уртит	42—46	—
Уртит с эвдиалитом	48	—
Эвдиалитовый луяврит	52	—
» »	49—52	40 (эгирин) 45 (эвдиалит)
» »	54	—
Эвдиалитит	56	—
Ловозеритовый порфировидный луяврит	60	—

38—43 в породах первой фазы до 42—57 в породах второй фазы и до 49—54 в породах третьей фазы. Это объясняется более сильными основными свойствами гафния по сравнению с цирконием, в связи с чем гафний осаждается в ранних образованиях, более богатых кальцием.

Отмеченное ранее для щелочных пород Тувы (Шевалеевский и др., 1960) несоответствие отношения ZrO_2/HfO_2 в породах (37—45) и эвдиалитах (52—75) из этих же пород подтверждается и на материале Ловозерского массива. Так, среднее отношение ZrO_2/HfO_2 в породах 47, а в эвдиалите — 54, ловозерите — 69. Этим подтверждается сделанный ранее вывод о значительном рассеивании циркония и особенно гафния в решетках пироксенов и амфиболов, где отношение ZrO_2/HfO_2 значительно ниже (в эгирине — 40, в арфведсоните — 40—48).

В отличие от агпаитовых нефелиновых сиенитов, в которых значительные количества циркония и гафния сосредоточены в темноцветных минералах, в миаскитовых нефелиновых сиенитах так же, как и в гранитах, главная масса этих элементов находится в цирконе (95—99%), вследствие чего ZrO_2/HfO_2 отношение в них будет близко таковому в цирконе (табл. 173) и равно 66—74. Наблюдается увеличение ZrO_2/HfO_2 отношения до 81 в цирконе эндоконтактных разновидностей миаскитов (биотитовых сиенитов).

Таблица 173

Содержание гафния и ZrO_2/HfO_2 в цирконе щелочных пород Ильменских и Вишневых гор

(Халезова, Сосновская, 1963)

Порода	Местонахождение	HfO_2, %	ZrO_2/HfO_2	
			пределы колебаний	среднее
Миаскиты	Вишневые горы	0,90—1,0	65—72	68
»	Увильды	0,87	74	74
Пегматоидные разновидности миаскитов . . .	Вишневые горы	0,98—1,0	65—67	66
То же	Ильменские горы	0,95	68	68
Биотитовые сиениты . .	Вишневые горы	0,80	81	81

Результаты прямого определения гафния и отношения ZrO_2/HfO_2 в цветных минералах щелочных пород (табл. 174) свидетельствуют о зна-

Таблица 174

Содержание циркония и гафния в породообразующих и акцессорных минералах щелочных пород

(по И. П. Тихоненкову)

Минерал, местонахождение	%		ZrO_2/HfO_2
	ZrO_2	HfO_2	
Эгирин, Ловозеро	0,488	0,012	40
» »	0,84	0,02	42
Эгирин-авгит, Тува, Пичехоль . .	0,118	0,002	59
Щелочной пироксен, Ловозеро . .	0,517	0,013	39
Рибекит, Ак-суг, Тува	0,078	0,002	39

чительном повышении в них концентрации гафния по отношению к цирконию. К этому же выводу пришли И. Д. Шевалеевский и др. (1960) при изучении распределения гафния в щелочных породах Тувы, хотя непосредственных определений гафния в цветных минералах они не производили. Роль цветных минералов в распределении циркония и гафния подчеркивается А. С. Павленко и для пород нормального ряда: «...в насыщенных и пересыщенных кремнекислотой породах общее содержание щелочей и соотношение их с глиноземом (коэффициент агпаитности) не влияют на величину отношения ZrO_2/HfO_2, которое целиком определяется содержанием темноцветных». В последней своей части вывод, по-видимому, не вполне точен, поскольку на распределение циркония и гафния влияют в основном амфиболы и пироксены, но не слюды. Естественно, необходимо учитывать и другие факторы минералообразо-

вания, однако роль цветных минералов в распределении элементов несомненна. Поэтому авторы справедливо устанавливают новую, весьма важную закономерность в геохимии циркония и гафния: в породах одного петрохимического типа наблюдается возрастание отношения ZrO_2/HfO_2 в темноцветных минералах по мере увеличения их содержания в породах. Отношение ZrO_2/HfO_2 в породообразующих минералах уменьшается за счет большего накопления HfO_2. Согласно В. И. Герасимовскому и др. (1962), основным фактором такого разделения циркония и гафния является различие в их свойствах. В темноцветных породообразующих минералах цирконий и гафний изоморфно замещают кальций, магний и железо; гафний в силу своих более основных свойств делает это более охотно.

Средняя величина отношения ZrO_2/HfO_2 для минералов нефелиновых сиенитов составляет 60, в то время как для гранитоидов (цирконы) она равна примерно 40.

Гафний в пегматитовом процессе

Поведение гафния в гранитных и щелочных пегматитах обнаруживает значительное сходство. Наблюдается хорошо проявленная закономерность накопления гафния к концу процесса пегматитообразования, особенно на стадии автометасоматоза. Для щелочных пегматитов эта закономерность была установлена А. С. Павленко и др. (1957), а для гранитных пегматитов — А. И. Гинзбургом (Вайнштейн и др., 1959; Ляхович, 1962).

На ранних этапах пегматитового процесса отношение ZrO_2/HfO_2 в циркониевых минералах аналогично таковому для материнских пород. Для гранитных пегматитов это было показано А. И. Тугариновым и др. (1956) и впоследствии подтверждено А. И. Гинзбургом. На поздних стадиях пегматитового процесса отношение ZrO_2/HfO_2 резко уменьшается в результате концентрации гафния. При этом в щелочных пегматитах оно падает до 31, а в гранитных — до 3,7 и даже до 1,7.

К подобному выводу пришла также Л. Н. Рудовская (1962). По ее данным, в гранитных пегматитах северо-западного Беломорья гафний концентрируется в главной своей массе в единственном циркониевом минерале — циртолите. Некоторые количества его отмечаются в таких редко встречающихся акцессорных минералах, как фергюсонит (0,73%) и обручевит. В циртолитах из разновозрастных пегматитов содержание гафния закономерно возрастает от их ранних генераций к поздним. Кроме того, циртолиты древних слюдяных пегматитов содержат всегда меньше гафния, чем более поздние редкометальные пегматиты. В древних пегматитах отношение ZrO_2/HfO_2 уменьшается от ранних призматических циртолитов (42,2) к поздним почкообразным и радиально-лучистым разностям этого минерала (9,4). В поздних пегматитах в циртолитах наблюдается еще большая относительная концентрация гафния по отношению к цирконию. Циркониево-гафниевое отношение в них снижается до шести (табл. 175). В фергюсоните, характерном только для поздних пегматитов и образовавшемся позже циртолита, отношение циркония к гафнию снижается до двух — трех.

В настоящее время наивысшее содержание гафния установлено в цирконах из наиболее поздних минеральных ассоциаций гранитных пегматитов. Левинсон и Боруп (Levinson, Borup, 1960) описали циркон с содержанием гафния до 24% HfO_2, а в пегматитах Юго-Западной Африки встречен циркон с 31% HfO_2 (Knorring, Hornung, 1961) и отношением $ZrO_2/HfO_2 = 1{,}27$.

Таблица 175

Содержание гафния и циркониево-гафниевое отношение в циртолитах северо-западного Беломорья
(Рудовская, 1962)

Тип пегматитов	Разновидности циртолита	HfO_2, %	ZrO_2/HfO_2
Ранние	Призматический ранний	1,44	42,2
	» »	1,95	29,3
	» »	2,09	27,6
	Радиально-лучистый поздний	4,31	10,8
	» »	4,5	9,4
Поздние	Призматический	8,5	6,0

Накопление гафния к концу пегматитового процесса, по-видимому, связано с меньшей миграционной способностью его по сравнению с цирконием. Это дало право А. И. Гинзбургу сделать вывод о том, что чем позже циркониевый минерал образуется в пегматите, тем больше он содержит гафния. Исходя из этого, следует ожидать резко отличных содержаний гафния по зонам зональных пегматитов. И такие данные есть (Вайнштейн и др., 1959; Липова и др., 1961; Халезова, Сосновская, 1963). Согласно Е. Б. Халезовой, в цирконах краевых зон гранитных пегматитов Ильменских и Вишневых гор отношение ZrO_2/HfO_2 составляет 34 и уменьшается до 22—25 в цирконах из центральных зон.

Гафний в метасоматическом процессе

Данных о поведении гафния в метасоматических процессах очень мало. Имеющиеся материалы свидетельствуют о повышении абсолютных количеств циркония и гафния в различных метасоматитах вплоть до образования промышленных месторождений и о более четком селективном разделении этих элементов.

Образующиеся в процессе магматического замещения щелочной магмой различных вмещающих толщ фениты по сравнению с первичными породами характеризуются некоторым повышением абсолютного количества гафния и более резким уменьшением ZrO_2/HfO_2 отношения (табл. 176). Уменьшение ZrO_2/HfO_2 отношения в процессе фенитизации, имеющем четко направленный щелочной характер, вполне закономерно и находится в соответствии с более основными свойствами гафния.

Таблица 176

Содержание гафния и ZrO_2/HfO_2 в первичных породах и фенитах Ловозерской контактовой зоны
(по Р. П. Тихоненковой)

Порода	HfO_2, %	ZrO_2/HfO_2
Биотитовый гнейс	0,016	45,2
Эвдиалит-микроклиновый фенит	0,017	44,2
Трахитовый порфир	0,008	65,5
Нефелиновый фенит по трахитовому порфиру	0,014	33,2
Фенит по туффиту	0,005	35

Еще более четкое разделение гафния и циркония наблюдается в послемагматическом метасоматическом процессе. Так, в процессе послемагматической сиенитизации, проявляющемся в щелочных массивах, отмечается закономерное возрастание ZrO_2/HfO_2 отношения от периферических зон метасоматитов к центральным (табл. 177), что обусловлено постепенным увеличением кислотности послемагматических растворов.

Таблица 177

Содержание гафния и ZrO_2/HfO_2 в послемагматических метасоматических породах Ловозерского массива
(по Р. П. Тихоненковой)

Порода	Местонахождение	HfO_2, %	ZrO_2/HfO_2
Карбонатизированный и либенеритизированный нефелиновый сиенит	Краевые зоны	0,008	39
Микроклинит	» »	0,050	40,4
Призматически-зернистый альбитит	Центральные зоны метасоматитов	0,015	47,6
Сахаровидный альбитит	То же	0,026	81,3

В связи с этим вывод А. И. Тугаринова (Вайнштейн и др., 1958) о накоплении гафния в породах, образующихся в центральных частях зон просачивания растворов, не может быть общим для всех метасоматических процессов, так как режим кислотности—щелочности среды в каждом конкретном случае может резко меняться. Он, по-видимому, применим в случаях не сильно развитого послемагматического метасоматического процесса, когда происходит более быстрое выщелачивание циркония, а гафний остается на месте в слабо измененных первичных породах. Действительно, в метасоматически слабо измененных породах корродированные реликтовые цирконы имеют наиболее низкие отношения ZrO_2/HfO_2 (от 14 до 77) в результате пониженных содержаний ZrO_2 (Павленко и др., 1957).

По данным А. С. Павленко и др. (1957), цирконы из наиболее глубоко переработанных метасоматитов (микроклинитов-бостонитов, мариуполитов и альбититов) характеризуются максимальными отношениями ZrO_2/HfO_2 (от 66 до 217) и пониженным содержанием HfO_2. Такие же данные получены для цирконов из альбитизированных пегматитов Вишневых гор (табл. 178).

По кристаллохимическим свойствам (радиусы ионов, потенциалы ионизации и др.) можно предполагать несколько меньшую прочность соединений циркония и переход его в раствор раньше гафния. Следует заметить, что данные по изменению эвдиалита в гипергенных условиях в цирфесит также свидетельствуют о преимущественном выносе циркония из минерала на первых этапах его изменения.

В слабо альбитизированных породах, где существенного привноса циркония и гафния не наблюдается и содержания их сопоставимы с содержаниями в неизмененных породах, происходит преимущественное выщелачивание циркония, в то время как гафний в основном остается на месте. Именно за счет этого отношения ZrO_2/HfO_2 здесь минимальны. Кроме того, устойчивость комплексных соединений типа $Me(RF_6)$, $Na_2[(Zr, Hf)F_6]$, которые А. И. Тугаринов и др. (1956) считают наиболее

Таблица 178

Среднее содержание гафния и ZrO_2/HfO_2 в цирконах из различных типов пегматитов и их альбитизированных аналогов, Вишневые горы
(Халезова, Сосновская, 1963)

Тип пегматитов	HfO_2, %		ZrO_2/HfO_2	
	Пегматиты	Альбитизированные пегматиты	Пегматиты	Альбитизированные пегматиты
Ранние гранитные	2,8	1,18	23	55
Миаскитовые	2,35	1,50	28	43
Гибридные	1,4	0,91	47	71

вероятной формой переноса циркония и гафния в природных процессах, гораздо ниже именно для гафния. Поэтому даже та небольшая часть гафния, которая и была выщелочена, осаждается in situ в виде изоморфной примеси в пироксенах и амфиболах.

Кроме этих факторов, на разделение циркония и гафния несомненно громадное влияние оказывает режим кислотности-щелочности послемагматических процессов.

Гафний является более сильным основанием по сравнению с цирконием (электроотрицательности их соответственно 1,4 и 1,5), поэтому увеличение коэффициента активности его должно происходить одновременно с повышением щелочности послемагматического раствора. Таким образом, представляется возможность более точно указать время и место образования существенно гафниевых минералов в процессе послемагматической сиенитизации. Их образование должно происходить в раннюю щелочную стадию этого процесса, т. е. при формировании наиболее ранних метасоматитов — карбонатизированных пород, карбонат-флюоритовых олигоклазитов и микроклинитов. Появление кальция в растворах также благоприятно для селективного осаждения гафния за счет его комплексных соединений и образования флюорита. В условиях длительной инфильтрации растворов произойдет полное разделение циркония и гафния, в результате которого последующие зоны метасоматитов будут обладать максимально высокими значениями цирконие-во-гафниевого отношения. При этом в условиях калиевого метасоматоза, по данным некоторых исследователей (Шевалеевский и др., 1960; Ляхович, Шевалеевский, 1962), различия в миграционных свойствах циркония и гафния выше, чем при натриевом метасоматозе. Данное предположение нуждается в тщательной проверке. Щелочность при калиевом метасоматозе, как нам кажется, значительно выше, чем при натриевом. И действительно, альбитизация на конечных этапах обычно заканчивается окварцеванием, что свидетельствует о ее более кислотном характере.

Несколько иной представляется судьба гафния в метасоматических образованиях, связанных со сложными ультраосновными щелочными массивами.

Наиболее вероятной формой переноса циркония и гафния в растворах, образующих карбонатиты и сопутствующие им другие метасоматиты, являются комплексные соединения типа $Na_2[Me(CO_3)_3]$, более устойчивые для гафния (Кухаренко и др., 1960). Поэтому наблюдается заметное обогащение их гафнием относительно циркония. По сравнению с породообразующими минералами пород интрузивных фаз в цирконие-вых минералах метасоматических пород и карбонатитов этих массивов отношение ZrO_2/HfO_2 снижается с 79 до 51 (Кухаренко и др., 1960).

В апатит-форстерит-магнетитовых породах и карбонатитах концентрация циркония и гафния, выщелоченных из больших масс пироксенитов, возрастает настолько, что начинают образовываться собственно циркониевые минералы — бадделеит, циркон и циркелит. Отношение ZrO_2/HfO_2 в этих минералах значительно разнится (табл. 179).

Таблица 179

Среднее значение ZrO_2/HfO_2 в циркониевых минералах карбонатитов
(Кухаренко и др., 1960)

Минерал	ZrO_2/HfO_2
Бадделеит	41
Циркон	49
Циркелит	79

Эти различия, по мнению А. А. Кухаренко и др. (1960), объясняются кристаллохимическими особенностями сравниваемых минералов, исходя из которых Hf^{4+} будет преимущественно концентрироваться в бадделеите по сравнению с цирконом и особенно циркелитом.

Гафний в экзогенных процессах

Данные по содержанию гафния в продуктах различных экзогенных процессов по существу отсутствуют. Турекьян и Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) в своей сводной работе по распределению элементов в земной коре на основании среднего содержания циркония в различных породах земной коры и среднего цирконием-гафниевого отношения дают следующие значения для гафния в осадочных породах и морских осадках:

	Hf, 10^{-4}%
Осадочные породы:	
сланцы	2,8
песчаники	3,9
карбонаты	0,3
Глубоководные морские осадки:	
карбонаты	0,4
глины	4,1

Эти цифры свидетельствуют о том, что в процессе осадконакопления не происходит концентрации гафния. По сравнению с наиболее распространенными изверженными породами — гранитами содержание гафния в осадочных породах и глубоководных осадках на порядок ниже. При этом наиболее обеднены гафнием карбонатные породы различного генезиса.

Гипергенные процессы часто имеют некоторое сходство с процессами метасоматоза, в которых судьба циркония и гафния различается в большей степени, чем в магматических процессах. Поэтому вполне вероятно, что многообразие условий в зоне гипергенеза может существенно влиять на поведение каждого из этих элементов. Результатом этого может явиться существенное разделение циркония и гафния. Поэтому циркониевая минерализация в осадочных породах нетерригенного происхождения заслуживает особого внимания как возможный продукт с наиболее высоким содержанем гафния.

Таким образом, хотя данные по прямому определению гафния в породах немногочисленны, они позволяют сделать некоторые общие выводы.

Прежде всего, можно считать доказанным, что гафний сопутствует цирконию и в начальные этапы образования эндогенных пород также изоморфно входит в структуры породообразующих минералов. Каких-либо резких отклонений в отношениях изоморфных циркония и гафния

не наблюдается. Наоборот, их среднее отношение ZrO_2/HfO_2, равное 40, наиболее характерно для главных типов магматических пород и, по-видимому, отображает первоначальное соотношение этих элементов в магматических расплавах и в земной коре в целом.

По-видимому, лишь при нормальном ходе кристаллизации магмы может иметь место сходная геохимическая история циркония и гафния, которые образуют единые комплексные соединения. При наложении других процессов, особенно метасоматических, с резко меняющимся режимом кислотности-щелочности начинают проявляться индивидуальные различия этих элементов и происходит их четкое разделение.

Собственных месторождений гафний не образует, поскольку встречается только в виде изоморфной примеси в циркониевых минералах. Извлекается он из циркониевых минералов при их переработке.

Исключение в будущем, возможно, составят гранитные пегматиты, содержащие циртолиты с большой концентрацией гафния.

НИОБИЙ

Ниобий открыт в 1801 г. английским химиком Гетчеттом[1]. В периодической системе Менделеева он находится в пятой группе, порядковый номер его 41, атомный вес 92,91.

Структура атома ниобия: $(1s)^2(2s)^2\ (2p)^6(3s)^2\ (3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^6(4d)^4(5s)$.

В настоящее время известны один природный изотоп ниобия — Nb^{93}, и десять искусственных радиоактивных изотопов: Nb^{89}, Nb^{90}, Nb^{91}, Nb^{92}, Nb^{94}, Nb^{95}, Nb^{96}, Nb^{97}, Nb^{98}, Nb^{99}. Долгоживущий из них Nb^{94} с периодом полураспада $18 \cdot 10^4$ лет. Продуктом его распада является стабильный изотоп Zr^{94}. Ранкама (1956) считает, что в природных условиях изотоп Nb^{94} может быть установлен, если проанализировать на изотопный состав цирконий в древних циркониевых минералах.

Ниобий — серый блестящий металл, плотность его 8,6 *г/см*^{3}, температура плавления 2415°, температура кипения 3300°, кристаллическая решетка ниобия — кубическая, объемноцентрированная с $a_0 = 3{,}294$ Å. Ниобий весьма устойчив к действию различных химических реагентов. Соляная, серная, азотная кислоты на него не действуют. На холоду он устойчив против действия царской водки. Растворяется во фтористоводородной кислоте, и особенно интенсивно на него действует смесь фтористоводородной и азотной кислот. Растворяется также в горячих растворах едких щелочей, а лучше всего в расплавленных щелочах, образуя соли ниобиевой кислоты.

На воздухе при обычной температуре не окисляется. При нагревании до 400° покрывается пленкой окисла, выше 600—700° окисляется на воздухе до высшего окисла Nb_2O_5. При температуре выше 600° соединяется с азотом, образуя нитрид — NbN. Углерод и углесодержащие газы при температуре 1200—1400° дают с ниобием карбид NbC — весьма тугоплавкое твердое соединение.

Валентность ниобия в искусственных химических соединениях колеблется от 2^+ до 5^+, но наиболее устойчивыми являются пятивалентные соединения. Для природных соединений ниобия характерна исключительно валентность 5^+.

Ниобий относится к типичным литофильным элементам. В природе известны соединения его исключительно с кислородом. Однако следует отметить, что в сложных ниобатах и силикатах часть кислорода замещается фтором и гидроксильной группой (OH). Координационное число

[1] Вначале элемент был назван колумбием (Cb). Как выяснилось позже, Гетчетт выделил не чистый элемент, а смесь его с танталом. В 1844 г. немецкий химик Розе нашел оба элемента в одном минерале (колумбите) и, сохранив за одним из них название тантал, другой (колумбий) назвал ниобием в честь мифологической Ниобеи — дочери Тантала. Долгое время за ниобием сохранялись оба названия, и только с 1949 г. было установлено единое название — ниобий (Handbook of chemistry and phisics, 1955—1956; Сонгина, 1955).

атома ниобия равно восьми и двенадцати, а Nb^{4+} и Nb^{5+} — шести. Принято считать, что ниобий в магматических расплавах и растворах находится не в виде иона Nb^{5+}, а в виде комплексного иона типа $(NbO_3)^{1-}$.

Ниобий обладает амфотерными свойствами, причем кислотные свойства проявлены сильнее. Подавляющее число природных ниобиевых соединений является солями ниобиевой кислоты. В роли основания он выступает только в трех минералах: ниобоксиде, герасимовските и ниобиевом анатазе. Соли ниобиевой кислоты (ниобаты) обычно нерастворимы в воде.

С галоидами (фтором, хлором, бором и йодом) ниобий образует легкорастворимые и легколетучие соединения, для которых характерны низкие температуры плавления (76—268°) и кипения (254—400°). Фториды ниобия обнаруживают способность к комплексообразованию. Комплексные фториды ниобия летучи и легко растворимы. Эти свойства комплексных фторидных соединений ниобия, по-видимому, имеют большое значение при миграции и концентрации этого элемента в минералообразующих процессах.

Ниобий отличается высокой жароустойчивостью, хорошей теплопроводностью и способностью поглощать газы, высокой антикоррозионной стойкостью, хорошей механической обрабатываемостью. Другими его ценными свойствами являются относительно низкое эффективное сечение поглощения тепловых нейтронов, устойчивость против действия урана, сверхпроводимость.

Главное практическое значение ниобий имеет в качестве легирующей добавки к хромоникелевой нержавеющей аустенитной стали для предохранения ее от межкристаллитной коррозии. Такая сталь с добавками ниобия незаменима в самолетостроении, химическом аппаратостроении, для нефтеперегонных заводов, котлов высокого и сверхвысокого давления.

Разработаны и многие другие марки низко- и высоколегированных сталей и сплавов с добавками 1—4% ниобия. В настоящее время насчитывается более 30 марок таких сталей.

Для областей применения, связанных с высокими температурами, например в реактивных двигателях, ниобию оказывают предпочтение перед танталом ввиду того, что он имеет меньший удельный вес и легче обрабатывается давлением.

Ниобий, тантал и некоторые их сплавы с другими металлами отличаются наиболее высокой температурой перехода в состояние сверхпроводимости. Ниобий используется также в радиотехнике и радиоэлектронике, в сверхтвердых сплавах, в производстве оптического стекла.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Согласно Ранкама (Rankama, Sahama, 1950), ниобий по распространенности в природе занимает 31-е место среди химических элементов. Среднее содержание его в солнечной атмосфере, по данным того же исследователя, составляет 0,001 *мг/м*^{3}; в метеоритах 0,000041% (из них в силикатных — 0,000050 и железных — 0,000020). Изучением распространения ниобия в земной коре занимались и занимаются многие исследователи, и к настоящему времени предложено несколько значений средних содержаний его в земной коре и в изверженных породах (табл. 180). Однако, несмотря на это, кларк ниобия для земной коры еще малодостоверен, что, по-видимому, в первую очередь объясняется трудностью определения малых его количеств, в которых он обычно находится в природных образованиях. Согласно наиболее поздним данным

Таблица 180

Среднее содержание ниобия в земной коре и изверженных породах

Для земной коры	Исследователь	Для изверженных пород	Исследователь
$n \cdot 10^{-7}$	Vogt (1898)	$4 \cdot 10^{-6}$	Behrend, Berg (1927)
$n \cdot 10^{-6}$	Clarke, Washington (1922)	$3 \cdot 10^{-5}$	Гевеши и др. (1935_1)
$3 \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-8}$	То же (1924)	$7{,}69 \cdot 10^{-6}$	» » (1935_2)
$n \cdot 10^{-4} - 10^{-5}$	В. И. Вернадский (1954)	$4 \cdot 10^{-5}$	Hevesy (1932)
$1{,}5 - 2 \cdot 10^{-3}$	Goldschmidt (1937)	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	I. u. W. Noddack (1934)
$7 \cdot 10^{-4}$	Tongeren (1938)	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	Rankama a. Sahama (1950)
$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	А. Е. Ферсман (1953)		
$2 \cdot 10^{-3}$	А. П. Виноградов (1956)		
$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	Mason (1958)		

А. П. Виноградова (1962) и Мезона (Mason, 1958), среднее содержание ниобия в земной коре составляет 0,002%.

Ниобий в земной коре находится в рассеянной форме, фиксируясь в качестве изоморфной примеси главным образом в минералах титана, циркония, железа и тантала, а также образует многочисленные собственные минералы, приуроченные в основном к продуктам поздних стадий минералообразования (пегматитам, альбититам и др.).

В настоящее время известно свыше шестидесяти собственных минералов ниобия, относящихся исключительно к двум классам природных соединений — окислам и силикатам (табл. 181). При этом последние значительно меньше распространены, чем окислы и гидроокислы. Из большого числа собственно ниобиевых минералов только ограниченное количество их образуют значительные, до промышленных скопления (колумбит, пирохлор, лопарит, ильменорутил, фергюсонит, эвксенит и др.), а основная масса их чаще всего является минералогической редкостью.

Следует отметить, что различным комплексам пород и их постмагматическим образованиям свойственны свои парагенетические ассоциации ниобиевых минералов. Для ультраосновных и основных пород минералы ниобия вообще не характерны. Однако ниобиевые минералы встречены в карбонатитах, генетически связанных с массивами щелочных ультраосновных пород, где они представлены дизаналитом, пирохлором, гатчеттолитом и луешитом. Наиболее богаты минералами ниобия породы и жильные дериваты гранитного и щелочного комплексов, для которых известно и наибольшее число их видов. В жильных дериватах и метасоматических образованиях гранитного комплекса минералы ниобия представлены группой колумбит-танталита, микролитом, а также сложными титанониобатами редких земель иттриевой подгруппы и урана. Отчетливо различаются ассоциации ниобиевых минералов агпаитовых и миаскитовых представителей комплекса нефелиновых сиенитов и их постмагматических образований. Для агпаитовых разновидностей характерны лопарит, ниоболопарит, иринит, мурманит, ломоносовит, ферсманит и другие ниобо-титаносиликаты, для миаскитовых разновидностей — пирохлор, бетафит, ферсмит, ильменорутил, эшинит и другие титанониобаты редких земель цериевой подгруппы и тория.

К настоящему времени ниобий, кроме собственных минералов, в тех или иных количествах обнаружен более чем в 90 минералах тантала, ти-

Таблица 181

Минералы ниобия

Минерал	Формула	Колебание содержания Nb_2O_5, %
А. Окислы и гидроокислы		
Группа рутила		
Ильменорутил	$(Ti, Nb, Ta, Fe^{2+})\ O_2$	4,7—22,6
Тапиолит	$Fe\,(Ta, Nb)_2O_6$	9—22
Ниоботапиолит (моссит)	$Fe\,(Nb, Ta)_2O_6$	31
Группа перовскита		
Дизаналит	$(Ca, Ce, Na)\,(Ti, Nb, Fe)\,O_3$	4—26
Лопарит	$(Na, Ca, Ce)\,(Ti, Nb)\,O_3$	7—20,2
Металопарит	$(Ce, Ca)_{1-x}\,(Ti, Nb)\,O_{3-x}\,(OH)_x$	10,8
Ниоболопарит	$(Na, Ce)\,(Ti, Nb)\,O_3$	26,2
Иринит	$(Na, Ce, Th)_{1-x}\,(Ti, Nb)_{3-x}\,(OH)_x$	6,3
Луешит	$NaNbO_3$	До 80
Группа пирохлора		
Пирохлор	$(Na, Ca)_{2-x}\,Nb_2O_6\,(OH, F)_{1+x}$	52—71
Мариньякит	$(Ce, Ca, Na)_{2-x}\,Nb_2O_6\,(OH)_{1+x}$	53—55
Гатчеттолит (уранпирохлор)	$(Ca, U)_{2-x}\,(Nb, Ta)_2O_6\,(OH)_{1+x}$	24—34
Иттрогатчеттолит	$(Ca, Y, U)_{2-x}\,(Nb, Ta)_2O_6\,(OH)_{1+x}$	21
Обручевит	$(Y, U, Ca)_{2-x}\,(Nb, Ti, Ta)_2O_6\,(OH)_{1+x}$	37—38
Бетафит	$(U, Ca)_{2-x}\,(Nb, Ti, Ta)_2O_{6-x}\,(OH)_{1+x}$	21—35
Менделеевит (эльсвортит)	$(Ca, U)_{2-x}\,(Nb, Ti, Ta)_2O_{6-x}\,(OH)_{1+x}$	23—40
Редкоземельный бетафит	$(TR, U, Ca)_{2-x}\,(Nb, Ti, Ta)_2O_{6-x}\,(OH)_{1+x}$	36—37
Титанбетафит	$(Ca, U)_{2-x}\,(Ti, Nb, Ta)_2O_{6-x}\,(OH)_{1+x}$	8—10
Самиресит	$(U, Pb)_{2-x}\,(Nb, Ti, Ta)_2O_{6-x}\,(OH)_{1+x}$	46
Бломстрандит	$(U, Ca)_{2-x}\,(Nb, Ta, Ti)_2O_{6-x}\,(OH)_{1+x}$	23
Группа фергюсонита		
Фергюсонит	$(Y, Ca, U, Th)\,(Nb, Ta)\,O_4$	38—58
Ризерит	$Y\,(Nb, Ti, Ta)\,(O, OH)_4$	36
β-Фергюсонит	$(Y, Ca, Th)\,NbO_4$	41
Группа стибиотанталита		
Стибиоколумбит	$Sb\,(Nb, Ta)\,O_4$	39
Группа колумбита-танталита		
Колумбит	$(Fe, Mn)\,Nb_2O_6$	59—76
Ферроколумбит	$FeNb_2O_6$	57—73
Манганоколумбит	$MnNb_2O_6$	68—75
Танталоколумбит	$(Fe, Mn)\,(Nb, Ta)_2O_6$	40—59
Группа эвксенита-поликраза		
Эвксенит	$Y\,(Nb, Ti)_2\,(O, OH)_6$	27—34
Линдокит	$(Y, Ce, Th, Ca)\,(Nb, Ti, Fe)_2\,(O, OH)_6$	41
Поликраз	$Y\,(Ti, Nb)_2\,(O, OH)_6$	17—29
Ферсмит	$(Ca, Ce)\,(Nb, Ti, Fe)_2\,(O, OH, F)_6$	70—75

Таблица 181 (окончание)

Минерал	Формула	Колебание содержания Nb_2O_5, %
	Группа эшинита	
Эшинит	$(Ce, Nd, Th, Y)(Ti, Nb)_2O_6$	17—26
Синицит	$(Ce, Nd, Th, U)(Ti, Nb)_2O_6$	21
Полимигнит	$(Ca, Fe, Ce)(Zr, Ti, Nb)_2O_6$	12
	Группа самарскита	
Самарскит	$(Fe, Y, U)_2(Nb, Ti, Ta)_2O_7$	32—48
Кальциосамарскит	$(Ca, Y, U)_2(Nb, Ti, Ta)_2O_7$	34—44
Фитингофит	$(Fe, Y, U)_2(Nb, Ti, Ta)_2O_7$	51
Плюмбониобит	$(Ca, Pb, Fe, Y, U)_2Nb_2O_7$	46
Хлопинит	$(Fe, Y, U)_2(Nb, Ti, Ta)_2O_7$	40
	Прочие танталониобаты	
Ампангабеит	$(U, Y, Ca)_{1-x}(Nb, Ti, Ta, Fe)_2O_6$	30—51
Тоддит	$(Fe, Mn, Ca, Y, U)(Nb, Fe, Ta)_2(O, OH)_6 \cdot 5H_2O$	53,7
Ниобоанатаз	?	17,8—21,6
Ниобоксид	Nb_2O_5	?
Герасимовскит	$Nb\,Ti\,(OH)_9$ (?)	43,9—44,9
	Б. Силикаты	
Ненадкевичит	$(Na, Ca)(Nb, Ti)(Si_2O_7) \cdot 2H_2O$	24—25
Ниоболабунцовит	$(Ca, Ba)(Ti, Nb)(Si_2O_7) \cdot 2H_2O$	9—14
Щербаковит	$Na(K, Ba)_2(Ti, Nb)_2(Si_2O_7)_2$	10,44
Ломоносовит	$Na_2(Ti, Nb)_2Si_2O_9 \cdot Na_3PO_4$	3—7
Беталомоносовит	$Na_2(Ti, Nb)_2Si_2O_9 \cdot (Na, H)_3PO_4$	3,05—4,78
Мурмонит	$Na_2(Ti, Nb)_2Si_2O_9 \cdot nH_2O$	6—10
Бетамурманит	$(Na, H)_2(Ti, Nb)_2Si_2O_9 \cdot nH_2O$	6,0
Эпистолит	$(Na, Ca)_{2-x}(Nb, Ti)_2Si_2O_{9-x}(OH)_x \cdot n(H_2O, Na_3PO_4)$	33,56
Ферсманит	$(Ca, Na)_2(Ti, Nb)SiO_5(F, OH)$	15—18
Ниокалит	$Ca_7Nb(SiO_4)(O, F)_2$	16,56
Баотит	$Ba_4(Ti, Nb)_8(Si_4O_{12})ClO_{16}$	10—12

тана, циркония, вольфрама, олова, железа, редких земель и тория (табл. 182). Вхождение ниобия часто в повышенных количествах в минералы указанных элементов объясняется близостью кристаллохимических свойств этих элементов (табл. 183), что позволяет им изоморфно замещать друг друга и иногда образовывать совместно минералы сложного состава. При этом для ниобия установлен как изовалентный, так и гетеровалентный изоморфизм.

Изовалентный изоморфизм проявлен для ниобия и тантала. Практически не известно ниобиевых минералов без тантала и танталовых без ниобия. В минералах групп колумбита-танталита, пирохлора-микролита, эвксенита-поликраза изоморфизм между этими элементами практически не ограничен. Для указанных групп минералов известны как крайние ниобиевые и танталовые члены, так и промежуточные их разности.

Ниобий и тантал представляют собой пример элементов, геохимическая судьба которых тесно связана. Они сопутствуют друг другу во всех природных процессах. В силу резкого преобладания ниобия над танталом в земной коре главная масса последнего рассеивается в ниобиевых минералах, а также в минералах, близких по кристаллохимическим свойствам к ниобию элементов.

Содержание ниобия в минералах-носителях

№ п/п	Минерал	Колебание содержания Nb_2O_5, %	Исследователь
	Минералы тантала		
1	Тантал самородный . . .	1,5 (Nb)	П. П. Пилипенко (1915)
2	Стрюверит	0,2—9,3	Н. Е. Залашкова, Г. А. Сидоренко (1959); А. А. Ситнин, Т. Н. Леонова (1961)
3	Форманит	2,15	Simpson (1909)
4	Стибиотанталит	1,79—18,98	Penfield, Ford (1906); Simpson (1936)
5	Стибиовисмутотанталит	8,75	Bandy (1951)
6	Висмутотанталит (уганд-дит)	1,26—14,76	Wayland, Spenser (1929); Hurlbut (1957)
7	Симпсонит	0,32—6,05	Bowley, Taylor (1939); Macgregor (1946)
8	Танталит	0,2—19,24	Rammelsberg (1871)
9	Ниоботанталит	20,59—39,93	В. И. Кузнецов (1956); В. С. Салтыкова (1959)
10	Ферротанталит	3,57—13,14	Headden (1891)
11	Манганотанталит (альваролит)	0,20—10,33	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
12	Иксиолит	7,63	Simpson (1910)
13	Тантэвксенит (делоренцит)	3,83—15,27	» (1928)
14	Тантполикраз	4,35	» (1909)
15	Танталбетафит	8,70	А. П. Калита, А. В. Быкова (1960)
16	Микролит	0,65—8,45	Quensel (1945); В. С. Салтыкова (1959)
17	Висмутомикролит . . .	0,08	Н. Е. Залашкова, М. В. Кухарчик (1957)
18	Уранмикролит (джалмаит)	0,4—1,41	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ; Дэна и др. (1951)
19	Иттротанталит	3,54—6,71	Brögger (1906); М. В. Соболева, И. А. Пудовкина (1957)
20	Хьёльмит	3,63—16,35	Rammelsberg (1871); Weibul (1887)
21	Торолит	4,40—40,58	Melon, Toussaint (1950)
22	Шетелигит	8,65	Bjørlykke (1937)
	Минералы титана		
23	Ильменит	0,00002—3,80	Fleisher a. oth. (1952); данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
24	Перовскит	0,006—5,49	Fleisher a. oth. (1952); данные Ю. Л. Капустина, ИМГРЭ
25	Рутил	0,013—6,0	Fleisher a. oth. (1952)
26	Брукит	0,01—3,44	» » » Е. И. Семенов (1957)
27	Арканзит	0,01	Rankama (1947)
28	Анатаз	0,032—21,6	Fleisher a. oth. (1952); Е. И. Семенов (1957)
29	Сфен	0,02—10,0	Fleisher a. oth. (1952); К. А. Власов и др. (1959)
30	Иттротитанит	До 1,2	Rankama (1947)
31	Чевкинит	0,90—7,40	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ и Б. А. Макарочкина, УФАН
32	Астрофиллит	0,07—2,15	Данные Э. А. Северова и Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
33	Лампрофиллит	0,01—0,62	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
34	Рамзаит	0,50—3,07	С. М. Кравченко, Е. В. Власова(1959); К. А. Власов и др. (1959)
35	Лабунцовит	1,45—2,33	Е. И. Семенов, Т. А. Бурова (1955)
36	Виноградовит	3,5	Е. И. Семенов и др. (1956)
37	Юкспорит	2,30	Минералы Хибинских и Ловозерских тундр (1937)

Таблица 182 (продолжение)

№ п/п	Минерал	Колебание содержания Nb_2O_5, %	Исследователь
38	Ринколит	1,62—5,50	К. А. Власов и др. (1959); Ю. С. Слепнев (1957)
39	Ловчоррит	2,08—2,60	Ю. С. Слепнев (1957); Т. А. Бурова (1936)
40	Батисит	0,36—0,78	С. М. Кравченко, Е. В. Власова (1959); данные А. Ф. Ефимова, ИМГРЭ
41	Лейкосфенит	0,10	А. Ф. Ефимов, З. Т. Катаева (1959)
42	Бофертисит	0,84	Е. И. Семенов, Чжан Пей-шань (1959)
43	Карнасуртит	2,20—8,20	М. В. Кузьменко, С. И. Кожанов (1959)
	Минералы циркония		
44	Циркон	0—2,0	Данные Е. Б. Халезовой, ИМГРЭ; Rankama (1947, 1948)
45	Циртолит	0,02—0,24	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
46	Вёлерит	10,33—12,85	» И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ; Brögger (1890)
47	Эвдиалит (эвколит)	0,10—4,37	Данные А. Ф. Ефимова и В. Г. Фекличева, ИМГРЭ; К. А. Власов и др. (1959)
48	Каталеит	0,07—3,31	В. С. Салтыкова (1959); данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
49	Эльпидит	1,43	И. П. Тихоненков и др. (1957)
50	Титаноловенит	2,97—3,01	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ; Е. И. Кутукова (1940)
51	Сейдозерит	0,60	Е. И. Семенов и др. (1958)
52	Цирконолит	2,86—3,26	Л. С. Бородин и др. (1956)
53	Власовит	0,33	И. П. Тихоненкова, М. Е. Казакова (1961)
54	Цирфесит	2,40	Е. Е. Костылева (1945)
	Минералы железа, марганца и магния		
55	Магнетит	0,0—0,23	Данные Н. Ф. Челищева и Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
56	Титаномагнетит	0,0—0,055	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
57	Гематит	0,032—2,20	» И. Е. Максимюк и М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
58	Гетит	0,002—0,15	Данные И. Е. Максимюк и Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
59	Лимонит	0,09	Данные И. Е. Максимюк, ИМГРЭ
60	Вернадит	2,18	» Е. И. Семенова »
61	Куплетскит	0,66—2,48	Е. И. Семенов (1956)
62	Турмалин	0,0—0,007	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
63	Ортит	0,03	» А. П. Калиты »
64	Гранат	0,0—0,50	» М. В. Кузьменко, Е. М. Еськовой ИМГРЭ
65	Пироксен	0,0—0,016	Данные Н. Ф. Челищева и М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
66	Эгирин	0,007—0,03	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
67	Эгирин-авгит	0,0—0,024	» Е. М. Еськовой »
68	Роговая обманка	0,0—0,094	» Н. Ф. Челищева, М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
69	Рибекит	0,023—0,33	Данные И. П. Тихоненкова, Э. А. Северова и М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
70	Арфведсонит	0,02	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
71	Флогопит	0,017	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)
72	Биотит	0,0—0,18	Данные Н. Ф. Челищева и Е. М. Еськовой, ИМГРЭ; Rankama (1947, 1948)
73	Хлорит	До 2,5	К. А. Власов и др. (1959)

Таблица 182 (окончание)

№ п/п	Минерал	Колебание содержания Nb_2O_5, %	Исследователь
74	Гизингерит	0,30	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
75	Нонтронит	0,01	В. И. Герасимовский (1936)
76	Ферригаллуазит	0,36	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
	Минералы вольфрама и олова		
77	Вольфрамит	0,0—5,0	Rankama (1947); З. В. Орлова (1956)
78	Шеелит	0,0—0,07	З. В. Орлова (1956)
79	Тунгстит	0,90	То же
80	Касситерит	0,04—2,0	Данные М. В. Кузьменко, В. В. Иванова, ИМГРЭ
	Минералы редких земель, скандия и тория		
81	Рабдофанит (эрикит)	0,0—0,90	В. И. Герасимовский (1937)
82	Стенструпин	0,10—2,13	К. А. Власов и др. (1959); В. И. Герасимовский (1936); данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ
83	Манганостенструпин	2,00	М. В. Кузьменко (1959)
84	Гидроцерит	2,0—2,59	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
85	Тортвейтит	До 0,95	Rankama (1947)
86	Торит	До 0,31	То же
87	Торианит	0,031	В. С. Салтыкова (1959)
	Прочие минералы		
88	Мусковит	0,004—0,065	Данные М. В. Кузьменко, Д. А. Мнеева ИМГРЭ
89	Лепидолит	0,008	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
90	Полилитионит	0,40—0,95	К. А. Власов и др. (1959)
91	Каолинит	0,01	К. А. Власов, Е. И. Кутукова (1960)

Таблица 183

Кристаллохимические свойства ниобия и близких к нему элементов

Свойства	Nb	Ta	Ti	Zr	Hf	Th	TR	Sn	W	Fe	Исследователь
Заряд	5*	5	4	4	4	4	3	4	6	3	—
Радиус иона, Å	0,66	0,66	0,64	0,82	0,82	0,95	1,02	0,67	0,65	0,67	Н. В. Белов, Г. Б. Бокий (1954); Бокий (1960)
Координационное число	6	6	6	6—8	6	6	8	6	6	6	Green (1959)
Ионный потенциал	7,25	7,25	6,25	4,60	4,65	3,63	2,46	5,40	8,82	4,50	Кей, Лэби (1949)
Потенциал ионизации, *в*	49,3	44,8	44,6	33,83	31,0	29,4	19,2	40,57	—	16,24	Green (1959)
Электроотрицательность, *ккал/г·атом*	240	210	260	200	180	170	147	235	235	245	То же
Коэффициент ионного замещения (обмена)	0,28	—	0,28	0,20	0,27	0,16	0,12	0,14	0,28	0,22	» »
Коэффициент энергии решетки	3150	3150	2150	1980	1995	1750	900	2080	1684	1280	А. Е. Ферсман (1953)

* Известны также ионы ниобия 0 и 4+заряда (Green, 1959).

Гетеровалентный изоморфизм для ниобия проявлен более широко. При этом такой изоморфизм возможен двух видов: 1) пятивалентный ион ниобия замещает какой-либо четырехвалентный катион (Ti, Zr, Sn, W и др.) и 2) пятивалентный ион ниобия замещает трехвалентный катион (Fe, TR).

Наиболее распространен первый вид гетеровалентного изоморфизма ниобия, особенно с титаном и цирконием. Следует указать на особенно тесную связь ниобия в геохимической истории с титаном, наличие или отсутствие которого в природных процессах определяет рассеяние или концентрацию ниобия в продуктах этих процессов. Ниобий образует с титаном сложные ниоботитановые минералы, а также входит в качестве изоморфной примеси практически во все титановые минералы (см. табл. 182).

Отношение титана к ниобию в титановых минералах колеблется от 3—5 до 800. Наблюдается уменьшение этого отношения от комплекса ультраосновных пород к щелочным, с одной стороны, и от более ранних минералов к более поздним — с другой.

Анализ химических составов титановых и титано-ниобиевых минералов позволяет предположить, что компенсация валентностей при замещении четырехвалентного титана пятивалентным ниобием осуществляется по следующим основным схемам:

$Ti^{4+} + Ca^{2+} \leftarrow Nb^{5+} + Na^{1+}$ — Лопарит, ниоболопарит, иринит, дизаналит, кнопит, металопарит, сфен, рамзаит, ломоносовит, мурманит и др.

$2Ti^{4+} \leftarrow Nb^{5+} + (Fe, Al)^{3+}$
$3Ti^{4+} \leftarrow 2Nb^{5+} + (Fe, Mn)^{2+}$ — Ильменит, ильменорутил, рутил, брукит, рамзаит, лампрофиллит, карнасуртит, мурманит, ломоносовит и др.

$Ti^{4+} + Th^{4+} \leftarrow Nb^{5+} + Ce^{3+}$ — Минералы группы эвксенита—поликраза.

Геохимическое сродство ниобия с цирконием выражено менее ярко. Несмотря на наличие постоянных примесей ниобия в минералах циркония, содержание его в этих минералах всегда весьма незначительное. Очень редко образуются комплексные ниобо-циркониевые минералы (вёлерит,), что указывает на ограниченный изоморфизм этих элементов из-за значительной разницы их кристаллохимических свойств (см. табл. 183). Наиболее высокие содержания ниобия отмечаются в циркониевых минералах из массивов нефелиновых сиенитов.

В циркониевых минералах отношение циркония к ниобию колеблется от 10 до 3500, при этом наиболее низкое отношение характерно для цирконосиликатов (эвдиалит, эвколит, катаплеит, титаноловенит, эльпидит и др.) из агпаитовых нефелиновых сиенитов, наиболее высокое — для циркона.

При замещении циркония ниобием компенсация валентностей происходит за счет одновременного замещения в циркониевых минералах кальция натрием или циркония железом, редкими землями, либо за счет вхождения в анионную часть минералов фтора, хлора и гидроксильной группы вместо кислорода. В ниобиевых минералах групп пирохлора, ферсмита — эвксенита и др. имеет место изоморфное замещение ниобия титаном и цирконием при одновременном замещении в этих минералах

кальция и натрия редкими землями, ураном и торием. Отношение титана к ниобию в минералах указанных групп колеблется от 0,008 до 0,43 (Еськова, 1960).

Наблюдаются постоянное присутствие в минералах ниобия олова и наличие значительных количеств ниобия в касситерите. Для касситеритов характерно уменьшение содержания ниобия к их более низкотемпературным разностям. Наиболее высокое содержание ниобия обнаружено в касситеритах из гранитных пегматитов (до 2,38%), среднее — в касситеритах кварцево-грейзеновых (0,17—0,65%) и кварц-касситеритовых (0,04—0,28%) образований и минимальное (0,0—0,08%) — в касситеритах сульфидной формации (Борисенко, Лизунов, 1959; Кузьменко, 1960). Интересно отметить, что и в самих гранитных пегматитах, заключающих ниобийсодержащий касситерит, валовое содержание ниобия по сравнению с другими типами касситеритоносных образований является наибольшим.

Указанное закономерное изменение содержания ниобия в касситеритах, а также близость величин радиусов ионов олова (0,67 Å) и ниобия (0,66 Å) и их электроотрицательностей свидетельствуют о большой вероятности вхождения ниобия в касситерит в виде изоморфной примеси на место олова. При замещении ниобием олова компенсация валентностей, по-видимому, осуществляется одновременным вхождением в кристаллическую структуру касситерита главным образом двухвалентного железа: $3Sn^{4+} \leftarrow 2Nb^{5+} + Fe^{2+}$ и частично трехвалентного скандия: $2Sn^{4+} \leftarrow Nb^{5+} + Sc^{3+}$ (Борисенко, Лизунов, 1959; Кузьменко, 1960).

Согласно М. В. Кузьменко (1959), одновременное вхождение в касситерит значительных количеств ниобия и железа может привести к распаду его с образованием смеси касситерита и колумбита, что свидетельствует об ограниченности изоморфизма между оловом и ниобием. В природе такие смеси известны под названием «айналита» и содержат иногда до 10% и выше $(Nb, Ta)_2O_5$.

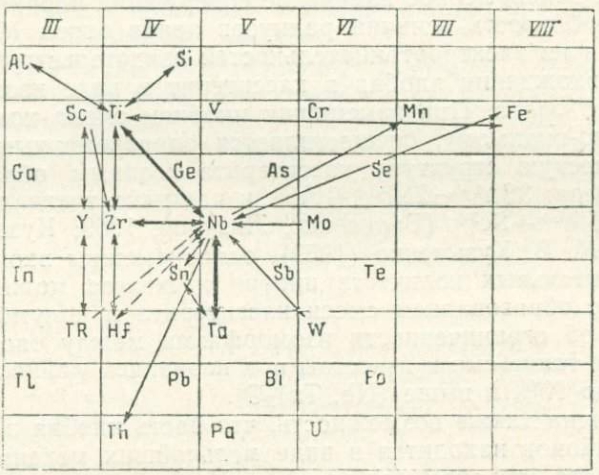
Не исключена также возможность, что часть ниобия в касситеритах некоторых районов находится в виде мельчайших механических включений колумбита, как это было доказано И. Ф. Григорьевым и Е. И. Доломановой (1951).

Часто замещают друг друга в собственных минералах ниобий и вольфрам. Так, в вольфрамите (реже гюбнерите и шеелите) почти всегда присутствует ниобий (Щербина, 1952), а в ниобиевых минералах часто содержится незначительное количество вольфрама. При этом предпочтительнее ниобий входит в минералы вольфрама, чем наоборот. Содержание Nb_2O_5 в вольфрамитах обычно составляет десятые доли процента. В широко распространенных вольфрамовых месторождениях грейзенового и кварцево-жильного типов содержание ниобия колеблется в пределах соответственно 0,08—0,45 и 0,04—0,43% (Борисенко, Лизунов, 1958). Наиболее высокие содержания ниобия отмечаются в вольфрамитах из гранитных пегматитов (до 5%, Rankama, 1947).

Недавно Шрёкке (Schröcke, 1960) доказал экспериментально возможность широкого изоморфизма между ниобием и вольфрамом в вольфрамитах, причем, согласно его данным, с повышением температуры пределы изоморфизма расширяются. До сих пор остается не решенным вопрос о компенсации в этом случае валентностей. Частично она, по-видимому, может осуществляться за счет одновременного вхождения в структуру вольфрамита скандия, который почти всегда присутствует в этом минерале. Однако нахождение в природе ниобий-содержащих вольфрамитов без скандия и постоянно более высокое (в два — десять раз) содержание Nb_2O_5 в вольфрамитах по сравнению со Sc_2O_3

позволили Л. Ф. Борисенко предположить, что компенсация валентностей в этом случае может осуществляться также путем частичного изменения валентностей железа и марганца с низшей на высшую.

В окислах железа, хромите, пироксенах, амфиболах, железистых хлоритах, слюдах и других железосодержащих минералах ниобий, по-видимому, замещает трехвалентное железо. В окислах железа компенсация валентностей, по всей вероятности, осуществляется по схеме $3Fe^{3+} \leftarrow Nb^{5+} + 2(Mn, Mg)^{2+}$, а в силикатах — $2Fe^{3+} + Al^{3+} \leftarrow Nb^{5+} + 2Mg^{2+}$. Постоянное присутствие в некоторых минералах железа титана и прямая зависимость между содержанием ниобия и титана в них позволяют некоторым исследователям предполагать, что ниобий в этих минералах замещает титан (Знаменский и др., 1957; Кузьменко, 1961). В щелочной среде, как предполагает Д. П. Сердюченко (1948), титан довольно часто имеет четверную координацию и замещает Si^{4+}. Возможно, что часть ниобия при этом сопутствует титану.



Фиг. 37. Геохимическая звезда ниобия (по А. Е. Ферсману с добавлениями автора)

В силико-фосфаты редких земель и тория ниобий, по-видимому, входит для компенсации валентностей при замещении фосфора кремнием и четырехвалентного тория трехвалентным церием или лантаном (Кузьменко, 1959):

$2P^{5+} + TR^{3+} \leftarrow 2Si^{4+} + Nb^{5+}$ — монацит, рабдофанит и др.;

$2Th^{4+} \leftarrow Ce^{3+} + Nb^{5+}$ — минералы группы стенструпина, гидроцерит, торит и др.

Присутствие ниобия в высокоглиноземистых слюдах (мусковите, лепидолите, полилитионите) и каолините объясняют изоморфным замещением ниобием алюминия, при этом компенсация валентностей может осуществляться либо одновременным замещением кремния на бериллий или алюминий: $Al^{3+} + Si^{4+} \leftarrow Nb^{5+} + Be^{2+}$; $Al^{3+}_{VI} + Si^{4+}_{IV} \leftarrow Nb^{5+} + Al^{1}_{3}$ (Одикадзе, 1958), либо, по М. В. Кузьменко, одновременным вхождением в кристаллическую решетку этих минералов лития $(2A^{3+}_{IV} \leftarrow Li^{1+} + (Nb, Ta)^{5+}$.

Для более полного представления об особенностях изоморфизма ниобия приведем геохимическую звезду этого элемента, в свое время пред-

ложенную А. Е. Ферсманом (1959) и дополненную автором настоящего раздела на основании личных исследований (фиг. 37).

Таким образом, несмотря на то, что ниобий образует значительное число собственных минералов, дающих иногда крупные скопления, основная масса его в земной коре находится в рассеянном состоянии. Связано это с тем, что ниобий обнаруживает большое сродство с такими элементами, как титан и цирконий, которые в силу своего обычного преобладания над ниобием в природных образованиях являются как бы ведущими для этого элемента. В связи со сказанным серьезных скоплений ниобия при значительном содержании его в исходной магме можно ожидать только в том случае, если эта магма обеднена титаном (или цирконием). Это положение будет проиллюстрировано ниже при анализе распределения ниобия по продуктам различных процессов минералообразования.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Ниобий в рассеянном состоянии встречается во всех типах изверженных пород и их постмагматических образованиях, где главная его масса рассеивается в кристаллических структурах практически всех наиболее распространенных магнезиально-железистых, титановых, циркониевых и титан-цирконийсодержащих минералов. Повышенные концентрации ниобия, приводящие к образованию его собственных минералов и крупных месторождений, наблюдаются в генетической связи с гранитами, нефелиновыми сиенитами и щелочными ультраосновными породами и характерны для магматических, пегматитовых, пневматолито-гидротермальных образований и продуктов их разрушения (см. табл. 194). Однако степень концентрации и пути миграции ниобия в различных процессах минералообразования различны.

Ниобий в магматическом процессе

Среднее содержание ниобия в различных продуктах собственно магматического процесса колеблется от 0,00003 до 0,031%. Наблюдается закономерное увеличение содержания ниобия (табл. 184) от ультраосновных пород к основным, кислым и щелочным (нефелиновым сиенитам).

Таблица 184

Среднее содержание ниобия (%) в различных типах изверженных пород

Породы	По Гольдшмидту (1933)	По А. П. Виноградову (1956)	По Ранкама (1947)	По Турекьяну и Ведеполю (1961)
Мономинеральные ультраосновные	—	—	0,00003	—
Ультраосновные	—	0,0015	0,0016	0,0016
Щелочные ультраосновные	—	—	0,0014	—
Основные	—	—	—	0,0019
Эклогиты	—	—	0,0003	—
Габбро	0,0008	0,002	0,0019	—
Диориты	0,0024	0,00035	0,00036	—
Граниты	0,004	0,002	0,0021	0,0021
Сиениты	—	—	0,0035	0,0035
Нефелиновые сиениты	0,016	—	0,031	—

Таблица 185

Содержание Nb_2O_5 в минералах различных изверженных пород (%)

Минерал	Породы						Исследователь
	ультраосновные (I)	щелочные ультраосновные (II)	основные (III)	граниты (IV)	щелочные граниты и щелочные сиениты (V)	нефелиновые сиениты (VI)	
Магнетит (титаномагнетит) . . .	<0,001	0,0006—0,031	—	—	0,002—0,23	Не обн.	Н. Ф. Челищев (I)*. Ю. Л. Капустин (II), А. А. Кухаренко и др. (II). М. В. Кузьменко (V) и Е. М. Еськова (V и VI).
Ильменит	—	—	0,00002—0,021	0,12—0,36	1,35	0,10—2,21	Флейшер и др. (III, V). Е. Б. Знаменский и др. (IV), В. В. Ляхович (IV), Е. М. Еськова (VI)
Гематит	—	—	—	—	0,28—2,20	—	М. В. Кузьменко (V), Е. М. Еськова (V), Л. С. Бородин (IV)
Перовскит	—	0,17—5,49	0,006	—	—	6—12 (лопарит)	И. П. Тихоненков (II), Л. С. Бородин (II), Ю. Л. Капустин (II), А. А. Кухаренко и др. (II), Флейшер и др. (III),
Рутил, брукит . .	—	—	0,02—0,19	—	—	0,013—0,38	Флейшер и др. (III и VI)
Циркон	—	—	—	0,010	0,02—0,24	0,03—0,18	Е. Б. Знаменский и др. (IV), М. В. Кузьменко(V). Е. М. Еськова и Е. Б. Халезова (VI)
Сфен	—	0,17—0,33	0,03—0,13	—	0,31	0,15—2,92	А. А. Кухаренко и др. (II), Флейшер и др. (III) М. В. Кузьменко (V), Е. М. Еськова (VI).
Гранат	—	0,05—0,09	—	0,025	0,50	—	Л. С. Бородин (II), М. В. Кузьменко (IV), Е. М. Еськова (V)
Пироксены	<0,001	0,0005—0,058	0,0003	0,016	0,0—0,024	0,007—0,03	Л. С. Бородин (II), Н. В. Челищев (I), Ранкама (III), А. А. Кухаренко и др. (II). М. В. Кузьменко (IV), Е. М. Еськова (V и VI).
Роговая обманка	<0,001	—	—	—	0,008—0,033	0,02	Н. Ф. Челищев (I), И. П. Тихоненков (V), М. В. Кузьменко, Э. А. Северов (V), И. П. Тихоненков (VI)
Биотит (флогопит)	<0,001	0,003—0,01	0,0041—0,0062	0,0011—0,0034	0,009—0,069	0,019—0,090	Н. Ф. Челищев (I), Л. С. Бородин (II), М. В. Кузьменко (II, IV, V), Е. Б. Знаменский (IV), Е. М. Еськова (VI)
Мусковит	—	—	—	0,004—0,33	—	—	М. В. Кузьменко, Ранкама, Д. А. Минеев
Астрофиллит . . .	—	—	—	—	1,40—1,58	0,07—1,15	Э. А. Северов (V), Е. М. Еськова (VI), Л. С. Бородин (VI)
Эвдиалит	—	—	—	—	—	0,10—4,37	Е. М. Еськова, Л. С. Бородин
Лампрофиллит . .	—	—	—	—	—	0,03—0,62	» »
Рамзаит	—	—	—	—	—	0,4—3,07	» »

* Данные относ тся к минералу из соответствующего комплекса пород. Использованы в основном неопубликованные материалы сотрудников ИМГРЭ, а также данные Флейшера и др. (Fleischer a. oth., 1952), Е. Б. Знаменского и др. (1957), Ранкама (Rankama, 1947, 1948), А. А. Кухаренко и др. (1961).

Впервые такая особенность распределения ниобия по изверженным породам была подмечена Гольдшмидтом (1933) и затем на большом фактическом материале подтверждена Ранкама (1947).

Содержание ниобия в ультраосновных и основных породах, как правило, ниже кларка для земной коры. Собственных минералов он в них не образует, что и понятно, так как ниобий при обилии в этих породах титана и железа в силу указанных выше причин полностью рассеивается в минералах этих элементов.

В виде незначительной примеси (<0,001%) ниобий в рассматриваемых породах обнаруживается в магнетите, ильмените, пироксене и др. (табл. 185). При этом минералы из основных пород содержат ниобия больше, чем те же минералы из ультраосновных пород.

В щелочных ультраосновных породах среднее содержание ниобия, по Ранкама (1947), ниже кларка его в изверженных породах. Однако А. А. Кухаренко и др. (1961) для щелочных ультраосновных пород Кольского п-ва дают более высокие содержания ниобия (0,013—0,052% при среднем 0,03), что на порядок выше кларка ниобия в изверженных породах и почти в 20 раз выше данных Ранкама для щелочных ультраосновных пород. Согласно Л. С. Бородину, содержание Nb_2O_5 в ийолитах отдельных массивов ультраосновных щелочных пород составляет 0,004—0,016%, а в пироксенитах оно повышается до 0,033—0,057%, что обусловлено наличием в них перовскита. По содержанию ниобия эти породы близки к нефелиновым сиенитам.

В щелочных ультраосновных породах собственных минералов ниобий также не образует, а концентрируется в титансодержащих железистых минералах и минералах титана (перовските, титаномагнетите и др.). При этом минералы более поздних стадий богаче ниобием, чем более ранние минералы. Так, А. А. Кухаренко приводит следующее распределение ниобия по некоторым минералам щелочного ультраосновного комплекса Кольского п-ва (табл. 186).

Таблица 186

Среднее содержание ниобия в минералах щелочных ультраосновных пород Кольского п-ва

(Кухаренко и др., 1961)

Породы	Nb_2O_5, %		
	пироксен	перовскит	сфен
Нормальные и рудные пироксениты	0,005	0,55—0,64	0,24
Нефелиновые пироксениты, ийолит-мельтейгиты	0,011	1,05	—
Щелочные пегматиты	0,015	1,25	0,61
Метасоматические кальцито-амфиболо-диопсидовые	—	1,46	0,95

Основным носителем ниобия в описываемых породах является перовскит, в котором, по данным А. А. Кухаренко для Кольского п-ва, сосредоточено до 50—80% ниобия. В некоторых щелочных ультраосновных массивах установлено значительное по масштабам перовскитовое оруденение, из руд которого ниобий может извлекаться попутно с титаном. Содержание Nb_2O_5 в перовските из этих месторождений достигает 1—2%. Л. С. Бородин выделяет две основные генерации перовскита: раннюю — в пироксенитах и оливинитах и позднюю — в роговообманковых и нефелиновых породах. Для перовскитов ранней генерации характерны более низкое содержание ниобия и пониженная величина отношения $Nb_2O_5 : Ta_2O_5$ до 5 : 1.

В породах гранитного комплекса среднее содержание ниобия близко к кларку его в изверженных породах (Rankama, 1947). Анализ данных по содержанию ниобия в различных гранитоидах СССР, полученных за последние годы сотрудниками ИМГРЭ и другими исследователями, показывает удивительно постоянное содержание в них этого элемента, колеблющееся в пределах 0,002—0,004%. Наблюдается обогащение ниобием альбитизированных и грейзенизированных разновидностей гранитов (до 0,2% Nb_2O_5). Содержание ниобия в них в десятки, а в некоторых случаях в сотни раз превышает кларковые величины для гранитов (см. ниже, стр. 367), но такое обогащение связано уже с привносом ниобия поздними метасоматозпроизводящими растворами.

В гранитоидах ниобий обычно рассеивается в титансодержащих, железистых, титановых и циркониевых минералах: биотите, пироксенах, роговых обманках, магнетите, мусковите, гематите, ильмените, рутиле, цирконе и др. (см. табл. 185). Наиболее высокие содержания Nb_2O_5 отмечаются в ильмените — 0,12—1,35, гематите — до 2,20, магнетите — до 0,23, цирконе — до 0,24 и сфене — 0,31%. Как показали исследования Е. Б. Знаменского и др. (1957) на примере одного из массивов моноцитоносных гранитов Калбы, в этих гранитах 80—85% всего ниобия сосредоточено в биотите, ильмените и цирконе, причем на биотит приходится 60—85%. Для ортитоносных гранитов, главным титановым минералом которых является сфен, Л. В. Таусон (1961) на основании косвенных данных допускает иное распределение ниобия по минералам. Он считает, что в этом случае около 50% ниобия связано со сфеном, а остальной ниобий распределяется между биотитом и роговой обманкой.

Изучая один из массивов мусковитовых гранитов Восточного Забайкалья, М. В. Кузьменко (1961) установила, что в этом типе гранитов основным носителем ниобия является мусковит. В нем сосредоточено до 98—99% Nb_2O_5 от общего количества этого элемента в граните.

Таким образом, главными минералами-носителями ниобия в гранитах являются биотит, ильменит, сфен, циркон или мусковит в зависимости от их минералогического состава.

Очень редко в отдельных гранитных массивах на последних стадиях их кристаллизации ниобий образует самостоятельные минералы преимущественно группы колумбита, а в подщелоченных разностях — пирохлора (Нигерия, плато Джос и др.).

В массивах нефелиновых сиенитов среднее содержание ниобия (0,031%) выше, чем во всех других типах изверженных пород (Rankama, 1947). Среднее содержание ниобия в отдельных массивах нефелиновых сиенитов СССР колеблется от 0,010 до 0,09%, причем обычно оно ниже кларка для нефелиновых сиенитов вообще (табл. 187). Повышенные содержания ниобия обычно приурочены к более молодым интрузивным фазам массивов нефелиновых сиенитов. Кроме того, концентрация ниобия отмечается в участках, располагающихся под мономинеральными горизонтами в хорошо дифференцированных интрузивах нефелиновых сиенитов (Кольский п-ов), а также в приконтактовых интенсивно альбитизированных, реже карбонатизированных зонах (Урал). В таких участках и зонах среднее содержание ниобия в десятки раз выше кларковых величин и средних содержаний в материнских породах (Еськова, 1960).

Довольно часто наблюдается обогащение ниобием метасоматических образований типа фенитов, развивающихся в контакте массивов

Таблица 187

Среднее содержание ниобия в различных типах щелочных пород

Массив, порода	Nb_2O_5, %	Исследователь
Ловозерский		
Среднее по массиву	0,10 —0,15	К. А. Власов и др. (1959); В. И. Герасимовский и др. (1959)
Мончикиты (дайковая серия)	0,012—0,015	В. И. Герасимовский и др. (1959)
Пойкилитовые содалитовые сиениты	0,052—0,41	То же
Тавиты	0,03 —0,057	К. А. Власов и др. (1959)
Пойкилитовые нефелиновые и гидросодалитовые сиениты	0,004—0,13	То же
Уртиты	0,057—0,25	В. И. Герасимовский и др. (1959)
Ийолит-уртиты	0,007—0,068	К. А. Власов и др. (1959)
Фойяиты	0,037—0,16	То же
Эгириновые луявриты	0,09 —0,66	» »
Роговообманковые »	0,06 —0,12	» »
Эвдиалитовые »	0,06 —0,20	» »
Порфировидные »	0,046—0,14	В. И. Герасимовский и др. (1959)
Порфировидные юиты	0,03 —0,92	К. А. Власов и др. (1959)
Равномернозернистые нефелиновые сиениты	0,034	В. И. Герасимовский и др. (1959)
Порфировидные нефелиновые сиениты	0,050	То же
Хибинский		
Среднее по массиву	0,010	Л. С. Бородин (1955)
Фойяиты	0,020	То же
Хибиниты	0,008	» »
Рисчорриты	0,008	» »
Ийолит-уртиты	0,030	» »
Средний Тиман		
Щелочные сиениты	0,011—0,025	Данные Т. А. Ивановой, ИМГРЭ
Вишневогорский		
Среднее по массиву	0,035	Е. М. Еськова (1959)
Миаскиты	0,036	То же
Биотитовые сиениты	0,026	» »
Эгирин-авгит-микроклиновые фениты	0,019	» »
Гнейсы (вмещающие)	0,006	» »
Ильменогорский		
Среднее по массиву	0,016	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Миаскиты	0,016	То же
Биотитовые сиениты	0,011	» »
Гнейсы (вмещающие)	0,004	» »
Борсуксайский		
Миаскиты	0,11	» »
Либенеритовые сиениты	0,036	» »
Биотитовые сиениты	0,023	» »
Амфиболовые сиениты	0,012	» »
Кара-Сырский		
Миаскиты	0,023	» »
Альбитизированные миаскиты	0,037	» »

Таблица 187 (окончание)

Массив, порода	Nb_2O_5, %	Исследователь
Булан-Кульский		
Шорломитовые нефелиновые сиениты	0,002	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Тагашетский		
Шорломитовые нефелиновые сиениты	0,006	То же
Кийский		
Нефелиновые сиениты	0,015	» »
Ийолит-уртиты	0,067	» »
Татарский		
Нефелиновые сиениты	0,020	» »
Инаглинский		
Щелочные сиениты	0,001—0,006	Данные А. Ф. Ефимова, ИМГРЭ
Джекондинский		
Меланит-тералитовые нефелинсодержащие и нефелиновые сиениты	0,001	Данные С. М. Кравченко, Е. В. Власовой, ИМГРЭ
Арканзас, США		
Нефелиновые сиениты	0,016—0,035	Fleisher a. oth (1952)
Щелочные породы	0,02 —0,27	То же
измененные щелочные породы	До 1,6—3,0	» »
Нью-Мексико, США		
Нефелиновые сиениты	0,02—0,03	» »
Эвдиалитовые сиениты	0,34	» »
Юлианехааб, Гренландия		
Нефелиновые сиениты	0,21—0,32	» »
Португалия		
Нефелиновые сиениты	0,04	» »
Нью-Джерси, США		
Нефелиновые сиениты	0,01	» »
Техас, США		
Щелочные породы	0,02—0,05	» »

нефелиновых сиенитов с кислыми породами. В этом случае наблюдается вынос ниобия из интрузивов в экзоконтактные зоны, в результате чего формируются первичные ореолы рассеяния этого элемента. Содержание ниобия в фенитизированных участках обычно на порядок выше, чем в гнейсах, за счет которых они образовались. Так, в эгирин-авгит-микроклиновых фенитах Вишневогорского массива среднее содержание пятиокиси ниобия составляет 0,019%, в то время как в гнейсах оно равно только 0,006 (см. табл. 187).

В нефелиновых сиенитах ниобий наряду с рассеянием в главных темноцветных минералах (биотите, лепидомелане, эгирине, эгирин-авгите и арфведсоните) в более значительных количествах входит в минералы титана (ильменит, сфен, рамзаит, лампрофиллит и др.) и цир-

кония (эвдиалит, ловозерит, циркон, катаплеит и др.). В агпаитовых нефелиновых сиенитах, характеризующихся повышенными содержаниями титана и циркония, ниобий в главной своей массе сосредоточен в минералах этих элементов. На поздних стадиях формирования массивов агпаитовых сиенитов он вместе с титаном и цирконием образует общие минералы, в которых содержание Nb_2O_5 достигает 10—15%. В миаскитовых нефелиновых сиенитах, содержащих по сравнению с агпаитовыми разностями гораздо меньше титана и циркония, ниобий наряду с рассеянием в биотите и ильмените концентрируется на поздних стадиях формирования массивов с образованием собственного минерала — пирохлора. Показательным в этом отношении является распределение ниобия в минералах миаскитов Вишневых гор (табл. 188).

Таблица 188

Баланс распределения Nb_2O_5 в миаскитах Вишневогорского массива

Минерал	Среднее содержание минерала в породе, %	Nb_2O_5, %		Количество Nb_2O_5, приходящееся на каждый минерал *, %
		в минерале	в породе за счет каждого минерала	
Биотит	4,41	0,032	0,00141	3,3
Ильменит	0,73	1,95	0,01424	34,6
Сфен	0,06	0,80	0,00048	1,1
Циркон	0,1	0,02	0,00002	—
Пирохлор	0,04	62,83	0,02513	61,0

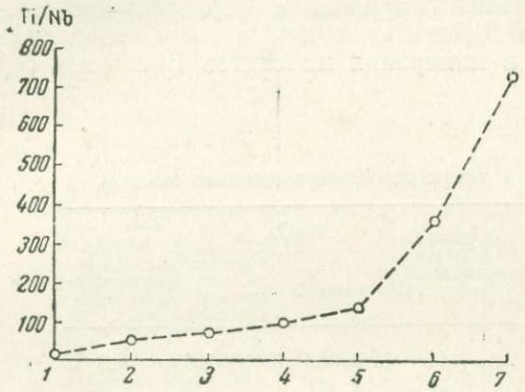
* По отношению к общему содержанию (0,036) в породе.

Установлено, что чем выше среднее содержание ниобия в щелочной магме и чем меньше в ней титана и циркония, тем при прочих равных условиях создаются более благоприятные предпосылки для образования на поздних стадиях формирования массивов щелочных пород собственных минералов ниобия (Бородин, 1955). В агпаитовых нефелиновых сиенитах концентрация ниобия по отношению к титану и цирконию, за небольшим исключением, меньше (Ti : Zr : Nb колеблется от 6 : 8 : 1 до 50 : 11 : 1), чем в миаскитовых (от 1 : 2 : 2 до 14 : 2 : 1).

На распределение ниобия в нефелиновых сиенитах большое влияние оказывает общий химизм давшей им начало щелочной магмы. Наиболее характерной особенностью агпаитовых нефелиновых сиенитов, как известно, является резкое преобладание в их химическом составе щелочей над алюминием при недостатке кремнезема. Это приводит к тому, что в процессе кристаллизации агпаитовых нефелиновых сиенитов образуются сложные щелочные железо-, ниобо- и цирконосиликаты (эгирин, арфведсонит, мурманит, ломоносовит, лампрофиллит, рамзаит, эвдиалит, мезодиалит, ловозерит, катаплеит и др.), в которых Nb, Ta, Ti, Zr и Fe компенсируют в кристаллических структурах минералов недостаток алюминия. Недостаток алюминия и кремния по отношению к щелочам наблюдается в этих породах на всех стадиях процесса минералообразования, вследствие чего интервал кристаллизации сложных щелочных силикатов Fe, Ti, Zr, содержащих Nb, сильно растянут во времени. Геохимическое родство ниобия с титаном и в меньшей мере с цирконием, высокое содержание в магме Na, TR, Fe, F, H_2O и др., входящих в минералы для компенсации валентностей при

замещении титана и циркония ниобием (см. схемы изоморфизма), а также более высокое содержание титана и циркония по сравнению с ниобием — все это способствует рассеянию ниобия, и в агпаитовых нефелиновых сиенитах собственные минералы ниобия, как правило, не образуются.

В миаскитовых нефелиновых сиенитах, в которых не наблюдается недостатка алюминия по отношению к щелочам, при общей насыщенности кремнеземом титан, цирконий и ниобий образуют простые силикаты или окислы. Отмеченная особенность химического состава миаскитовой магмы, а также более низкое содержание в ней железа и титана по сравнению с агпаитовыми нефелиновыми сиенитами приводят к тому, что указанные элементы образуют собственные минералы в очень коротком интервале времени (биотит, ильменит и др.). Интервал времени, когда возможен широкий изоморфизм между титаном и ниобием, сужается, вследствие чего на поздних стадиях формирования щелочных пород этого типа ниобий образует также собственные минералы. При этом до 40—50% ниобия фиксируется на ранних стадиях минералами железа и титана и, следовательно, примерно столько же ниобия концентрируется в его собственных минералах (см. табл. 188).



Фиг. 38. Отношение Ti/Nb в различных типах пород сложного Аксугского интрузива (по М. В. Кузьменко)

1 — лейкократовые граниты; *2* — биотитовые граниты; *3* — кварцевые сиениты; *4* — граносиениты; *5* — сиениты; *6* — диориты; *7* — габбро

Приведенные выше данные по различным типам пород свидетельствуют о том, что к конечным стадиям магматического процесса увеличиваются как валовое содержание ниобия, так и концентрация его по отношению к титану.

В различных изверженных породах отношение Ti/Nb колеблется от 10—15 до 500—1000, причем оно отчетливо увеличивается от нефелиновых сиенитов через граниты к ультраосновным породам. Для сложного Аксугского массива изменение отношения Ti/Nb в различных типах изверженных пород можно изобразить в виде следующего графика (фиг. 38).

Действительно, только с нефелиновыми сиенитами, для которых характерно самое низкое Ti/Nb отношение, связаны значительные концентрации ниобия и месторождения его собственных минералов.

Согласно Дегенхардту (Degenhardt, 1957) и Ранкама (Rankama, 1950), содержание ниобия и циркония закономерно возрастает от 0,006 для Zr и 0,0016% для Nb в ультраосновных породах до 0,068 Zr и 0,031% Nb в нефелиновых сиенитах, т. е. отношение циркония к ниобию изменяется от двух в нефелиновых сиенитах до четырех в ультраосновных породах. Однако в некоторых массивах нефелиновых сиенитов это отношение является очень высоким. Так, в эвдиалитовых луявритах Ловозерского массива содержание ZrO_2 колеблется от 0,56 до 3,45%, а Nb_2O_5 — от 0,06 до 0,28% и, следовательно, отношение Zr/Nb составляет 9—12. В этих породах, несмотря на относительно высокое

содержание ниобия, собственных минералов он не образует, рассеиваясь в минералах группы эвдиалита (0,54—1,16% Nb_2O_5).

Указанная выше общая тенденция повышения содержания ниобия от ультраосновных и основных пород через кислые к щелочным отображается и в содержании этого элемента в одних и тех же минералах-носителях из различных пород. Как правило, в минералах из щелочных пород и гранитов ниобий содержится в больших количествах, чем в тех же минералах из основных и ультраосновных пород. Так, в биотите содержание Nb_2O_5 увеличивается от ультраосновных и основных пород к кислым от 0 до 0,034%; наиболее высокие содержания ниобия (до 0,09%) характерны для ниобия из щелочных пород (щелочных гранитов, нефелиновых сиенитов).

В минералах групп пироксенов и роговых обманок наиболее высокие содержания ниобия наблюдаются в их щелочных разновидностях, развитых в щелочных гранитах, щелочных сиенитах и нефелиновых сиенитах (см. табл. 185).

Содержание Nb_2O_5 в ильмените колеблется от 0,00002 до 0,02 в основных и ультраосновных породах, возрастает до 0,36 в гранитах и достигает 2,20% в нефелиновых сиенитах. При этом в каждом типе пород, в свою очередь, наиболее высокие содержания Nb_2O_5 характерны для ильменитов из щелочных разновидностей. Если в ильменитах из гранитов содержание Nb_2O_5 достигает 0,36%, то в ильменитах из щелочных гранитов оно возрастает до 1,35%.

Следует также отметить, что в одном и том же комплексе пород минералы-носители более ранних образований содержат всегда меньше ниобия, чем более поздних (см. табл. 186).

Ниобий в пегматитовом процессе

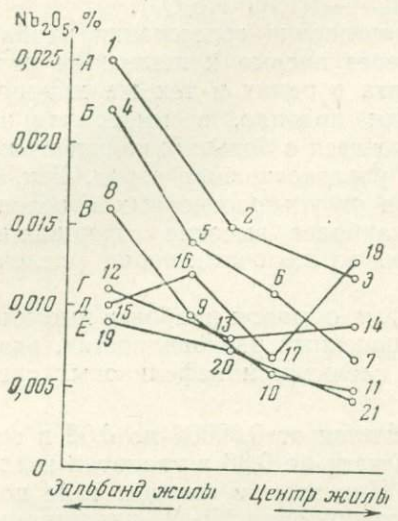
Гранитные пегматиты, как правило, характеризуются повышенной концентрацией ниобия по сравнению с содержанием его в материнских породах.

В редкометальных гранитных пегматитах отдельных пегматитовых полей Советского Союза среднее содержание Nb_2O_5 колеблется в пределах 0,003—0,035%, что в некоторых случаях примерно в десять раз

Таблица 189

Содержание ниобия в редкометальных гранитных пегматитах

Пегматиты	Nb_2O_5, %	Исследователь
Недифференцированные слабозамещенные	До 0,01 $(Nb,Ta)_2O_5$	Н. А. Солодов (1959)
Слабодифференцированные интенсивно-замещенные	0,01—0,027	М. В. Кузьменко (1963)
Дифференцированные интенсивно-замещенные:		
микроклин-альбитовые	0,009—0,020	Н. А. Солодов (1959)
альбитовые	0,010—0,015	Н. А. Солодов (1959)
Альбит-сподуменовые	0,002—0,031	Ю. С. Слепнев, Г. Б. Мелентьев (1962); Н. А. Солодов (1959)



Фиг. 39. Характер изменения содержания ниобия в рудных зонах отчетливо-зональных редкометальных гранитных пегматитов в направлении от зальбандов к центру жил (по Н. А. Солодову)

Жила *А*: *1* — кварц-альбитовая зона и зона сахаровидного альбита; *2* — кварц-альбит-сподуменовая зона; *3* — зона чешуйчатого мусковита.

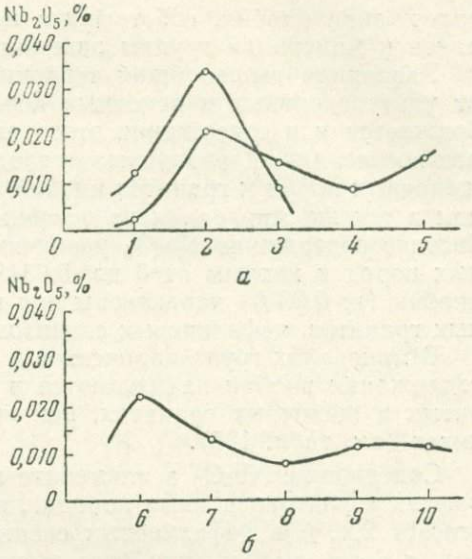
Жила *Б*: *4* — Зоны сахаровидного альбита и клевеландита; *5* — клевеландит-сподуменовая зона; *6* — кварц-сподуменовая зона; *7* — зоны чешуйчатого лепидолита.

Жила *В*: *8* — кварц-мусковитовая зона; *9* — зона клевеландит-сподуменовая; *10* — кварц-сподуменовая зона; *11* — зоны мелкопластинчатого альбита.

Жила *Г*: *12* — зона крупнотаблитчатого альбита; *13* — зона псевдографическая кварц-альбитовая (разновидность зоны редкометального замещения); *14* — зоны редкометального замещения.

Жила *Д*: *15* — гнезда кварц-мусковитового комплекса; *16* — зоны комплекса сахаровидного альбита; *17* — кварц-клевеландит-сподуменовый комплекс; *18* — гнезда чешуйчатого лепидолита.

Жила *Е*: *19* — гнезда кварц-мусковитового комплекса в блоковом микроклине; *20* — гнезда сахаровидного альбита; *21* — кварц-клевеландитовая зона



Фиг. 40. Кривые распределения Nb_2O_5 в замещающих (рудных) комплексах пегматитовых жил Монгольского Алтая (по М. В. Кузьменко)

Зоны: *1* и *6* — гнездовидного сахаровидного альбита; *2* — кварц-мусковитового комплекса; *3* и *7* — клевеландит-сподуменовая; *4* и *9* — кварц-сподуменовая; *5* — мелкопластинчатого альбита; *8* — лепидолитовая; *10* — мусковитовый замещающий комплекс

выше кларка ниобия для гранитов (табл. 189). Наиболее высокие содержания Nb_2O_5 установлены для полнодифференцированных и сложнозамещенных гранитных пегматитов. В альбит-сподуменовых пегматитах (V тип, по К. А. Власову) ниобий, как правило, содержится в меньших количествах, чем в полнодифференцированных сложнозамещенных редкометальных пегматитах. Содержание ниобия в слаборазвитых недифференцированных пегматитах близко или несколько выше его кларка в гранитах (см. табл. 189).

Следует, однако, указать, что ниобий по сравнению с танталом и другими редкими элементами по типам пегматитов распределяется гораздо равномернее. Анализ данных, полученных сотрудниками ИМГРЭ (табл. 190), показывает, что в самих пегматитовых телах минимальным содержанием ниобия (тысячные доли %) характеризуются блоковые и мономинеральные зоны микроклина и кварца (<0,001—0,004 Nb_2O_5), а также мелкозернистые пегматоидные зоны (0,005% Nb_2O_5); максимальные (сотые доли %) замещающие — альбитовые, слюдяные и др.—

Таблица 190

Содержание ниобия в различных парагенетических комплексах редкометальных гранитных пегматитов

Пегматитовое поле	Парагенетические комплексы в генетической последовательности	Nb_2O_5, %	Исследователь
Сибирь	Кварц-мусковит-микроклиновый (ранний)	0,0073—0,023	Данные Ю. С. Слепнева, И. Б. Недумова, ИМГРЭ
	Микроклиновый	0,004	То же
	Кварц-турмалиновый	0,012	» »
	Кварц-сподуменовый	0,018	» »
	Альбитовый (крупнопластинчатый)	0,008	»
	Альбитовый (мелкозернистый)	0,006—0,016	» »
	Кварц-мусковитовый (замещающий)	0,012—0,013	» »
Восточная Сибирь	Кварц-альбитовый (мелкозернистый)	0,008—0,017	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
	Альбитовый (мелкозернистый)	0,005—0,013	То же
	Клевеландитовый с мусковитом	0,012	» »
	Кварц-альбит-сподуменовый	0,013	» »
Монгольский Алтай	Кварц-альбит-мусковитовый (мелкозернистый)	0,008—0,018	» »
	Сахаровидный альбит	0,0010—0,022	» »
	Кварц-мусковитовый (крупнокристаллический)	0,008—0,016	» »
	Клевеландит-сподуменовый	0,010—0,014	» »
	Кварц-сподуменовый	0,006—0,011	» »
	Мелкопластинчатый альбит с лепидолитом	0,009	» »
	Лепидолитовый	0,07	» »
Европейская часть СССР	I. Альбит-микроклиновые пегматиты с минералами Li, Rb, Cs		Н. А. Солодов (1959)
	Таблитчатый альбит с кварцем и сподуменом	0,011	То же
	Блоковый микроклин	0,005	» »
	Зона псевдографического кварц-альбита	0,008	» »
	Зона редкометального замещения	0,009	» »
	II. Альбитовые пегматиты со сподуменом		
	Зона апографического кварц-альбита и сахаровидного альбита	0,025	» »
	Зона кварц-альбит-сподумена	0,015	» »
	» чешуйчатого мусковита	0,012	» »
	» сливного кварца	Не обн.	» »

комплексы (до 0,070% Nb_2O_5). В отчетливо зональных пегматитовых телах содержание ниобия в рудных замещающих комплексах (фиг. 39, 40), как правило, уменьшается в направлении от зальбандов к центру жил (Солодов, 1959; Кузьменко, 1959). Лишь незначительная часть ниобия в гранитных пегматитах рассеивается в минералах тантала — танталите, тапиолите, микролите, тантэвксените, тантполикразе, симпсоните и др. (см. табл. 182), а также в слюдах — 0,004—0,065, гранате — до 0,007, турмалине — до 0,007, ильмените — 0,003—0,28, касситерите — 0,05—3,05, вольфрамите — до 5, рутиле — до 6, анатазе — 1,8% и др.

Согласно Н. А. Солодову (1958), в сложнозамещенных гранитных пегматитах Кольского п-ва рассеянный ниобий составляет только около 4% от среднего содержания его в этих пегматитах.

Следует отметить, что в некоторых минералах тантала (ниоботанталит, манганотанталит, тантэвксенит, стибиотанталит и др.) ниобий содержится иногда в значительных количествах (до 40% Nb_2O_5), однако этих минералов в пегматитах мало и на баланс ниобия они не оказывают существенного влияния. То же можно сказать о касситерите, рутиле, вольфрамите и других минералах, присутствующих в гранитных пегматитах, как правило, в небольших количествах.

Значительные колебания в содержании ниобия в минералах-носителях зависят, по-видимому, в первую очередь от валового его содержания в пегматитах, а также от степени дифференциации их и некоторого увеличения содержания ниобия к конечным стадиям их формирования.

Учитывая, что из всех перечисленных выше минералов слюды в гранитных пегматитах имеют наиболее широкое распространение и содержат до 0,065% Nb_2O_5, можно считать их основными минералами-носителями рассеянного ниобия в этих пегматитах (Кузьменко, 1961).

Главная масса ниобия в гранитных пегматитах концентрируется в виде его собственных минералов группы танталита-колумбита.

Интересно отметить, что в недифференцированных и незамещенных пегматитах из минералов этой группы преимущественно развивается колумбит, правда, встречающийся крайне редко. В полнодифференцированных пегматитах представлены промежуточные разновидности группы — тантало-колумбит и ниоботанталит. В интенсивно замещенных пегматитах развиты преимущественно танталит и ниоботанталит (Гинзбург, 1956; Кузьменко, 1959). По данным М. В. Кузьменко, для изученных ею тантало-ниобатов из пегматитов Восточного Забайкалья отношение пятиокисей тантала и ниобия от начала к концу пегматитового процесса меняется от 1 : 5 до 5 : 1. В некоторых наиболее развитых пегматитовых телах при наличии в замещающем комплексе лепидолита тантало-ниобаты представлены манганотанталитом, микролитом, торолитом и др.

В пегматитах щелочных гранитоидов ниобий концентрируется в редкоземельных титано-ниобатах (фергюсоните, поликразе и др.), а также в минералах титана, циркония и железа.

Щелочные пегматиты нефелиновых сиенитов, по имеющимся в настоящее время данным, в большинстве случаев содержат ниобий в количествах, близких к содержанию его в материнских породах. Только в некоторых пегматитовых телах, наиболее крупных и наиболее интенсивно замещенных, содержание ниобия в три — пять раз выше кларка его для нефелиновых сиенитов (табл. 191). В отдельных щелочных пегматитах, связанных обычно с миаскитовыми массивами, в случае наложения на них более поздней постмагматической альбитизации среднее содержание Nb_2O_5 достигает значительных величин (0,2—0,5%).

В пегматитах агпаитовых нефелиновых сиенитов ниобий на ранних стадиях их формирования собственных минералов не образует. Он вместе с титаном и цирконием входит в виде изоморфной примеси в темноцветные минералы этих пегматитов — пироксены, амфиболы и слюды либо образует совместно с теми же элементами ниоботитаносиликаты и сложные окислы (лопарит, ферсманит, вёлерит, ломоносовит, мурманит, карнасуртит, ловчоррит, ринколит и др.), в которых содержание титана и циркония значительно превышает содержание ниобия

Таблица 191

Содержание ниобия в щелочных пегматитах

Пегматитовое поле	Тип пегматита	Nb_2O_5, %	Исследователь
Урал	Слабоальбитизированные нефелин-полевошпатовые	0,018—0,027	Данные Е. М. Еськовой, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ М. Г. Исакова и др.
	Альбитизированные и цеолитизированные нефелин-полевошпатовые	0,077—0,15	То же
	Интенсивно альбитизированные щелочные	0,25—0,35	» »
	Силифицированные щелочные с наложенной альбитизацией	0,10—0,25	» »
	Фенитизированные и альбитизированные гранитные (с наложенным щелочным метасоматозом)	0,05—0,08	» »
Южная Якутия	Эгирин-экерманит-микроклиновые с зонами альбита и натролитовыми гнездами	0,002—0,006	Данные А. Ф. Ефимова, ИМГРЭ

(Nb_2O_5 не превышает 12%). Минералы ниобия — ниоболопарит, эпистолит, герасимовскит и ненадкевичит — с более высоким содержанием ниобия (до 45% Nb_2O_5) образуются на поздних стадиях формирования наиболее крупных и хорошо развитых пегматитовых тел, генетически связанных с более молодыми комплексами агпаитовых сиенитов. Такие пегматиты обычно характеризуются невысоким содержанием Ti, Zr и Fe, роль которых на поздних стадиях пегматитового процесса совсем ничтожна.

В пегматитах миаскитовых нефелиновых сиенитов главная масса ниобия концентрируется в его собственных минералах: пирохлоре, мариньяките, ильменорутиле, ферсмите, эшините, бетафите, менделеевите, бломстрандите и др. Кроме того, нередко он присутствует в минералах титана и железа (ильмените, сфене, биотите), являющихся в большинстве своем более ранними, чем минералы ниобия, а также в цирконе (табл. 192), однако в балансе ниобия эти минералы играют незначительную роль.

Для заключающего этапа формирования этих пегматитов — стадии цеолитизации — ниобий не характерен. В эту стадию под воздействием гидротермальных растворов пирохлор ранних стадий переходит в гидропирохлор, т. е. в силу незначительной подвижности в этом процессе ниобия происходит только некоторое перераспределение его.

В отличие от пегматитов агпаитовых нефелиновых сиенитов, пегматиты миаскитовых сиенитов всегда содержат значительно больше собственных ниобиевых минералов, хотя валовое содержание ниобия в этих пегматитах в некоторых случаях одинаковое. Это можно объяснить тем, что в пегматитах миаскитовых нефелиновых сиенитов, как и в самих миаскитах, содержится лишь незначительное количество титана и железа, благодаря чему ниобий в них рассеивается в меньшей степени.

В пегматитах основных и ультраосновных пород ниобий находится исключительно в рассеянной форме, фиксируясь в минералах титана и железа (пироксен, роговая обманка, биотит и магнетит). Содержание Nb_2O_5 в них, по данным химических анализов,

Таблица 192

Содержание ниобия в минералах щелочных пегматитов

Минерал	Nb_2O_5, %		Исследователь
	агпаитовые	миаскитовые	
Ильменит	0,26—1,44	0,93—1,55	К. А. Власов и др. (1959)
Рутил	3,00—5,85		Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ; Е. И. Семенов (1957)
Брукит	3,44	Не опр.	Е. И. Семенов (1957)
Анатаз	2,10—21,6	» »	То же
Цирфесит	2,40	—	Е. Е. Костылева (1945)
Рабдофанит	0,0—0,90	Не опр.	В. И. Герасимовский (1937)
Циркон	—	0,0—0,18	Данные Е. Б. Халезовой и Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Сфен	0,44—10,0	2,53—3,80	К. А. Власов и др. (1959); данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Эвдиалит	0,71—4,37	—	Данные Е. М. Еськовой и В. Г. Фекличева, ИМГРЭ
Катаплеит	0,07—3,31	—	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ; В. С. Салтыкова (1959)
Эльпидит	1,43	—	Данные И. П. Тихоненкова, ИМГРЭ
Титаноловенит	2,97—3,01	—	Е. И. Семенов и др. (1958); Е. И. Кутукова (1940)
Сейдозерит	0,60	—	Е. И. Семенов и др. (1958)
Чевкинит	—	0,90—7,40	Данные Е. М. Еськовой, Б. А. Макарочкина, ИМГРЭ и УГУ
Астрофиллит	0,07—2,15	—	Rankama (1949); данные Е. М. Еськовой и Э. А. Северова, ИМГРЭ
Лампрофиллит	0,01—0,62	—	К. А. Власов и др. (1959)
Рамзаит	0,50—3,07	—	К. А. Власов и др. (1959); С. М. Кравченко, Е. В. Власова (1959)
Лабунцовит	1,45—2,33	—	Е. И. Семенов, Т. А. Бурова (1955)
Виноградовит	3,50	—	Е. И. Семенов и др. (1956)
Юкспорит	2,30	—	Минералы Хибинских и Ловозерских тундр (1937)
Ринколит	1,62—5,50	—	К. А. Власов и др. (1959); Ю. С. Слепнев (1957)
Ловчоррит	2,08—2,60	—	Ю. С. Слепнев (1957); Т. А. Бурова (1936)
Стенструпин	0,10—2,13	—	В. И. Герасимовский (1936), К. А. Власов и др. (1959)
Манганстенструпин	2,00	—	М. В. Кузьменко (1959)
Карнасуртит	2,20—8,20	—	М. В. Кузьменко, С. И. Кожанов (1959)
Гидроцерит	2,0—2,59	—	К. А. Власов и др. (1959)
Ортит	—	0,03	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Биотит	—	0,13	» » »
Полилитионит	0,40—0,95	—	К. А. Власов и др. (1959)
Нонтронит	0,01	—	В. И. Герасимовский (1936)
Ферригаллуазит	0,36	—	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ

произведенных в лаборатории ИМГРЭ, ниже 0,001% (при чувствительности метода, равной 0,001%). В пегматитах щелочных ультраосновных пород содержание ниобия в минералах-носителях более высокое. Согласно А. А. Кухаренко и др., для Кольского п-ва содержание Nb_2O_5 в отдельных минералах этих пегматитов колеблется: в пироксене — 0,0026—0,025, биотите — 0,0001—0,0008, флогопите — 0,0001—0,0006, меланите — 0,015—0,019, шерломите — 0,034—0,058, сфене — 0,30—0,42, титаномагнетите — 0,0009—0,0013, перовските — 0,69—1,73, дизаналите — 1,08—2,5.

Таким образом, в пегматитах кислых и щелочных комплексов пород наблюдается увеличение как абсолютной концентрации ниобия по сравнению с материнскими породами, так и относительной к титану и цирконию. Последнее объясняется тем, что пегматиты содержат титан и цирконий в гораздо меньшем количестве, чем материнские породы, и в связи с этим ниобий в них в меньшей степени идет по пути рассеяния, концентрируясь в основной массе в собственных минералах. В гораздо большей степени по сравнению с гранитными пегматитами ниобий рассеивается в щелочных пегматитах, характеризующихся более высоким содержанием собственных минералов титана и циркония, а также минералов, в которые они входят в виде изоморфной примеси.

В самом пегматитовом процессе содержание ниобия увеличивается от ранних стадий к поздним, и основные концентрации ниобия в виде собственных минералов, как правило, приурочены к продуктам наиболее поздних стадий пегматитового процесса.

Ниобий в пневматолито-гидротермальном процессе

Наиболее высокие природные концентрации ниобия приурочены к продуктам ранних стадий пневматолито-гидротермального процесса. Именно с альбитизированными и грейзенизированными гранитами, альбититами, грейзенами, карбонатитами и другими постмагматическими образованиями связаны наиболее крупные из известных в настоящее время месторождения этого элемента. В альбитизированных и грейзенизированных гранитах ниобий концентрируется в десятки и сотни раз по сравнению с кларками его для неизмененных гранитных пород.

А. А. Беус и др. в своей работе (1962) приводят следующие средние содержания ниобия: для альбитизированных и грейзенизированных амазонитовых гранитов — 0,012—0,020, для альбитизированных биотитовых гранитов — 0,04, для альбитизированных рибекитовых гранитов — 0,15% Nb_2O_5. Указанные разности пород существенно отличаются и по содержанию тантала. Отношение Nb_2O_5/Ta_2O_5 в альбитизированных гранитах колеблется от 20 : 1 до 50 : 1, а в грейзенизированных и альбитизированных разностях — от 2 : 1 до 3 : 1 (Беус, Ситнин, 1960, 1961).

В массивах этих пород наиболее высокие концентрации ниобия приурочиваются к их апикальным частям. Хотя связь между ниобиевым оруденением и альбитизацией в этих породах устанавливается с несомненностью, однако прямой зависимости между степенью альбитизации и концентрацией ниобия нет. Последующая грейзенизация этих гранитов не приводит к существенному изменению в них содержания ниобия, что свидетельствует о слабой, по сравнению с другими редкими элементами, его подвижности в этих условиях.

Ниобий в рассматриваемых гранитах в основной своей массе концентрируется в виде собственных минералов: танталита, колумбита, пирохлора, микролита. В виде изоморфной примеси он устанавливается в касситерите — 4,9—7,34, вольфрамите, цирконе — 0,17—0,57% Nb_2O_5, циртолите, лопарите — 5,80%, астрофиллите — до 1,6, рибеките — до 0,33% и др. Содержание ниобия в рассеянной форме в породах обычно не превышает 10%.

Каждому типу измененных гранитов свойственны свои собственные минералы ниобия и определенные минералы-носители. В одновременно альбитизированных и грейзенизированных гранитах характерными ниобиевыми минералами являются колумбит, тантало-колумбит и пирохлор-микролит. В распределении этих минералов по массивам намечается определенная закономерность: во внутренних частях массивов

практически весь ниобий сконцентрирован в колумбите (до 96%), в апикальных же частях только до 35% ниобия находится в колумбите, а остальное его количество сосредоточено в пирохлор-микролите, касситерите и других минералах (табл. 193).

Таблица 193

Распределение ниобия в апикальных частях массивов альбитизированных и грейзенизированных гранитов

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание Nb_2O_5, %			Отношение Ta/Nb
		в минерале	в породе за счет минерала	относительное в породе за счет минерала	
Пирохлор—микролит	0,025	30,91	0,0077	51,0	1,57
Колумбит	0,01	57,29	0,0057	37,7	0,29
Криофиллит	1,7	0,017	0,0003	2,0	0,41
Касситерит	0,027	4,9	0,0013	8,6	0,61
Циртолит	0,0062	2,19	0,0001	0,7	0,33
Итого:					
по минералам	—	—	0,0151	100,0	—
по данным химического анализа	—	—	0,0140	—	—

В альбитизированных биотитовых гранитах основная масса ниобия связана в колумбите и лишь незначительная его часть находится в колумбитизированном пирохлоре и цирконе (малаконе).

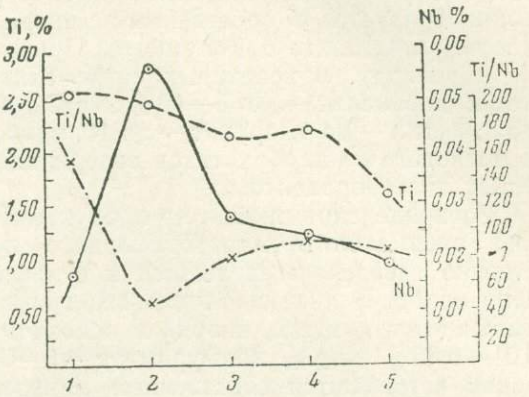
Для рибекит-альбитовых гранитов основным ниобиевым минералом является пирохлор, связывающий до 90% ниобия. В рибекит-биотитовых разностях этих пород ниобий примерно поровну распределяется между колумбитом и пирохлором.

Постмагматические образования щелочных сиенитов, нефелиновых сиенитов и щелочных ультраосновных пород (альбититы, биотит-карбонатные породы, карбонатиты) также характеризуются высокими содержаниями ниобия. В этих образованиях в некоторых случаях он концентрируется в десятки и сотни раз по сравнению с материнскими породами. Следует отметить, что, как и в породах и пегматитах, в постмагматических образованиях щелочного комплекса наблюдается резкое преобладание ниобия над танталом.

В пневматолит-гидротермальных образованиях массивов агпаитовых нефелиновых сиенитов, характеризующихся высокими содержаниями титана, циркония и железа, ниобий не дает значительных концентраций, рассеиваясь, как уже было сказано, на ранних стадиях минералообразования в минералах указанных элементов. И только в альбититах экзоконтактов таких массивов в значительных количествах присутствует Nb_2O_5 (десятые доли процента), концентрирующаяся в пирохлоре.

В массивах миаскитовых нефелиновых сиенитов концентрация ниобия возрастает от магматических образований к пегматитовым и пневматолито-гидротермальным, достигая максимума в последних. В альбититах, представленных мономинеральными жилами и метасоматическими телами, развивающихся как по самим интрузивным породам, так и по вмещающим толщам, а также по щелочным пегматитам, кон-

центрация ниобия обычно составляет десятые доли процента, иногда достигая одного процента и больше. Интересно отметить, что в альбититах по сравнению с материнскими породами и щелочными пегматитами этого комплекса наблюдается отчетливое преобладание ниобия над титаном при содержании последнего не выше нескольких сотых долей процента. В связи с этим лишь незначительная часть ниобия рассеивается по акцессорным титановым и другим минералам (биотит — до 0,04% Nb_2O_5, сфен — 2,7—3,8, ильменит — до 3,8, циркон — 0,06—0,18 и др.). В основной же своей массе ниобий концентрируется в собственных минералах — пирохлоре, эшините, ильменорутиле, ферсмите и др.



Фиг. 41. График изменения содержания титана и ниобия в биотите щелочного комплекса Вишневых гор:

1 — миаскиты; *2* — щелочные пегматиты; *3* — альбититы; *4—5* — биотит-кальцитовые породы

Следует указать, что как в собственных ниобиевых минералах, так и минералах-носителях пневматолито-гидротермальных образований содержание пятиокиси ниобия обычно значительно выше содержания ее в этих же минералах более ранних стадий минералообразования. Так, например, в Вишневых горах более высокие содержания Nb_2O_5 в пирохлоре, эшините и других минералах присущи стадиям альбитизации и отчасти карбонатизации. В этом массиве биотит, проходящий через все стадии процесса минералообразования, обнаруживает увеличение содержания ниобия и уменьшение содержания титана от материнских миаскитов к щелочным пегматитам и постмагматическим альбититам (фиг. 41).

В некоторых массивах в зонах карбонатизации среднее содержание пятиокиси ниобия колеблется в пределах десятых долей процента. Обычно около половины ниобия в них фиксируется в ильмените, содержащем до 1,35% Nb_2O_5, сфене и биотите — 0,09—0,13%, остальной ниобий концентрируется в пирохлоре. В случае широкого развития меланократовых слюдистых биотитовых членов стадии карбонатизации весь ниобий сосредоточивается в биотите.

Отсутствие повышенных содержаний ниобия в карбонатных зонах, развитых по щелочным породам со слабо проявленным процессом постмагматической альбитизации, и наличие значительных концентраций ниобия в случае карбонатизации альбититов с пирохлоровым оруденением свидетельствуют о том, что карбонатные растворы не привносили больших количеств ниобия.

По-видимому, в эту стадию происходило перераспределение имеющегося в продуктах предыдущих стадий ниобия, о чем свидетельствует, в частности, наличие одновременно реликтового и новообразованного пирохлора. При этом последний отличается от реликтового пирохлора более низким содержанием титана (соответственно 0,75 и 5—8% TiO_2) и более высоким — ниобия (72 и 58—62% Nb_2O_5) и щелочей.

Карбонатиты, представляющие собой продукты пневматолито-гидротермального процесса в связи с массивами щелочных ультраоснов-

ных пород, характеризуются повышенным содержанием ниобия. Среднее содержание пятиокиси ниобия в них колеблется в пределах 0,1—0,3%, достигая иногда одного процента и более. В основном ниобий концентрируется в собственных минералах, главным образом в пирохлоре, гатчетолите и колумбите. Причем последний часто развивается по пирохлору. В некоторых карбонатитовых месторождениях встречаются: дизанолит — до 5—10% Nb_2O_5, ниобийсодержащие ильменит — до 1, рутил — до 4, брукит — до 10, ниобоцирконолит — до 20. В биотите и магнетите из карбонатитов содержание ниобия обычно не превышает сотых долей процента.

Распределение ниобия по продуктам более низкотемпературных стадий пневматолито-гидротермального процесса, представленных собственно грейзеновыми телами и сульфидными месторождениями, изучено слабо. В кварцево-жильных, грейзеновых образованиях и др., по имеющимся данным, ниобий в основном рассеивается в касситерите — 0,01—0,65% Nb_2O_5, вольфрамите — 0—0,08% и шеелите и только изредка встречаются собственные минералы ниобия — колумбит, танталит, торолит и микролит, которые в отдельных месторождениях образуют значительные скопления.

Для сульфидных месторождений ниобий не характерен. Согласно Ранкама (Rankama, 1944, 1947), он изредка обнаруживается в сульфидах в десятитысячных и миллионных долях процента.

Таким образом, пневматолито-гидротермальные образования ранних стадий характеризуются наивысшим из природных образований содержанием ниобия и исключительной концентрацией его относительно титана, содержание которого для этих продуктов очень мало. Поэтому в них ниобий лишь незначительно рассеивается в минералах-носителях и образует в большом количестве собственные минералы.

Ниобий в экзогенном процессе

Данных о распределении ниобия в различных типах экзогенных образований очень мало. Турекьян и Ведеполь приводят следующие средние содержания для различного типа осадочных образований: сланцы — 0,0011%, песчаники — 0,0n, карбонаты — 0,00003, глубоководные морские карбонатные осадки — 0,00046, глубоководные глины — 0,0014. Как следует из этих цифр, обогащены ниобием только обломочные образования, что объясняется устойчивостью в гипергенных условиях как собственных минералов ниобия, так и минералов титана, циркония, олова и вольфрама, содержащих в повышенных количествах ниобий. При выветривании горных пород и связанных с ними жильных дериватов эти минералы накапливаются либо в корах выветривания гранитных массивов и нефелиновых сиенитов, либо в элювиально-делювиальных, аллювиальных и других россыпях. Главными минералами-концентраторами ниобия в россыпях являются колумбит, танталит, касситерит, редкоземельные титано- и тантало-ниобаты, ильменит, ильменорутил и др. Нередко масштабы ниобиевых россыпных месторождений велики; средние содержания ниобия в них значительно превышают (в десятки раз) содержание ниобия в исходных коренных породах.

* *
*

Анализируя фактический материал по распределению ниобия в различных эндогенных образованиях, можно наметить следующие закономерности.

Таблица 194

Главные генетические типы месторождений ниобия

Процесс минералообразования	Комплексы пород		
	гранитный	нефелиновых и щелочных сиенитов	щелочных ультраосновных пород
Эндогенные			
Магматический	Биотитовые граниты с колумбитом (плато Джос, Северная Нигерия)	Нефелиновые сиениты с лопаритом и титано-ниобосиликатами (Европейская часть СССР)	Оливиновые и нефелиновые пироксеновые породы с перовскитом (Магнетков, Арканзас, Европейская часть СССР и др.)
Пегматитовый	1. Слабо дифференцированные микроклин-альбититовые пегматиты с ниоботанталитом (Сибирь) 2. Блоковые и полнодифференцированные микроклин-альбитовые пегматиты с колумбитом и танталитом (Рио-Грандо-до-Норте, Параиба, Бразилия) 3. Полнодифференцированные, интенсивно замещенные (альбитизированные и грейзенизированные) пегматиты с танталитом, колумбитом, микролитом и симпсонитом (Мононо, Конго; Бикита, ЮжнаяРодезия; Воджина, Австралия)	1. Эгирин-полевошпатовые пегматиты с ринколитом и ловчорритом (Европейская часть СССР) 2. Нефелин-полевошпатовые пегматиты с пирохлором (Урал, Европейская часть СССР) 3. Интенсивно альбитизированные микроклиновые пегматиты с пирохлором, ильменорутилом, ферсмитом, эшинитом и др. (Урал)	
Пневматолито-гидротермальный и метасоматический	1. Альбитизированные биотитовые граниты и щелочные граниты с колумбитом (Казахстан, Сибирь, Северная Нигерия и др.) 2. Альбитизированные щелочные граниты с пирохлором (долина Каффо, Северная Нигерия) 3. Альбититы с редкоземельными титано-ниобатами (Сибирь) 4. Альбитизированные и грейзенизированные граниты с колумбитом и пирохлор-микролитом (Сибирь и др.) 5. Кварцево-жильно-грейзеновые месторождения с танталитом, колумбитом, торолитом и микролитом (Южная Родезия, Уганда, Нигерия и др.) 6. Полевошпато-кварц-гематитовые жилы с ильменорутилом и колумбитом (Европейская часть СССР)	1. Контактово-метасоматические зоны с пирохлором и кнопитом на контакте щелочных пород с известняками (Ньюмен, Канада; Ока-Квебек, Канада; Кайзерштуль, ФРГ и др.) 2. Альбититы, альбитизированные нефелиновые сиениты и альбитизированные зоны с пирохлором на контакте массивов нефелиновых сиенитов с гнейсами и фенитами (Урал, Европейская часть СССР и др.) 3. Карбонатные породы с пирохлором, урановым пирохлором, бетафитом, ниобиевым перовскитом и др. в связи с массивами нефелиновых сиенитов и йолит-уртитов (Онтарио, Новая Колумбия, Канада; Урал, СССР и др.)	2. Апатит-магнетито-оливиновые породы с кнопитом и пирохлором (Европейская часть СССР) и зоны ослюденения в массивах пироксенитов 4. Карбонатиты (массивы и жильные тела в различных породах) и карбонатизированные метасоматические зоны в массивах ультраосновных пород с кнопитом, дизаналитом, пирохлором, гатчеттолитом и ниобийсодержащим рутилом (Мбейя, Танганьика; Мрима, Кения; Сукулу, Уганда, Северная Норвегия; Европейская часть СССР; Сибирь и др.)
Экзогенные			
Месторождения коры выветривания	1. Месторождения коры выветривания колумбитсодержащих гранитов (плато Джос, Северная Нигерия)	1. Бокситовые месторождения коры выветривания нефелиновых сиенитов (Арканзас, США)	
Элювиально-делювиальные и аллювиальные россыпи	1. Колумбитовые с цирконом и ильменитом (Нигерия) 2. Касситерит-танталитовые (Воджина, Австралия; Бельгийское Конго; Бразилия и др.) 3. Монацитовые с редкоземельными титано- и тантало-ниобатами (Айдахо, Канада) 4. Ильменитовые и ильменорутиловые с цирконом (Европейская часть СССР, Урал и др.)		

Повышенные и промышленные концентрации ниобия обычно приурочены к апикальным частям гранитных и щелочных интрузивов, к пегматитам и альбититам, залегающим в эндо- и экзоконтактах интрузивных массивов, к верхним частям пегматитовых жил и к интенсивно альбитизированным и грейзенизированным гранитам, т. е. к образованиям, для которых характерно повышенное содержание легколетучих соединений. Частое присутствие в ниобиевых и ассоциирующих с ними минералах фтора может служить доказательством, что ниобий привносился в эти участки в форме комплексных фторидных соединений.

Наблюдается приуроченность повышенных концентраций ниобия к более молодым фазам интрузивной деятельности, а также к хорошо дифференцированным частям некоторых интрузий, особенно щелочных, в которых наиболее высокие содержания ниобия отмечаются в участках, расположенных под мономинеральными дифференциатами щелочной магмы (Власов и др., 1959).

Обе приведенные закономерности в распределении повышенных содержаний ниобия свидетельствуют о том, что эманационный процесс и кристаллизационная дифференциация являются одними из главных факторов образования его промышленных концентраций.

Немаловажную роль в распределении ниобия, его рассеянии и концентрации играют особенности его химических и кристаллохимических свойств. В силу этих особенностей (небольшие ионный радиус и координационное число, высокая электроотрицательность и др.) ниобий не входит в кристаллические структуры главных породообразующих минералов: калиевые полевые шпаты, кварц, нефелин и др. В результате кристаллизации этих минералов, слагающих на 80—95% объем породы, концентрация ниобия существенно увеличивается к более поздним, в некоторых случаях конечным стадиям процессов минералообразования. Этим объясняется приуроченность повышенных концентраций ниобия к пегматитам и пневматолито-гидротермальным образованиям (альбититы, карбонатиты и др.) и отсутствие таковых в материнских породах.

В то же время тесное геохимическое сродство с титаном, цирконием и железом приводит к относительному рассеянию ниобия. В главных интрузивных комплексах, характеризующихся более высоким по сравнению с ниобием содержанием указанных элементов, большая часть ниобия изоморфно входит в кристаллические структуры титановых, циркониевых и железистых минералов, кристаллизующихся обычно на более ранних стадиях процессов минералообразования. Таким образом, в силу и этой причины собственные минералы ниобия и повышенные его концентрации редко образуются на ранних стадиях процесса, а генетически связаны с постмагматическими образованиями.

Месторождения ниобия генетически связаны с породами гранитного комплекса, нефелиновыми и щелочными сиенитами, щелочными ультраосновными породами (табл. 194). Среди них выделяются магматические, пегматитовые, пневматолито-гидротермальные и экзогенные. Наиболее крупными и перспективными являются магматические и пневматолито-гидротермальные (альбититы, альбитизированные и карбонатизированные зоны) месторождения массивов нефелиновых сиенитов, карбонатитовые месторождения комплекса щелочных ультраосновных пород и альбитизированные и грейзенизированные гранитные массивы. В отдельных месторождениях указанных типов сосредоточены десятки, сотни тысяч и даже миллионы тонн пятиокиси ниобия.

ТАНТАЛ

Тантал открыт шведским химиком Экебергом в 1802 г. при химическом анализе неизвестных минералов из гранитных пегматитов Иттерби (Швеция) и Кимито (Финляндия), впоследствии названных иттротанталитом и танталитом. Название элемента из-за трудности растворения его минералов в кислотах было дано по герою древнегреческой мифологии Танталу. Как выяснилось, Экебергом была выделена смесь тантала и ниобия. Чистый тантал был получен лишь в 1903 г.

Тантал находится во второй подгруппе пятой группы периодической системы Д. И. Менделеева. Атомный номер его 73, атомный вес 180,95. По своим физическим, химическим и кристаллохимическим свойствам тантал очень близок к ниобию, с которым он труднораздемим.

В природе известны два стабильных изотопа тантала: Ta^{180} и Ta^{181}, из которых наиболее распространенным является Ta^{180} (99,98%). Кроме того, получено искусственно 14 изотопов с периодами полураспада от долей секунд до 600 дней. Наиболее долгоживущий из них Ta^{179}.

Строение электронных оболочек атома тантала: Ta^0 — 2, 8, 18, 32, 11, 2; Ta^{3+} — 2, 8, 18, 32, 10; Ta^{5+} — 2, 8, 18, 32, 8 (Некрасов, 1948).

В природных соединениях известен исключительно пятивалентный тантал. В искусственных соединениях, кроме того, бывает двух-, трех- и четырехвалентный тантал.

В свободном состоянии тантал имеет ярко выраженный металлический характер. Цвет стально-серый с синеватым оттенком. Обладает большой твердостью, ковкостью и тягучестью. Высокоустойчив по отношению к кислотам; при повышенных температурах поглощает газы, становясь при этом хрупким.

Удельный вес тантала 16,6 *г/см*^{3}, микротвердость — 108 *кг/мм*^{2}, температура плавления 2850—3000°, температура кипения 5300°.

Кристаллохимические свойства тантала приведены в табл. 195.

Окислительный потенциал тантала равен +0,81 (Handbook of chem., 1956). Теплота образования Ta_2O_5 равна 499,9 *ккал/моль* (Сонгина, 1955).

При нагревании с галоидами тантал дает соединения типа TaX_5 — легкоплавкие и легколетучие кристаллические вещества (табл. 196), разлагающиеся водой с образованием танталовой кислоты. При термическом разложении $TaCl_5$ получаются низшие хлориды. $TaCl_3$ — сильный восстановитель.

Фториды тантала образуют комплексные соединения различных типов — K_2TaF_7, $KTaF_6$, K_3TaF_8. Соединение K_2TaF_7 трудно растворимо в воде в отличие от двойного оксифторида ниобия — K_2NbOF_5, на чем основано их разделение.

Таблица 195

Кристаллохимические свойства тантала

Константы	Ta^0	Ta^{3+}	Ta^{4+}	Ta^{5+}	Исследователь
Ионный радиус, А . . .	—	—	—	0,68	Goldschmidt (1954)
				0,68	Green (1959)
				0,66	Н. В. Белов, Г. Б. Бокий (1954)
Атомный радиус, А . . .	1,47 в координации 12	—	—	—	Goldschmidt (1954); Green (1959)
	1,41 в координации 8	—	—	—	То же
	1,46	—	—	—	Н. В. Белов, Г. Б. Бокий (1954)
Атомный объем, куб. А	13,2 в координации 12	—	—	1,32 в координации 6	Green (1959)
	11,7 в координации 8	—	—	—	
Электроотрицательность, *ккал/г-атом*	—	—	190	210	Green (1959)
Потенциал ионизации, *эв*	—	22,27	33,08	44,8	Кэй и Лэби (1949); Green (1959)

Таблица 196

Свойства химических соединений тантала
(Handbook of chem., 1956)

Константы	TaF_5	$TaCl_5$	$TaBr_5$	Ta_2O_5	$Ta_2O_5 \cdot H_2O$
Молекулярный вес	275,88	358,17	500,46	441,76	—
Удельный вес . .	4,74	3,68	4,67	8,735	—
Температура плавления, °С . . .	96,8	221	240	1470	—
Температура кипения, °С	229,5	242	320	—	—
Растворимость:					
в холодной H_2O	Растворим	Разлагается		Не растворима	Растворима
в горячей H_2O	—	—	Разлагается	Не растворяется	—
в щелочах и кислотах . . .	Растворим в HF	Слабо растворим в H_2SO_4 и щелочах	Растворим в щелочах	В кислотах не растворяется, слабо — в $KHSO_4$	Растворима в концентрированной HNO_3, слабо — в щелочах

Металлический тантал получают из галоидных соединений посредством их восстановления водородом, металлическим натрием или магниевой стружкой, смешанной с KCl.

Тантал является ярко выраженным оксифильным элементом и в природе встречается исключительно в соединениях с кислородом. В не-

которых сложных танталониобатах класса окислов в значительных количествах присутствует фтор, частично заместивший кислород.

Способность тантала к образованию комплексных фторидов с калием, накопление его в апикальных частях пегматитов и гранитных интрузий, обогащенных калием и фтором, позволяют предполагать, что тантал в природе мигрирует в виде сложных легколетучих комплексных соединений с калием и фтором.

Высокая температура плавления, большая коррозийная устойчивость и кислотоупорность, большая твердость, способность вытягиваться в тонкие нити и прокатываться в тонкие листы, а также покрываться окисной пленкой, восстанавливающейся при пробое, обеспечивают эффективное применение тантала в различных областях промышленности.

Тантал используется в электро- и радиотехнике для производства анодов, катодов, сеток и других деталей вакуумных ламп, электролитических выпрямителей тока, искровых предохранителей. Миниатюрные танталовые конденсаторы исключительно устойчивы в самых тяжелых условиях и поэтому считаются непревзойденными по качеству. Из тантала изготовляются многие виды аппаратуры для заводов соляной кислоты, хлора и других химических продуктов. Это оборудование устойчиво при невысоких температурах в самых агрессивных средах, в том числе и в царской водке. Тантал заменяет платину и другие благородные металлы в приготовлении лабораторного оборудования и фильер на предприятиях искусственного шелка.

Карбиды тантала в сочетании с карбидами других металлов служат важнейшим материалом в производстве твердых и сверхтвердых сплавов для режущих инструментов. Соединения тантала являются катализаторами в процессе синтеза каучука. Они вводятся в оптические стекла ответственного назначения. Наряду с ниобием тантал входит в состав сверхпроводящих сплавов (см. раздел «Ниобий»).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Тантал, как и ниобий, является типичным литофильным элементом, о чем свидетельствует накопление его в верхней части литосферы и в силикатной части метеоритов (табл. 197). В солнечной атмосфере содержится 0,000003 *атом*/100 Si тантала (Goldschmidt, 1954).

Среднее содержание тантала в земной коре нельзя считать к настоящему времени точно установленным. Вычислением кларков этого элемента занимались многие исследователи (табл. 198), но полученные ими результаты значительно расходятся. В большинстве случаев они основаны на теоретических расчетах или на химических анализах единичных средних проб изверженных пород, или на вычислениях из соотношений с титаном и цирконием в их минералах. Наиболее

Таблица 197

Содержание тантала в метеоритах
(Rankama, Sahama, 1952)

Метеорит	Ta, %	Ta/Nb
Никеле-железистая часть . . .	<0,000006	0,3
Силикатная часть	<0,000038	0,8
Среднее	0,00003	—

Таблица 198

Среднее содержание тантала в земной коре и изверженных породах

Год опубликования	Исследователь	Ta, %	Nb/Ta	Примечание
1898	Фогт	$n \cdot 10^{-7}$	1	В земной коре
1922	Кларк	$n \cdot 10^{-6}$	1	» » »
1924	В. И. Вернадский	$n \cdot 10^{-4}$—10^{-5}	1	» » »
1927	Беренд	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	3,5	» » »
1929	Хевеши	$4 \cdot 10^{-5}$	1	В изверженных породах
1930	»	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	1,33	» » »
1932	»	$2 \cdot 10^{-5}$	1,5	» » »
1934	В. и И. Ноддаки	$2{,}97 \cdot 10^{-6}$	2,6	» » »
1937	Гольдшмидт	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	1,33	В земной коре
1938	Тонгерен	$4 \cdot 10^{-4}$	1,7	» » »
1940	А. Е. Ферсман	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	1,33	» » »
1948	Ранкама	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	11,4	В изверженных породах
1950	А. П. Виноградов	$2 \cdot 10^{-4}$	5	В литосфере
1958	Мезон	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	7,5	В земной коре

близким к действительному следует считать кларк Ранкама, вычисленный для изверженных пород на основании прямых химических определений тантала в их различных типах. Однако и эта цифра нуждается в проверке и подтверждении, так как ее вычисление основано на недостаточном количестве химических анализов.

Среднее содержание тантала в различных типах изверженных пород варьирует от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-4}$% (табл. 199).

Таблица 199

Среднее содержание тантала (%) в различных типах изверженных пород

Породы	По Виноградову (1956)		По Ранкама (1952)		По Турекьяну и Ведеполю (1961)	
	Ta	Nb/Ta	Ta	Nb/Ta	Ta	Nb/Ta
Мономинеральные ультраосновные	—	—	0,00007	0,4	—	—
Ультраосновные	0,000075	20	0,0001	16	0,0001	16
Основные	—	—	—	—	0,00011	17,3
Эклогиты	—	—	0,00007	4,3	—	—
Габбро	0,0001	20	0,00011	17,3	—	—
Диориты	0,00007	5	0,00007	5,1	—	—
Гранодиориты	—	—	—	—	0,00036	5.6
Граниты	0,00035	5,7	0,00042	4,8	0,00042	5
Сиениты	—	—	0,0002	15	0,00021	16,7
Нефелиновые сиениты	—	—	0,00008	387,5	—	—
Основные щелочные	—	—	0,00012	8,3	—	—

Следует отметить, что средние отношения Nb/Ta, вычисленные Ранкама для мономинеральных ультраосновных пород, эклогитов, диоритов и нефелиновых сиенитов, являются недостаточно обоснованными, так как среднее содержание тантала в этих породах принято им рав-

ным нижнему пределу чувствительности метода определения или (для нефелиновых сиенитов) основано на малом числе анализов.

Содержание тантала и величина отношения Ta/Nb в ходе магматической дифференциации увеличиваются от ультраосновных пород к кислым. Щелочные породы занимают промежуточное положение. Из-за отсутствия методов определения малых (ниже 0,001%) количеств тантала к настоящему времени накоплено очень мало данных по содержанию этого элемента в различных типах изверженных пород, о чем будет сказано ниже.

Главная масса тантала в природе находится в рассеянном состоянии, что обусловлено близостью его кристаллохимических свойств с Ti, Nb, Zr, Sn, W, Fe и Al (табл. 200), более широко распространен-

Таблица 200

Кристаллохимические свойства тантала и изоморфно-замещаемых им элементов

Элемент	Ионный радиус, Å	Эк	Ионный потенциал	Потенциал ионизации, *эв*	Электроотрицательность, *ккал/г·атом*	Элемент	Ионный радиус, Å	Эк	Ионный потенциал	Потенциал ионизации, *эв*	Электроотрицательность, *ккал/г·атом*
W^{6+}	0,65	19,35	8,82	61	235	Zr^{4+}	0,82	7,85	4,60	33,83	200
Ta^{5+}	0,66	13,60	7,25	44,8	210	Sn^{4+}	0,67	7,90	5,40	40,57	235
Nb^{5+}	0,66	13,60	7,25	49,3	240	Al^{3+}	0,57	5,30	5,26	28,31	220
Ti^{4+}	0,64	9,14	6,25	44,66	260	Fe^{3+}	0,67	5,15	4,50	—	245

ными в земной коре. Это и определяет в основных чертах геохимию тантала, приводя к рассеянию главной его массы в различных процессах минералообразования и обусловливая концентрацию этого элемента только в специфических условиях.

Совместно с титаном и ниобием тантал входит в кристаллические структуры практически всех магнезиально-железистых минералов, изоморфно замещая в них железо и, возможно, магний.

Для тантала, как и для ниобия, характерен парагенезис с Ti, Fe, Mn, Al, Zr, TR, Y, Th, U, W, Sn, Sb, Bi, Ca, Na, Li. С перечисленными элементами, за исключением лития, тантал или образует комплексные минералы, или входит в кристаллические структуры их собственных минералов, изоморфно замещая Ti, Zr, Sn, W, Fe, Al. В отличие от ниобия, более тесно ассоциирующего с Ce, Th, Na, Ca, Ba, Sr, для тантала характерен более тесный парагенезис с Y, U, Bi, K, Li, F.

Минералы тантала в природе распространены менее широко, чем минералы ниобия, что связано с меньшим содержанием его в земной коре. В настоящее время известно только 27 собственно танталовых минералов (включая и разновидности, табл. 201), из которых только танталит, микролит и их разновидности довольно широко распространены в земной коре, в то время как остальные являются исключительно редкими.

Минералы тантала, как и минералы ниобия, имеют очень сложный состав. Катионы группы *A* в них, помимо Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Na^{1+}, U^{4+}, Ce^{3+}, Y^{3+}, Sb^{3+}, характерных и для минералов ниобия, представлены Bi^{3+}, Sn^{4+}, Al^{3+}, которые в минералах ниобия встречаются в незначительных количествах. Но в отличие от ниобия для минералов тантала не характерны Th^{4+}, Ce^{3+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}. Среди катионов группы *B* в минералах тантала представлены Ta^{5+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}, Sn^{4+}, но в отличие от ниобия для них не характерен Zr^{4+}.

Минералы тантала *

Минерал	Формула	Содержание, %	
		Ta_2O_5	Nb_2O_5
I. Самородные			
Тантал самородный	Ta_2	98,5 Ta	1,5 Nb
II. Окислы			
А. Простые окислы			
Группа рутила			
Стрюверит	$(Ti, Ta, Nb, Fe^{2+})O_2$	6,39	0,2—10
Танталовая охра	Ta_2O_5	?	?
Б. Сложные окислы и гидроокислы			
Группа фергюсонита			
Форманит	$Y(Ta, Nb)O_4$	55,51	2,15
Группа стибиотанталита			
Стибиотанталит	$Sb(Ta, Nb)O_4$	36—58	1—8
Стибиовисмутотанталит	$(Sb, Bi)(Ta, Nb)O_4$	49,66	8,75
Висмутотанталит (угандит)	$Bi(Ta, Nb)O_4$	31—49	2—15
Симпсонит (калогерасит)	$AlTaO_4$	66—72	0,3—6
Тапиолит (скогбелит)	$Fe(Ta, Nb)_2O_6$	62—85	9—22
Ниоботапиолит (моссит)	$Fe(Ta, Nb)_2O_6$	52	31
Группа колумбита			
Танталит	$(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$	63—86	0,2—20
Ниоботанталит	$(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$	40—61	20—40
Ферротанталит	$FeTa_2O_6$	70—83	3—13
Манганотанталит (альваролит)	$MnTa_2O_6$	72—86	0,2—11
Оловотанталит	$(Fe, Mn)(Ta, Nb, Sn)_2O_6$	70,05	1,35
Иксиолит	$(Fe, Mn)(Ta, Nb, Sn)_2O_6$	60,6—70,49	7,63—12,80
Группа эвксенита			
Тантэвксенит (делоренцит)	$Y(Ta, Ti, Nb)_2(O, OH)_6$	22—48	3—15
Тантполикраз	$Y(Ti, Ta, Nb)_2(O, OH)_6$	23,10	4,35
Группа пирохлора			
Танталбетафит	$(Ca, U, Y)_{2-x}(Ta, Ti, Nb)_2 \cdot O_{6-x}(OH)_{1+x}$	39	8—9
Микролит (хатдамит, танталпирохлор)	$(Ca, Na)_2 Ta_2O_6(O, OH, F)$	68—80	0,5—9
Висмутомикролит	$(Na, Ca, Bi)_2 Ta_2O_6F$	79,72	0,08
Уранмикролит (джалмаит)	$(Ca, U)_{2-x} Ta_2O_{6-x} \cdot (OH, F)_{1+x}$	67—73	0,4—2
Группа самарскита			
Иттротанталит	$(Y, Fe)_5[(Ta, Nb)_2O_7]_3$	37—47	12—21
Хьельмит (гиельмит)	$(Mn, Ca, Fe, Y)_7[(Ta, Nb, Sn)_2O_7]_6$	54—73	3—17
Торолит	$Sn(Ta, Nb)_2O_7$	27—73	4—41
Писекит	?	?	?
Шетелигит	$(Ca, Mn, Sb, Y)_2(Ti, Ta, Nb, W)_2(O, OH)_7$	20,00	8,65

* Синонимы взяты в скобки, разновидности смещены вправо.

Таблица 202

Содержание тантала в минералах-носителях

Минерал	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5
Минералы титана		
Ильменит	0,00006—0,08	1:2—1:37
Перовскит	0,002—0,20	1:3,4—1:32
Рутил	0,0008—0,07	1:4
Брукит	0,01	1:3
Арканзит	0,01	—
Анатаз	0,03	1:2,5
Сфен	0,0004—0,91	1:4—1:42
Иттротитанит	0,05	—
Рамзаит	0,30	1:10
Астрофиллит	0,008	—
Минералы циркония		
Бадделеит	0,09—1,6	1:2—1:4,6
Циркон	<0,001—0,05	1,2:1—1:3,5
Велерит	0,1	1:50
Эвдиалит—эвколит	<0,001—0,75	>1:6
Минералы олова		
Касситерит	<0,001—4,00	1:2—2:1
Минералы вольфрама		
Вольфрамит	<0,001—0,8	1:2,5—1:10
Гюбнерит	0,00006	—
Минералы железа и алюминия		
Магнетит	<0,001—0,003	—
Титаномагнетит	0,0001—0,002	1:4—1:27,5
Хромит	0,00004	—
Вреденбургит	0,0001	—
Гематит	<0,001—0,32	1:7—1:32
Мартит	0,0001	—
Гетит	0,001	1:2—1:150
Лимонит	0,001	1:90
Триплит	0,0009	—
Амблигонит	0,008	—
Топаз	0,001	—
Турмалин	0,0002	—
Гранаты	<0,001—0,029	1,3:1—5:1
Пироксены	<0,0001—0,005	1:2—1:25
Амфиболы	0,00005—0,001	1:9—1:35
Флогопит	<0,00005—0,002	1:3—1:8
Биотит	<0,00005—0,023	1:1,5—1:23
Мусковит	0,0003—0,028	2:1—1:12
Лепидолит	0,003—0,007	1:1—1:3
Нефелин	0,00005	—
Прочие минералы		
Пиролюзит	0,0001	—
Торианит	0,01	1:3

Таблица 202 (окончание)

Минерал	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5
Монацит	До 0,004	—
Пироморфит	0,00001	—
Рабдофанит	0—0,90	—
Торит	0,02	1:15
Алунит	0,0001	—

Примечание. Таблица составлена на основании данных сотрудников ИМГРЭ с учетом опубликованных материалов других исследователей (см. табл. 204—206, 210—212).

В собственно ниобиевых минералах группы пирохлора увеличение содержания тантала часто сопровождается увеличением содержания урана, что, видимо, обусловлено геохимическим парагенезисом этих элементов, т. е. одновременным повышением концентрации тантала и урана в одних и тех же условиях.

В отличие от ниобиевых аналогов минералы тантала характеризуются более высоким удельным весом, большей твердостью, менее сильно проявленным металлическим блеском, вплоть до появления алмазного и стеклянного блеска, менее интенсивной окраской и большей прозрачностью. В отличие от ниобия тантал встречается в природе в самородном виде.

Изоморфизм тантала с ниобием практически не ограничен. Они в большинстве случаев образуют комплексные минералы. Во всех группах этих минералов, за исключением группы перовскита и класса силикатов, имеются как ниобиевые, так и танталовые аналоги, а также промежуточные разности. Отсутствие танталовых аналогов среди минералов класса силикатов, а также в группе перовскита, вероятно, обусловлено приуроченностью этих минералов к ультращелочным комплексам, в которых тантал широко рассеивается в минералах Fe, Ti, Zr и Nb, содержащихся в щелочных магмах в больших количествах.

Помимо образования собственных и общих с ниобием минералов, тантал присутствует практически во всех собственно ниобиевых минералах (см. раздел «Ниобий»), а также в минералах Ti, Zr, Sn, W, Fe и Al, содержащих в тех или иных количествах ниобий (табл. 202). Отношение Nb/Ta в большинстве минералов-носителей варьирует от 3 до 15, редко поднимаясь до 20—50 или опускаясь ниже 1.

Гетеровалентный изоморфизм тантала с титаном и оловом очень широко распространен в природе и в некоторых случаях является неограниченным, о чем свидетельствует образование комплексных титано-танталовых минералов переменного состава (стрюверит, тантэвксенит, тантполикраз, танталбетафит, шетелигит), а также олово-танталовых минералов (оловотанталит, оловострюверит, хьельми, см. табл. 201).

Изоморфное замещение танталом титана наблюдается также практически во всех собственно титановых и титансодержащих минералах: ильмените — до 0,08% Ta_2O_5, рутиле — 0,07, сфене — до 0,91, перовските — до 0,2 и др. В большинстве случаев для этих минералов характерно резкое преобладание ниобия над танталом, однако в кислой среде наблюдаются и обратные соотношения (рутил и ильменит из гранитных пегматитов). При замещении Ti^{4+} на Ta^{5+} (и Nb^{5+}) электронейтральность обычно достигается путем одновременного вхождения

в кристаллические структуры минералов более низковалентных катионов на место более высоковалентных в группе *A* или замещением соответствующего количества Ti^{4+} на Fe^{3+} в группе *B*, либо Si^{4+} на Al^{3+} в анионной части силикатов (Кузьменко, 1959).

Изоморфизмом с титаном в значительной мере объясняется вхождение тантала в кристаллические структуры железистых и железосодержащих минералов: пироксенов — до 0,005% Ta_2O_5, амфиболов — до 0,001, биотита — до 0,023, магнетита — до 0,003, гематита — до 0,32 и др., содержащих обычно титан в более высоких количествах, чем тантал и ниобий. Учитывая широкое распространение в природе этих минералов, их следует относить к числу главных носителей тантала и ниобия.

Изоморфизм тантала с оловом четко выражен в касситеритах, оловотанталите, хьельмите и оловосодержащем стрюверите. Касситериты, как правило, содержат суммарно тантала и ниобия от сотых долей до 3—4%. Наиболее высокое содержание этих элементов и преобладание тантала над ниобием характерны для касситеритов из гранитных пегматитов и богатых литием грейзенизированных гранитов. В касситеритах из кварцево-жильных и сульфидных месторождений суммарное содержание тантала и ниобия измеряется десятыми и сотыми долями процента, причем ниобий преобладает над танталом. При вхождении тантала в касситерит на место олова электростатическая нейтральность, вероятно, достигается путем замещения части олова трехвалентным или двухвалентным железом: $2Sn^{4+} \leftarrow Ta^{5+} + Fe^{3+}$ или $3Sn^{4+} \leftarrow 2Ta^{5+} + Fe^{2+}$. Вхождение в касситерит одновременно с танталом и ниобием значительных количеств двухвалентного железа, существенно отличающегося по размеру ионного радиуса, должно приводить к распаду соединения с образованием изоморфной смеси двух изоструктурных минералов — касситерита и тапиолита. И действительно, в природе такие смеси известны под названием айналит и содержат иногда до 10% и выше $(Ta, Nb)_2O_5$.

В хьельмите и оловотанталите тантал изоморфно замещается оловом, причем компенсация недостающих зарядов, вероятно, осуществляется одновременной заменой Fe^{2+} и Mn^{2+} на TR^{3+}, U^{4+} или Fe^{3+} — $(Mn, Fe)^{2+} + Ta^{5+} \leftarrow (Fe \text{ или } TR)^{3+} + Sn^{4+}$.

Гетеровалентный изоморфизм Ta^{5+} с Zr^{4+}, W^{6+}, Fe^{3+} и Al^{3+} является ограниченным. Минералы тантала не образуют непрерывных изоморфных рядов с минералами указанных элементов, и тантал входит в кристаллические структуры их минералов в резко подчиненных количествах.

Изоморфизм тантала с цирконием проявлен во всех минералах циркония: цирконе — до 0,05% Ta_2O_5, эвдиалите — до 0,75, бадделеите — до 1,6, циркелите, вёлерите — до 0,1 и др. Обычно в этих минералах ниобий резко преобладает над танталом, однако в цирконах из гранитов и гранитных пегматитов наблюдаются и обратные соотношения. Как правило, цирконы и циртолиты при преобладании в них тантала над ниобием содержат редкие земли иттриевой подгруппы. Вероятно, в этом случае тантал входит в них для компенсации валентностей при изоморфном замещении циркония иттрием: $2Zr^{4+} \leftarrow Y^{3+} + Ta^{5+}$.

Изоморфное замещение танталом вольфрама в настоящее время плохо изучено. Тантал и ниобий обнаружены в вольфрамите, гюбнерите (см. табл. 202) и шеелите. В вольфрамитах содержание ниобия и тантала обычно измеряется десятыми долями процента, реже — целыми, при резком преобладании ниобия над танталом. Отмечаемые для многих месторождений вольфрамита содержания $(Nb, Ta)_2O_5$ 6%, вероятно, обусловлены механическими примесями в нем колумбита.

Изоморфное замещение танталом и ниобием алюминия характерно для высокоглиноземистых слюд мусковитового ряда (собственно мусковита, лепидолита, циннвальдита и др.) и гранатов. Содержание Ta_2O_5 в мусковитах и гранатах измеряется сотыми и тысячными долями процента (см. табл. 202). Вхождение значительных количеств тантала и ниобия в алюминиевые слюды — мусковиты, может быть объяснено только изморфным замещением этими элементами алюминия, находящегося в шестерной координации, или трехвалентного железа, так как титан в мусковитах практически отсутствует.

Отношение Nb_2O_5/Ta_2O_5 в мусковитах варьирует от 2,7 до 15, в среднем составляя 5—6. Только в исключительных случаях оно опускается ниже единицы. Даже в поздних низкотемпературных замещающих слюдяных комплексах гранитных пегматитов, с которыми тесно ассоциируют минералы тантала и для которых характерно преобладание тантала над ниобием, в слюдах, как правило, соотношение Ta : Nb является более низким. Таким образом, в слюдах проявляется избирательный изоморфизм Nb^{5+} с Al^{3+} или, другими словами, слюды более охотно принимают в свою кристаллическую структуру ниобий, чем тантал (Кузьменко, 1961, 1963). Такой избирательный изоморфизм в слюдах, вероятно, обусловлен большей амфотерностью ниобия по сравнению с танталом, что сближает его с алюминием в кислой среде, где последний более резко проявляет свои металлические свойства. Входя в кристаллическую структуру слюд на место алюминия, ниобий частично захватывает и тантал в отношениях, близких к кларковым для гранитоидов.

При изоморфном замещении Al^{3+}_{VI} на Nb^{5+} в слюдах нарушается электростатическое равновесие за счет увеличения положительных зарядов катионов группы *B*, что требует соответствующей компенсации. Как было показано Г. Л. Одикадзе (1958), такая компенсация может быть осуществлена замещением части Si^{4+} на Be^{2+} по схеме $Al^{3+}_{VI} + Si^{4+} \leftarrow Nb^{5+} + Be^{2+}$. Однако нам кажется, что это не единственный путь сохранения электростатического равновесия. Слюды, в том числе и мусковиты, как правило, содержат в значительных количествах литий. Известно, что в магнезиальных слюдах литий изоморфно замещает магний. В алюминиевых же слюдах он, вероятно, замещает Al^{3+}, находящийся в шестерной координации. При замещении Al^{3+}_{VI} на Li^{1+} происходит уменьшение зарядов катионов группы *B*, что и компенсируется частично вхождением Nb^{5+} на место Al^{3+}_{VI} по схеме $2Al^{3+}_{VI} \leftarrow Li^{1+} + Nb^{5+}$.

В остальных случаях вхождение тантала в кристаллические структуры минералов-носителей управляется теми же закономерностями, которые описаны для ниобия (см. раздел «Ниобий»).

Все вышеперечисленные элементы, изоморфно замещаемые танталом, со своей стороны входят в кристаллические структуры тантало-ниобатов, изоморфно замещая в них ниобий и тантал.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Тантал в рассеянном состоянии находится во всех типах изверженных горных пород и их постмагматических дериватах. Однако повышенные концентрации его, приводящие к образованию собственных танталовых и крупных тантало-ниобиевых месторождений, наблюдаются только в генетической связи с гранитами, реже — нефелиновыми сиенитами.

Тантал в магматическом процессе

В собственно магматическом процессе тантал обычно не образует собственных минералов вследствие низкого его содержания в магме, а также рассеяния в минералах Ti, Zr, Nb, Fe и слюдах. Содержание тантала в магматических горных породах измеряется стотысячными и десятитысячными долями процента, достигая тысячных и сотых только в четко дифференцированных массивах нефелиновых сиенитов и богатых натрием, фтором и литием альбитовых и слюдяных, реже — обычных гранитах (табл. 203).

В обычных гранитах, не затронутых позднемагматическим натровым автометасоматозом и процессами грейзенизации, минералы тантала отсутствуют вследствие рассеяния его в слюдах, а также в минералах Ti, Zr, Nb и Fe. Содержание тантала в гранитоидах варьирует от 0,00009 до 0,004% при Ta_2O_5 к Nb_2O_5, колеблющемся от 1 : 9 до 1 : 4 (см. табл. 203). Среднее отношение Ta/Nb в обычных гранитах примерно равно 1 : 5 и по сравнению с породами щелочного и основного рядов является более высоким.

Таблица 203

Содержание тантала в различных изверженных породах

Порода	Местонахождение	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5	Исследователь
Граниты				
Гранит	Финляндия, Варьякка-Куру	0,00009	—	Rankama (1944)
Микроклиновый гранит	Финляндия, Таммела	0,002	—	То же
Порфировый гранит	Финляндия	0,004	—	» »
Лампрофир	» Брендо	0,0002	—	» »
Гранит-раппакиви	» Випури	0,0001—0,001	—	» »
Липарит	Италия, Падова	0,0001	—	» »
Биотитовый гранодиорит	Калба	0,00025	1:12	Е. Б. Знаменский (1957)
Порфировый биотитовый гранит	»	0,00027	1:7,4	То же
Крупнозернистый биотитовый гранит	»	0,00016—0,00025	1:8—9	» »
Биотитовый гранит	Забайкалье, Кулинда	0,002	1:1,5	М. В. Кузьменко (1953)
Двуслюдистый гранит	» »	<0,001	<1:4	То же
Биотитовый гранит	Центральный Казахстан	0,001	1:5	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
Аплитовый гринит	» »	0,001	1:7	То же
Биотитовый гранит	Нигерия	0,003	1:6,7	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ
Натровые и щелочные граниты				
Альбитовые	Центральный Казахстан	0,0026	1:23,5	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
Альбит-рибекитовые	Нигерия	0,007	1:20	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ
Альбит-биотитовые	Эспинский массив	0,001—0,006	1:17—25	То е
Альбитовые	Эрзынский массив	0,007—0,017	1:11—17	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ
Альбит-биотитовые	Сибирь	до 0,001	До 1:30	Данные А. А. Ситнина, ИМГРЭ

Таблица 203 (окончание)

Порода	Местонахождение	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5	Исследователь
Сиениты				
Сиениты	Финляндия, Энонтекио	0,0001	—	Rankama (1944)
Трахиты	ФРГ, Зибенгебирге	0,0004	—	То же
Нефелиновые и щелочные сиениты				
Нефелиновые сиениты (пуляскиты)	Португалия, Фойя	0,0001	—	» »
Фонолиты	ГДР, Саксония	0,0001	—	» »
Биотитовые сиениты	Урал, Вишневые горы	0,002	1:12	Е.М. Еськова (1959)
Эгирин-авгитовые фениты	» » »	0,0015	1:12	То же
Миаскиты	» » »	0,0026	1:13	» »
Нефелиновые сиениты	Южные Мугоджары, Борсуксай	0,0025	1:23	» »
» »	Урал, Ильмены	0,001	1:15,5	» »
» »	Кольский п-ов, Ловозеро	0,0035—0,004	1:9—12	В. И. Герасимовский и др. (1959)
Эвдиалиты	То же	0,03	1:16	К. А. Власов и др. (1959)
Эвдиалитовые и порфировидные луявриты	» »	0,004—0,01	1:10—13	В. И. Герасимовский и др. (1959); К. А. Власов и др. (1959)
Эгириновые луявриты	» »	0,006—0,017	1:11—15	То же
Роговообманковые луявриты	» »	0,004—0,008	1:13—18	В. И. Герасимовский и др. (1959); К. А. Власов и др. (1959)
Уртиты	» »	0,004—0,06	1:10—13	То же
Пойкилитовые сиениты	» »	0,002—0,01	1:9—21	» »
Фойяиты	» »	0,002—0,01	1:9,4	» »
Щелочные ультраосновные породы				
Оливиниты (титанмагнетитовые)	Кольский п-ов	0,01	—	Rankama (1944)
Пироксениты (апатитовые)	» »	0,003	—	То же
Пироксениты (перовскитовые)	» »	0,002	1:16	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
Биотит-оливиновые породы	ФРГ, Гарц	0,006	—	Rankama (1944)
Ийолиты	Финляндия, Иваара	0,0002	—	То же
Щелочные ультраосновные массивы	Кольский п-ов	0,0016—0,0074	1:10—12	А. А. Кухаренко и др. (1961)
Основные породы щелочно-земельного ряда				
Габбро роговообманковые	Финляндия, Периккава	0,00003	—	Rankama (1944)
Габбро гранат-роговообманковое	Норвегия, Телемарк	0,00006	—	То же
Базальт полевошпатовый	Швеция, Скён	0,0004	—	» »
Базальт	Франция, Аурилак	0,0005	—	» »
Диорит кварцевый	Финляндия, Тоттиярви	0,00009	—	» »

В альбитовых и щелочных гранитах, возникающих в гипабиссальных условиях на последних этапах формирования многофазных гранитных интрузий, минералы тантала, в отличие от ниобия, также не образуются, хотя концентрация тантала в них по сравнению с обычными гранитами несколько возрастает. Содержание тантала в альбитовых и щелочных гранитах варьирует от 0,001 до 0,007% Ta_2O_5, иногда достигая сотых долей процента. Отношение Ta_2O_5/Nb_2O_5 в них колеблется от 1 : 11 до 1 : 30, в среднем составляя примерно 1 : 20, и является более низким не только по сравнению с обычными гранитами, но и по отношению к нефелиновым сиенитам и щелочным ультраосновным породам.

Главными минералами-носителями тантала в обычных гранитах являются слюды, ильменит, сфен, рутил, циркон и прочие минералы, содержащие Ti, Zr и Nb (табл. 204). В роговообманковых гранитах, вероятно, являются также и роговые обманки.

Таблица 204

Содержание тантала в минералах гранитоидов

Минерал	Район и парагенезис	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5	Исследователь
Колумбит . . .	Казахстан, альбитовые граниты	1,5—3	1:25—1:35	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
Поликраз . . .	Тува, альбититы	0—1	1:17—1:30	То же
Пирохлор . . .	Казахстан и Тува, альбитовые граниты	1,92—6,00	1:7,7—1:24	Данные В.Н. Зуева и И. В. Степанова (Каз. ИМС)
Ильменит . . .	Калба, граниты	0,06—0,08	1:2—1:4,5	Е. Б. Знаменский (1957)
»	Казахстан, альбитовые граниты	0,08	1:17	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
Монацит . . .	—	0—0,004	—	Rankama (1944)
Циркон	Калба, граниты	0,013	1:0,8	Е. Б. Знаменский (1957)
Циртолит . . .	Тува, субщелочные гранитоиды	0,01	1:2—3	Данные М. В. Кузьменко и Э. А. Северова, ИМГРЭ
Циркон	Казахстан, альбитовые граниты	0,001—0,007	1:36—1:60	То же
Гранат	Кулинда, граниты	0,029	1:1,2	» »
Биотит	Калба и Кулинда, граниты	0,0009—0,023	1:1,5—1:10	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ; Е. Б. Знаменский (1957)
»	Тува, субщелочные гранитоиды	0,0009—0,0031	1:4—1:23	Данные М. В.Кузьменко, ИМГРЭ
Мусковит . . .	—	0,0003—0,001	—	Rankama (1944)
»	Кулинда, граниты	0,006	1:5	М. В. Кузьменко (1961)
Магнетит . . .	Тува, субщелочные гранитоиды	До 0,001	—	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
Гематит . . .	То же	0,32	1:7	Кузьменко (1959)
Сфен	Тува, субщелочные сиениты	0,055	1:5,5	То же
Рибекит . . .	Тува, щелочные граниты	0,005	1:66	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ

Содержание Ta_2O_5 в минералах-носителях тантала гранитного комплекса варьирует от 0,0009 до 0,08%. Наиболее высокие содержания характерны для гематита, ильменита, сфена и циркона, где они

достигают сотых и десятых долей процента. В слюдах и других минералах тантал присутствует в тысячных долях процента, реже — сотых. Отношение Ta_2O_5 к Nb_2O_5 в минералах колеблется в широких пределах от 1 : 66 до 1 : 25, причем отношение Ta к Nb ниже 1 : 10 характерно для щелочных и субщелочных гранитоидов. Преобладание тантала над ниобием наблюдается исключительно в цирконах. Близким к единице является отношение Ta/Nb в гранатах.

Изучение закономерностей распределения тантала и ниобия в гранитах Калбы, проведенное Е. Б. Знаменским (1957), показало, что главная масса этих элементов сосредоточена в биотитах, причем отношение Nb к Ta в них близко к 10 (ниобий — 0,008—0,02%, тантал — 0,00076—0,0026%).

Наши исследования по выявлению закономерностей распределения тантала и ниобия в гранитах показали, что в высокоглиноземистых слюдах мусковитового ряда наблюдается еще более высокое содержание этих элементов. Содержание Nb_2O_5 в мусковитах достигает 0,03%, а Ta_2O_5 — 0,006 при отношении тантала к ниобию, примерно равном кларковому для гранитов, т. е. 1 : 5. Таким образом, слюды следует рассматривать как главные минералы-носители тантала и ниобия среди породообразующих минералов гранитного комплекса.

В альбитовых гранитах тантал, помимо рассеяния в слюдах и минералах Ti, Zr и Fe, концентрируется в минералах ниобия — колумбите, пирохлоре (см. табл. 204). В колумбите содержание Ta_2O_5 составляет 1—3% при отношении Ta_2O_5 к Nb_2O_5 = 1 : 25—1 : 35. Учитывая, что альбитовые граниты в некоторых случаях содержат огромные запасы колумбита, их следует рассматривать как комплексные месторождения ниобия и тантала.

В щелочных породах, богатых натрием, а также в щелочных ультраосновных породах, богатых кальцием, магнием и железом, собственные минералы тантала, в отличие от ниобия, также не образуются, хотя содержание тантала в них выше, чем в обычных гранитах, и всегда превышает кларк для изверженных пород. Отсутствие минералов тантала в породах щелочного комплекса объясняется резким преобладанием в них ниобия над танталом и высоким содержанием Fe, Ti, Zr, в минералах которых тантал рассеивается.

Содержание тантала в щелочных породах, за небольшим исключением, колеблется от 0,0001 до 0,07 Ta_2O_5. Отношение Ta_2O_5 к Nb_2O_5 в них варьирует от 1 : 9 до 1 : 23, в среднем составляя 1 : 12, что ниже, чем в обычных гранитах, но выше, чем в альбитовых гранитах.

В щелочных породах тантал концентрируется в минералах ниобия и совместно с ним входит в кристаллические структуры минералов Ti, Zr и Fe (табл. 205).

В железистых титансодержащих минералах содержание Ta_2O_5 измеряется десятитысячными долями процента. В минералах титана и циркония оно составляет сотые и десятые доли процента. Отношение Ta_2O_5 к Nb_2O_5 в минералах-носителях из пород щелочного комплекса изменяется от 1 : 6 до 1 : 50.

В собственно ниобиевых минералах — лопарите, пирохлоре и др.— содержание Ta_2O_5 составляет 0,2—0,8% (см. табл. 205).

В щелочных ультраосновных породах, богатых Ca, Mg и Fe, тантал, как и ниобий, концентрируется в минералах титана и циркония, а также совместно с титаном рассеивается в пироксенах, амфиболах, гранатах и слюдах (см. табл. 205). Согласно данным А. А. Кухаренко и др. (1961), отношение $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ в пироксенах и титаномагнетитах из этих пород в ряде случаев повышается до 1 : 2—4, что

Таблица 205

Содержание тантала в минералах из пород щелочного комплекса

Минерал	Район и парагенезис	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5	Исследователь
Лопарит	Ловозеро, нефелиновые сиениты	0,46—0,75	1:10	К. А. Власов и др. (1959)
Металопарит	То же	0,66	1:16	То же
Пирохлор	Урал, миаскиты	0,20—0,5	1:150	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Мурманит	Ловозеро, нефелиновые сиениты	0,5—0,6	1:10—20	К. А. Власов и др. (1959)
Ильменит	Урал, нефелиновые сиениты	0,04—0,06	1:9—37	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Титаномагнетит	Кольский п-ов, оливиниты	0,0001—0,0003	1:4—6	А. А. Кухаренко и др. (1961)
Гетит	Урал, сиенит-аплиты	0,001	—	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Перовскит	Кольский п-ов, ультраосновной комплекс	0,01—0,20	1:3—30	Данные Л. С. Бородина, ИМГРЭ
Сфен	Урал, нефелиновые сиениты	0,08—0,11	~1:27	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Сфен	Кольский п-ов, калиевые щелочные ультра основные породы	0,01—0,02	1:16—17	А. А. Кухаренко и др. (1961)
Вёлерит	Урал, нефелиновые сиениты	0,1	~1:50	Rankama (1944)
Эвдиалит	Ловозеро, нефелиновые сиениты	0—0,75	До 1:6	Данные Е. М. Еськовой, В. Г. Фекличева, ИМГРЭ
Эгирин	—	0,0004	—	Rankama (1944)
Эгирин-авгит	Урал, нефелиновые сиениты	<0,001	—	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Пироксен	Кольский п-ов, пироксениты	0,0001—0,006	1:2—25	А. А. Кухаренко и др. (1961)
Биотит	То же	<0,001	—	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Нефелин	—	0,00005	—	Rankama (1944)
Меланит	Кольский п-ов, мельтейгиты	0,003	1:6	А. А. Кухаренко и др. (1961)

обусловлено, по его мнению, относительным обогащением танталом реликтовых минералов за счет выноса ниобия в процессе щелочного и карбонатного метасоматоза.

Содержание тантала в средних, основных и ультраосновных породах щелочно-земельного ряда измеряется стотысячными долями процента (см. табл. 203). Более высокие содержания, приведенные Ранкама для базальтов, вероятно, обусловлены подщелоченностью этих пород.

Как уже отмечалось выше, тантал, как и ниобий, в основных породах представлен только рассеянной формой. Он фиксируется в минералах титана и титансодержащих железистых минералах.

В породообразующих минералах основных пород щелочно-земельного ряда (пироксенах, амфиболах, слюдах) содержание тантала обычно не превышает десятитысячных долей процента и химическими анализами при чувствительности 0,001% тантал не улавливается (табл. 206).

Таблица 206

Содержание тантала в минералах основных и ультраосновных пород щелочно-земельного ряда

Минерал	Породы	Ta_2O_5, %	Исследователь
Магнетит	Ультраосновные	< 0,001	Данные Н. Ф. Челищева, ИМГРЭ
Хромит	»	0,00004	Rankama (1944)
Вреденбургит	»	0,0001	То же
Ильменит	Габбро массива Ак-Суг	0,001	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
Перовскит	Основные	0,002	Rankama (1944)
Пироксен	Ультраосновные	< 0,001	Данные Н. Ф. Челищева, ИМГРЭ
Диопсид	—	0,00004	Rankama (1944)
Гиперстен	—	0,0003	То же
Роговая обманка . .	Ультраосновные	< 0,001	Данные Н. Ф. Челищева, ИМГРЭ
Биотит	Диориты	До 0,0009	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
»	Ультраосновные	< 0,001	Данные Н. Ф. Челищева ИМГРЭ

В акцессорных титановых минералах (перовските и ильмените) содержание тантала в некоторых случаях повышается до тысячных долей процента.

Таким образом, среди изверженных горных пород магматического происхождения повышенные концентрации тантала наблюдаются только в нефелиновых сиенитах (0,06% Ta_2O_5) и альбитовых гранитах (до 0,017% Ta_2O_5) малых дополнительных интрузий (табл. 207). Однако более высокая концентрация в этих породах ниобия, а также титана, циркония и железа обусловливает распределение тантала в минералах этих элементов, что приводит к отсутствию собственно танталовой минерализации.

Тантал в пегматитовом процессе

В пегматитах всех комплексов изверженных пород наблюдается увеличение содержания тантала по сравнению с материнскими породами. Исключением являются щелочные пегматиты отчетливо расслоенных массивов нефелиновых сиенитов, содержащих тантал в меньшем количестве, чем материнские породы. В таких массивах тантал и ниобий в главной своей массе были связаны в твердую фазу в магматический этап формирования интрузий.

Среди пегматитов различных комплексов собственные минералы и месторождения тантала приурочены исключительно к гранитным пегматитам. В пегматитах щелочных и основных комплексов он идет по пути рассеяния в минералах Ti, Zr, Fe или концентрируется в минералах ниобия.

В гранитных пегматитах, как ни в каких других породах и жильных образованиях, наблюдается относительная концентрация тантала по сравнению с ниобием, приводящая в ряде случаев к преобладанию тантала над ниобием. Среди эндогенных образований гранитные пегматиты являются в настоящее время единственным

Поведение тантала в продуктах различных процессов минералообразования

Процессы \ Комплекс пород		Гранитный		Щелочных и субщелочных гранитоидов		Нефелиновых и щелочных сиенитов		Щелочных ультраосновных пород		Средних, основных и ультраосновных пород щелочно-земельного ряда
		Парагенезис	Поведение тантала	Парагенезис	Поведение тантала	Парагенезис	Поведение тантала	Парагенезис	Поведение тантала	
Магматический	Собственно-магматический	Граниты	Рассеивается в слюдах и минералах Ti, Zr, Fe	Субщелочные гранитоиды	Рассеивается в минералах Ti, Zr, Fe	Нефелиновые сиениты с лопаритом и пирохлором	Концентрируется в лопарите, комплексном сырье на TR, Nb, Ta	Щелочные ультраосновные породы с перовскитом	Рассеивается в минералах Ti, Fe	Рассеивается в пироксенах, амфиболах, слюдах, а также в минералах Fe, Ti, Zr
	Позднемагматический автометасоматический и контактово-метасоматический	Биотит-альбитовые граниты с колумбитом	Концентрируется в колумбите и рассеивается в минералах Ti, Zr, Fe	Щелочные гранитоиды с пирохлором и редкоземельными танталониобатами	Концентрируется в минералах Nb, TR, Zr, Fe	Высокотемпературная альбитизация и фенитизация	Растворы Ta не несут	Нефелинизация и фенитизация	Растворы Ta не несут	
Пегматитовый	Полевошпатовые и слюдяные пегматиты с титано-ниобатами редких земель и тантало-ниобатами	Полевошпато-кварц-альбитовые и сподуменовые пегматиты с танталониобатами	Образует собственные месторождения танталита, микролита и др. Образует мелкие рудопроявления TR, ΣNbTa	Полевошпатовые пегматиты с редкоземельными титано-тантало-ниобатами	Образует мелкие рудопроявления TR, Nb, Ta	Нефелин-полевошпатовые и полевошпато-эгириновые пегматиты с ниобатами и титано-ниобатами	Концентрируется в минералах Nb, Ti, Zr, Fe	Полевошпатовые, нефелин-полевошпатовые и пироксен-полевошпатовые пегматиты с титанатами и магнетитом	Сконцентрирован в минералах Ti, Fe, Zr	
Пневматолито-гидротермальный	Высокотемпературный	Литиевая грейзенизация в гранитах	Образует собственные месторождения микролита, стрюверита и др.	Полевошпато-кварц-гематитовые жилы с ильменорутилом и колумбитом	Рассеивается в минералах Ti, Nb, Zr, Fe	Альбититы и альбитизированные зоны с пирохлором	Концентрируется в минералах Nb, Zr	Полевошпато-кальцитовые жилы и высокотемпературные карбонатиты с кнопитом и окислами титана	Рассеивается в минералах Nb, Ti, Zz	
	Среднетемпературный	Кварцево-жильно-грейзеновые месторождения вольфрама и олова	Рассеивается в минералах Sn, W	—	—	Биотит-кальцитовые жилы и карбонатизированные зоны с пирохлором	Концентрируется в пирохлоре	Карбонатиты с пирохлором	Рассеивается в пирохлоре	
Экзогенный	—	Танталит-колумбит-касситеритовые россыпи. Иногда крупные месторождения тантала	Образует собственные месторождения танталита	Россыпи редкоземельных титано-ниобатов	Сконцентрирован в минералах Ti, Zr, TR, Nb	Цирконо-пирохлоровые россыпи	Сконцентрирован в цирконе и пирохлоре	Пирохлоровые россыпи	То же	

промышленным источником собственно танталовых высококондиционных руд. Содержание тантала и отношение Ta/Nb в гранитных пегматитах зависят от соотношения этих элементов в исходном пегматитовом расплаве. Встречаются пегматитовые поля, в которых тантал сильно преобладает над ниобием, и, наоборот, поля, в которых представлен преимущественно ниобий. В большинстве же случаев отношение Ta/Nb в редкометальных гранитных пегматитах варьирует от 1 : 3 до 3 : 1, а концентрация тантала в них может достигать 0,02—0,05%, т. е. примерно в 250 раз превышает кларки для изверженных пород (табл. 208).

Таблица 208

Содержание тантала в редкометальных гранитных пегматитах

Пегматитовые поля	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5	Исследователь
Европейская часть СССР . . .	0,004—0,025	1 : 2—5 : 1	Н. А. Солодов (1959)
Урал	0,007—0,022	—	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
Казахстан	0,004—0,053	—	То же
Сибирь	0,0009—0,038	1:9—2:1	» »

Поведение тантала и ниобия в гранитном пегматитовом процессе в каждом конкретном случае определяется главным образом концентрацией и соотношением этих элементов в исходном расплаве, степенью дифференциации пегматитовых тел и интенсивностью развития поздних слюдяных замещающих комплексов.

В высокотемпературных равномернозернистых недифференцированных и незамещенных пегматитах преимущественно микроклинового состава тантало-ниобаты обычно встречаются в небольших количествах и представлены колумбитом. В более низкотемпературных блоковых и полнодифференцированных микроклин-альбитовых редкометальных пегматитах количество тантало-ниобатов и отношение в них Ta/Nb увеличиваются, причем тантало-ниобаты представлены преимущественно тантало-колумбитом и ниобо-танталитом. В танталовых провинциях в таких пегматитах иногда в больших количествах появляется танталит, приуроченный к контактам мономинеральных микроклиновых зон с кварцевыми ядрами или к центральным альбит-мусковитовым зонам.

В интенсивно замещенных пегматитах преимущественно альбитового состава количество тантала и ниобия является наиболее высоким, а их отношение изменяется в зависимости от специфики исходного пегматитового расплава и степени дифференциации пегматитовых тел. В слабо дифференцированных интенсивно замещенных пегматитах обычно ниобий преобладает над танталом или их отношение близко к единице. В полнодифференцированных интенсивно замещенных пегматитах тантал часто преобладает над ниобием, и минералы этих элементов представлены преимущественно ниобо-танталитом и танталитом. В поздних замещающих комплексах, обычно в случае развития лепидолитовых агрегатов или других литийсодержащих слюд, иногда присутствуют микролит, джалмаит, торолит, иксиолит, стибиотанталит, симпсонит и др., а танталит представлен своей марганцевой разностью — манганотанталитом. Отношение Ta/Nb в минералах группы танталита различных парагенетических комплексов варьирует, но в большинстве случаев оно является наиболее высоким в поздних ли-

тийсодержащих слюдяных комплексах, несколько ниже — в кварц-мусковитовых и еще ниже — в высокотемпературных альбитовых.

Во всех танталоносных пегматитах содержание суммы тантала и ниобия увеличивается от ранних к поздним парагенетическим комплексам, главным образом за счет увеличения концентрации тантала, вследствие чего в том же направлении обычно увеличивается и отношение Ta/Nb (табл. 209).

Концентрация тантала в наиболее поздних слюдяных замещающих комплексах гранитных пегматитов иногда достигает 0,4% Ta_2O_5, что превышает кларк тантала для изверженных пород примерно в 1900 раз. В интенсивно замещенных пегматитах в среднем концентрация тантала и ниобия обычно превышает кларки в 10—100 раз.

Тантал, как и ниобий, в редкометальных гранитных пегматитах в значительной степени рассеивается в слюдах, гранатах, турмалинах, сфене, ильмените, цирконе, касситерите и других минералах (Кузьменко, 1963). В главной же своей массе он концентрируется в минералах ниобия (табл. 210) или в собственных минералах преимущественно группы танталита-колумбита, реже — микролите, джалмаите, стибиотанталите, симпсоните, торолите, иксиолите, иттротанталите и др. (см. табл. 201).

Отношение тантала к ниобию в минералах-носителях этих элементов в редкометальных гранитных пегматитах колеблется в широких пределах, однако преобладание тантала над ниобием наблюдается только в циртолитах, касситеритах, гранатах, реже — мусковитах (Кузьменко, 1963).

Помимо редкометальных гранитных пегматитов, характеризующихся повышенным содержанием тантала, собственно танталовые минералы образуются также в слюдяных гранитных пегматитах, бедных этим элементом. Минералы тантала в них представлены тапиолитом, микролитом, гатчеттолитом и тантал-бетафитом (данные Л. Н. Рудовской и А. П. Калиты, ИМГРЭ). Наряду с образованием собственных минералов тантал в этих пегматитах концентрируется в минералах ниобия группы пирохлора, в редкоземельных титано-ниобатах, а также рассеивается в слюдах, циртолите и сфене (см. табл. 210). Содержание Ta_2O_5 в мусковите из пегматитов этого типа достигает 0,0025% при отношении Ta_2O_5 к Nb_2O_5, равном 1 : 26. Такое низкое отношение тантала к ниобию в мусковитах, вероятно, и обусловило увеличение концентрации тантала в остаточных расплавах-растворах, что привело к образованию собственно танталовых минералов.

В пегматитах щелочных гранитоидов тантал концентрируется в редкоземельных титано-ниобатах (фергюсоните, поликразе), в минералах титана и циркония, и собственных минералов не образует.

В щелочных пегматитах, генетически связанных с нефелиновыми сиенитами, а также щелочными ультраосновными породами, тантал собственных минералов не образует, а концентрируется в минералах Nb, Ti, Zr и Fe. Содержание Ta_2O_5 в таких пегматитах обычно не превышает 0,001% и только в альбитизированных пегматитах, подвергшихся пневматолито-гидротермальному натровому метасоматозу, достигает 0,002—0,005 при отношении Nb_2O_5 к Ta_2O_5, равном 38—50 (Еськова, 1959).

Главными носителями тантала в пегматитах нефелиновых сиенитов являются минералы ниобия (пирохлор, ильменорутил, эшинит, мариньякит, бетафит, бломстрандит, мурманит и др.), в которых содержание Ta_2O_5 колеблется от 0,01 до 15%, а также минералы Ti, Zr, TR и Th (табл. 211).

Таблица 209

Содержание тантала в различных парагенетических комплексах редкометальных гранитных пегматитов

Пегматитовое поле	Парагенетические комплексы в генетической последовательности	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5	Исследователь
Сибирь	Микроклиновый	0,0013	1:3	Ю. С. Слепнев, Г. Б. Мелентьев (1962[1])
	Кварц-турмалиновый	0,0022	1:5	То же
	Кварц-сподуменовый	0,0062	1:3	» »
	Альбитовый крупнопластинчатый	0,002	1:4	» »
	Альбитовый мелкозернистый	0,003—0,0058	1:2—1:3	» »
	Кварц-мусковитовый	0,003—0,017	1:4—2,5	» »
Восточная Сибирь	Эндоконтактный аплитовый	0,001—0,004	1:17—1:2	М. В. Кузьменко (1963)
	Неравномернозернистый кварц-полевошпатовый	0,001—0,006	1:7—1:2	То же
	Мелкозернистый альбитовый	0,005—0,015	1:2,5—1:1	» »
	Клевеландитовый с Li-мусковитом	0,009	1:1,25	» »
	Кварц-сподумен-плагиоклазовый	0,014	1:1	» »
	Кварц-мусковитовый мелкозернистый	0,012	1:0,8	» »
	Кварц-альбит-мусковитовый мелкозернистый	0,009—0,023	1:1—2:1	» »
Монгольский Алтай	Сахаровидного альбита	0,005—0,025	1:3—1	Данные М. В. Кузьменко
	Кварц-мусковитовый крупнокристаллический	0,002—0,015	1:2—1:3	То же
	Клевеландитовый	0,002	1:3	» »
	Клевеландит-сподуменовый	0,005—0,031	1:2—2:1	» »
	Кварц-сподуменовый	0,010—0,060	3:1—5:1	» »
	Мелкопластинчатого альбита с лепидолитом	0,014—0,24	2:1—8:1	» »
	Лепидолитовый	0,033	5:1	» »
Европейская часть СССР	Гранит-пегматит	0,006—0,010	<1:2	Н. А. Солодов (1963)
	Кварц-альбит-микроклиновый апографический	0,008—0,013	1:1,6—1,1:1	То же
	Кварц-микроклиновый блоковый с редкометальным замещением	0,014—0,017	1:1—1,6:1	» »
	Альбитовый крупнотаблитчатый и кварц-альбит-сподуменовый	0,028	2,5:1	» »
	Микроклиновый блоковый, альбитизированный	0,014	2,8:1	» »
	Кварц-альбитовый псевдографический	0,029	3,6:1	» »
	Мелкопластинчатого альбита со слюдой и кварцем	0,079	8,8:1	» »

Таблица 210

Содержание тантала в минералах-носителях из гранитных пегматитов

Минерал	Парагенезис	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5	Исследователь
Колумбит . . .	Редкометальные пегматиты	12—20	До 1:3	М. В. Кузьменко (1959)
Танталоколумбит	То же	21—39	1:1	То же
Ферроколумбит	» »	2—20	1:3	» »
Манганоколумбит	» »	10—12	1:6	» »
Ильменорутил	Слюдяные пегматиты	0,37—23,48	1:48—1:1	Г. П. Черник (1921); Prior, Zambonini (1908)
Фергюсонит . .	То же	0,89—11,04	1:50—1:4	Данные Сы Ю-дуна и И. П. Тихоненкова
Ризерит	Редкоземельные пегматиты	4	1:9	Hauser (1908)
Эвксенит . . .	То же	1,01—21,58	1:29—1:1	Hauser, Wirth (1909) Guimaraes, 1926
Поликраз . . .	» »	0,89	1:20	Brögger (1906)
Обручевит . .	» »	5,47—27,5	1:5—1,3:1	А. П. Калита (1959)
Гатчеттолит . .	» »	22,98—33,80	1:1,1—1,5:1	Ю. Ю. Юрк (1956) и новые данные Н. Н. Мартьянова
Бетафит . . .	» »	1—13,9	1:35—1:1,6	Lacroix (1912); Ю. Ю. Юрк (1941)
Менделеевит	» »	3,83—15,28	1:10,3—1:2	Walker, Parsons (1923)
TR-бетафит . .	» »	7,73—8,50	1:4	А. П. Калита (1959)
Бломстрандит .	» »	28,50	1:1	Lacroix (1912)
Ti-бетафит . .	» »	7,61—12,55	1:1,2—1,5:1	Bj∅rlykke (1931)
Самирезит . .	» »	3,70	1:12	Lacroix (1912)
Самарскит . .	» »	5,52—11,18	1:3—1:8	М. Е. Владимирова (1957) К. А. Хрущев (1894)
Кальциосамарскит	» »	2,54	1:17	Ellsworth (1932)
Ишикаваит . .	» »	15—19,20	1:2,4—1:1,5	Shibota, Kimura (1922); Lacroix (1922)
Плюмбониобит	» »	1,18	1:40	Hauser, Herzfeld (1910)
Хлопинит . . .	» »	7,37	1:5	Э. С. Иовчев и др. (1937)
Ампангабеит	» »	1,76—15,02	1:25—1:2	Lacroix (1912); Соболева, Пудовкина (1957)
Циртолит . .	Слюдяные пегматиты, Карелия	0,03—0,045	>2:1	Данные Л. Н. Рудовской. ИМГРЭ
Сфен	То же, Урал	0,91	1:4	Данные Д. А. Минеева, ИМГРЭ
Иттротитанит	—	0,05	—	Rankama (1944)
Тортвейтит . .	—	2,00	—	То же
Шерл	Финляндия	0,0002	—	» »
Рутил	—	0,0008—0,07	1:4	» »
Турмалин . . .	Редкометальные пегматиты, Сибирь	<0,001	—	М. В. Кузьменко (1963)
Гранат	То же	0,0—0,024	1:7—2,2:1	То же
Спессартин . .	Пегматиты линии скрещения, Урал	0,0015	1:20	Данные И. Н. Егорова, ИМГРЭ
Касситерит . .	Редкометальные пегматиты, Сибирь	1,48—1,99	1,2:1—1,9:1	М. В. Кузьменко, (1963)
» . .	То же, Казахстан	2,48	1,3:1	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ

Таблица 210 (окончание)

Минерал	Парагенезис	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5	Исследователь
Флогопит . . .	Пегматиты линии скрещения, Урал	0,00005—0,002	1,8	Данные Е. И. Кутуковой, ИМГРЭ; Rankama (1944)
Биотит	Слюдяные пегматиты, Карелия	<0,001	—	М. В. Кузьменко (1961)
Мусковит . . .	Редкометальные пегматиты, Сибирь	0,003—0,024	1:15—2,4:1	» (1963)
» . . .	Слюдяные пегматиты, Карелия	0,0025	1:26	Данные А. П. Калиты, ИМГРЭ
Li-мусковит . .	Редкометальные пегматиты, Восточное Забайкалье	0,003	1:3	Данные М. В. Кузьменко, ИМГРЭ
Лепидолит . .	Варутреск	0,007	—	Rankama (1944)
Триплит . . .	Редкометальные пегматиты	0,00006	—	То же
Амблигонит . .	То же	0,008	—	» »

В пегматитах щелочных ультраосновных пород тантал концентрируется в минералах группы перовскита, сфене, пироксенах, амфиболах и слюдах (см. табл. 211). Содержание пятиокиси тантала в них в основном изменяется в пределах 0,00005—0,024%, достигая в перовските 0,12%. Отношение Ta_2O_5 к Nb_2O_5 изменяется от 1 : 3—1 : 9 в слюдах и гранатах до 1 : 9—1 : 50 в других минералах.

Месторождения ниобия, генетически связанные с щелочными пегматитами, на тантал практического интереса не представляют вследствие их небольших размеров и низкого отношения тантала к ниобию в минералах-носителях.

В пегматитах основных и ультраосновных пород щелочно-земельного ряда весь тантал так же, как и ниобий, рассеивается в минералах титана и железа и собственных минералов не образует. Содержание Ta_2O_5 в них ниже 0,001% и химическими анализами (при чувствительности 0,001%) не улавливается.

Из вышеизложенного следует, что среди пегматитов различных комплексов пород только гранитные пегматиты в некоторых случаях представляют промышленный интерес на тантал (см. табл. 214). Следует отметить, что пегматиты с собственно танталовым оруденением в большинстве случаев приурочены к литиевым провинциям. Преобладание тантала над ниобием обычно характерно для отдельных месторождений литиевых пегматитовых провинций, а в самих пегматитовых телах — для лепидолитовых и литийсодержащих мусковитовых комплексов. Однако и в литиевых пегматитовых полях пегматиты являются перспективными на тантал только в том случае, если в процессе их формирования весь литий не выпал на ранних стадиях в виде сподумена и если в них четко проявилась кристаллизационная дифференциация с образованием зональности и интенсивным развитием автометасоматоза, особенно возникновением слюдяных комплексов. Такие пегматиты обычно представляют промышленный интерес на бериллий, литий, цезий, тантал, ниобий и в ряде случаев на олово.

Танталовая минерализация в таких пегматитах в основном сосредоточена в центральных зонах, сложенных альбитовым, мусковит-альбитовым, мусковитовым и лепидолитовым комплексами, и в некоторых случаях тесно ассоциирует с поллуцитом.

Таблица 211

Содержание тантала в минералах щелочных пегматитов

Минерал	Местонахождение	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5	Исследователь
Пегматиты нефелиновых сиенитов				
Пирохлор . .	Урал, Вишневые горы	0,3—3,20	1 : 187—1: 20	Данные Э. М. Бонштедт-Куплетской; Л. С. Бородин, И. И. Назаренко (1957)
Мариньякит . .	То же	5,86	1 : 9,4	Weidman, Lenher (1907)
Менделеевит	» »	3,83—15,28	1 : 10—1 : 2	Walker, Parsons (1923)
Эшинит	» »	0,26—0,94	1 : 90—1 :27	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Nb-анатаз . . .	Кольский п-ов, Ловозеро	0,20	~ 1 : 90	Е. И. Семенов (1957)
Герасимовскит	То же	0,35—0,38	~ 1 : 115	То же
Мурманит . . .	» »	0,50—0,56	1 : 15—1:12	Минералогия Хибинских и Ловозерских тундр (1937)
Ферсманит . .	» »	0,36	1 : 40	Власов и др. (1959)
Титаномагнетит	Урал, Вишневые горы	< 0,001	—	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
То же	—	0,002	1 : 27	Rankama (1944)
Ильменорутил	Урал, Вишневые горы	0,16	1 : 93	Данные Э. М. Бонштедт-Куплетской
Рутил	—	0,008—0,07	1 : 4	Rankama (1944)
Брукит	—	0,01	1 : 3	То же
Арканзит . . .	—	0,01	—	» »
Анатаз	—	0,03	1 : 2,5	» »
Чевкинит . . .	—	0,0002	—	» »
Рамзаит . . .	Кольский п-ов, Ловозеро	0,30	1 : 10	К. А. Власов и др. (1959)
Циркон . . .	Урал, Вишневые и Ильменские горы	0—0,05	1 : 3,5	Данные Е. Б. Халезовой, ИМГРЭ
Торит	Урал, Вишневые горы	0,019	1 : 1,2	Данные Е. М. Еськовой, ИМГРЭ
Биотит	То же	< 0,001	—	То же
Пегматиты ультраосновных щелочных пород				
Пироксен . . .	Африканда	0,0003—0,0025	1 : 8—10	А. А. Кухаренко и др. (1961)
Роговая обманка	Кольский п-ов	0,0003—0,001	1 : 9—20	То же
Биотит	» »	0,00005—0,0003	1 : 3	» »
Флогопит . . .	» »	0,00005—0,0002	1 : 3	» »
Меланит . . .	» »	0,002—0,004	1 : 4—9	» »
Шорломит . .	» »	0,002—0,005	1 : 11—17	» »
Сфен	» »	0,007—0,024	1 : 15—42	» »
Титаномагнетит	» »	0,00013—0,00016	1 : 6—10	» »
Перовскит . .	» »	0,035—0,12	1 : 7—32	» »
Дизаналит . .	» »	0,028—0,05	1 : 39—50	» »

Основными промышленными компонентами на тантал в гранитных пегматитах являются: танталит и его разновидности — микролит и в меньшей степени симпсонит. При переработке касситеритовых концентратов тантал также может извлекаться в качестве попутного компонента, поскольку для касситеритов из гранитных пегматитов характерно преобладание тантала над ниобием.

Тантал в пневматолито-гидротермальном процессе

Пневматолито-гидротермальные месторождения тантала образуются исключительно в генетической связи с обычными кислыми гранитами, богатыми калием.

В постмагматических дериватах щелочных и субщелочных гранитоидов, нефелиновых и щелочных сиенитов, а также щелочных ультраосновных пород собственные минералы тантала не известны. Тантал в них рассеивается в минералах ниобия, титана и циркония, а также в слюдах, амфиболах и пироксенах.

Концентрация тантала, приводящая к образованию его собственных месторождений, свойственна только высокотемпературным процессам грейзенизации, развитым в апикальных частях малых гранитных интрузий, характеризующихся широким развитием литийсодержащих слюд (лепидолита, литиевого мусковита, циннвальдита) и топаза.

Согласно данным А. А. Ситнина, в грейзенизированных амазонитовых гранитах Сибири содержится 0,001—0,03% Ta_2O_5 при отношении $Ta_2O_5/Nb_2O_5 = 1:2$. В грейзенах Циннвальда определено 0,002% Ta_2O_5 (Rankama, 1944). Танталовые минералы в фторо-литиевых грейзенизированных гранитах представлены главным образом гатчеттолитом и тантало-колумбитом, тесно ассоциирующими с топазом. В зонах экзоконтактов развит также стрюверит (Ситнин, Леонова, 1961). В касситеритах из таких пород в некоторых случаях наблюдается преобладание тантала над ниобием или их отношение близко к единице.

Помимо образования собственных минералов, тантал в грейзенизированных гранитах рассеивается в слюдах — до 0,11% Ta_2O_5. Rankama (1944) отмечает присутствие Ta_2O_5 в топазе — до 0,001% (табл. 212).

Фторо-литиевые грейзенизированные граниты представляют собой комплексные руды на литий, рубидий, тантал и ниобий. Полезными компонентами на тантал в них являются гатчеттолит, танталоколумбит и в меньшей степени — стрюверит и микролит. Попутная добыча тантала может производиться также при переработке касситеритовых концентратов, полученных из месторождений этого типа. Данный генетический тип месторождений является очень перспективным на тантал вследствие больших масштабов оруденения, во много раз превышающих масштабы танталоносных гранитных пегматитов, однако, в отличие от пегматитов, эти месторождения характеризуются более низким относительным содержанием тантала. Крайние танталовые члены изоморфных рядов пирохлор — микролит и колумбит — танталит в них редки.

Более низкотемпературные пневматолито-гидротермальные кварцево-жильно-грейзеновые образования, обычно являющиеся месторождениями олова и вольфрама, характеризуются резким преобладанием ниобия над танталом. В них эти элементы в главной своей массе рассеиваются в минералах олова и вольфрама, реже образуя собственные минералы группы колумбита, в которых также ниобий преобладает над танталом (см. табл. 212).

В полевошпато-кварц-гематитовых жилах Европейской части СССР, генетически связанных с щелочными гранитоидами, изучавшихся И. Е. Максимюк, тантал рассеивается в колумбите, ильменорутиле, а также в минералах титана и железа. Содержание его в минералах ниобия не превышает 1—2%, а в минералах железа — ниже 0,001% и химическими анализами не улавливается (см. табл. 212).

В альбититах, генетически связанных с нефелиновыми сиенитами, содержание Ta_2O_5, согласно данным Е. М. Еськовой, измеряется

Таблица 212

Содержание тантала в минералах пневматолито-гидротермальных образований

Минерал	Парагенезис	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5	Исследователь
Топаз . . .	Грейзены	0,001	—	Rankama (1944)
Тантало-колумбит	F—Li грейзенизированные граниты, Сибирь	11,65	1:5—1:3	А. А. Беус и др. (1961
Криофиллит	То же	0,011	1:2	А. А. Ситнин и И. С. Разина (1963)
Лепидолит	» »	0,001—0,006	1:17—1:3	То же
Циннвальдит	» »	0,03	1:2	» »
Литиевый биотит . .	» »	0,11	0,35	» »
Колумбит	Кварцевые жилы, Казахстан	1,2	1:40	Данные Э. А. Северова, ИМГРЭ
Касситерит	F—Li грейзенизированные граниты, Сибирь	3,84	1:2	А. А. Беус и др. (1962)
»	Кварцево-жильные грейзены	0,01—1,00	1:0,8—1,6	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
»	Сульфидные месторождения	<0,001	—	То же
Вольфрамит	Кварцево-жильные грейзены	0—0,8	1:10	Rankama (1944)
Гюбнерит	—	0,00006	—	То же
Пироморфит	—	0,00001	—	» »
Пиролюзит	—	0,0001	—	» »
Ильменит	Полевошпато-кварц-гематитовые жилы, Европейская часть СССР	<0,001	—	Данные И. Е. Максимюк, ИМГРЭ
Гематит . .	То же	<0,001	—	То же
Гетит . . .	» »	<0,001	—	» »
Мартит . .	—	0,0001	—	Rankama (1944)
Лопарит	F—Li—грейзенизированные граниты, Сибирь	1,95	1:3	А. А. Беус и др. (1962)
Пирохлор	Альбититы, Урал	0,008—0,5	1:115	Е. М. Еськова, И. И. Назаренко (1960)
»	Карбонатные породы, Урал	1,5	1:40	То же
»	Карбонатиты, Европейская часть СССР	0,10—1,10	1:60—1:600	Л. С. Бородин, И. И. Назаренко (1957)
Циркон . .	Альбититы, Урал	0,04	1:1,5	Данные Е. Б. Халезовой, ИМГРЭ
Магнетит	Карбонатиты, Европейская часть СССР	0,001	—	Данные Ю. Л. Капустина, ИМГРЭ
Роговая обманка	Кальцит-амфибол-диопсидовая порода, Европейская часть СССР	0,0004	1:35	А. А. Кухаренко и др. (1961)
Сфен . . .	То же	0,031—0,16	1:6—1:20	То же
Перовскит	» »	0,05—0,13	1:9—1:28	» »
Дизаналит	Апатит-флогопит-магнетитовая порода, Европейская часть СССР	0,82	1:9	» »
Бадделеит	Апатит-форстерит-магнетитовая порода, Европейская часть СССР	0,09—0,12	1:2—1:3	» »
»	Актинолит-форстерит-кальцитовая порода, Европейская часть СССР	0,5—1,6	1:2—1:3	» »
»	Карбонатиты, Европейская часть СССР	0,24	1:4,6	» »

Таблица 212 (окончание)

Минерал	Парагенезис	Ta_2O_5, %	Ta_2O_5/Nb_2O_5	Исследователь
Циркелит	Апатит-магнетит-кальцитовая порода, Европейская часть СССР	0,87—1,73	1:11—1:20	А. А. Кухаренко и др. (1961)
»	Карбонатиты, Европейская часть СССР	1,5—3	1:7,5	То же
»	Кальцит-форстерит-магнетитовая порода, Европейская часть СССР	2,08—2,1	1:10—11	» »
Пирохлор	Апатит-кальцит-магнетитовая порода, Европейская часть СССР	4,88	1:7,8	» »
»	Апатит-форстерит-магнетитовая порода, Европейская часть СССР	0,97—2,15	1:26—1:54	» »
»	Карбонатиты, Европейская часть СССР	0,72—7,8	1:5—1:69	» »
»	Фениты, Европейская часть СССР	7,4—10,54	1:3,9—1:5,8	» »
Натрониобит	Карбонатиты, Европейская часть СССР	0,83—1,00	1:58—1:90	» »
Nb-дизаналит	Карбонатизированные оливиниты, Европейская часть СССР	0,5—0,6	1:106—1:119	» »

тысячными долями процента (до 0,005) при $Ta_2O_5/Nb_2O_5 = 1:24$. Главная масса тантала в альбититах сосредоточена в пирохлоре — до 0,5 и цирконе — до 0,04% Ta_2O_5. Причем отношение Ta_2O_5 к Nb_2O_5 в пирохлорах равно 1:115, в то время как в цирконах оно поднимается до 1:1,5.

Интересно отметить, что в альбититах, характеризующихся высоким содержанием циркония, тантал более охотно, чем ниобий, входит в кристаллическую структуру циркона, в то же время в пирохлоре этих образований тантала значительно меньше, чем, например, в пирохлоре пегматитовых или карбонатных пород.

В карбонатных метасоматических породах и биотит-кальцитовых жилах, являющихся более низкотемпературными, чем альбититы, гидротермальными образованиями нефелиновых сиенитов, характеризующихся отсутствием циркона, тантал в главной своей массе концентрируется в пирохлоре, где содержание Ta_2O_5 достигает 1,5%, при отношении Ta_2O_5 к Nb_2O_5, примерно равном 1:40.

Несмотря на то, что альбититы и карбонатные породы, генетически связанные с нефелиновыми сиенитами, иногда содержат крупные запасы пирохлора, из-за низкого отношения в нем тантала к ниобию, их нельзя рассматривать как месторождения тантала.

В карбонатитах и других метасоматических и жильных образованиях, генетически связанных с щелочными ультраосновными породами, тантал в главной своей массе концентрируется в минералах групп пирохлора и перовскита. Содержание Ta_2O_5 в этих минералах колеблется от 0,10 до 7,8% при отношении Ta_2O_5 к Nb_2O_5, варьирующем от 1:5 до 1:600 (см. табл. 212). Таким образом, и карбонатиты, являющиеся крупнейшими месторождениями пирохлора, вряд ли могут рассматриваться как месторождения тантала.

Тантал в экзогенном процессе

В остаточных и осадочных отложениях экзогенного цикла распределение тантала совершенно не изучено, и о геохимии этого элемента в данном процессе судить очень трудно. Согласно разрозненным сведениям Rankama (1944), содержание тантала в них обычно не превышает десятитысячных долей процента (табл. 213) и только в каолинах и послеледниковых глинах поднимается до тысячных и сотых долей. Отношение Nb/Ta в осадочных породах, согласно Ранкама, составляет: в обломочных осадках — 9,0; хемогенных — 2,6; органогенных 3,8; глубоководных — 41,9.

Таблица 213

Содержание тантала в гипергенных и осадочных породах
(Rankama, 1944)

Породы	Местонахождение	Ta_2O_5, %
Бокситы	Венгрия, Гент	0,0005
»	США, Рокк-Ран	0,0007
Каолины	Нигерия, Верран-Хиллс	0,01
Газовые угли	Англия, Торбен-Хилл	0,000007
Шунгиты	СССР, Восточная Карелия	0,00001
Глинистые сланцы верхнего кембрия	Норвегия, Осло	0,0004
Ледниковые глины	Балтийское море	0,0002
Послеледниковые глины	» »	0,002

В россыпях, образующихся в процессе разрушения танталоносных полей гранитных пегматитов и массивов грейзенизированных гранитов, имеет место концентрация тантала, в некоторых случаях до промышленных масштабов. Минералы тантала в таких россыпях обычно представлены различными членами изоморфного ряда колумбита — танталита, реже — в значительных количествах присутствуют микролит, стибиотанталит, стрюверит и др. Содержание танталита измеряется десятками (до сотен) грамм на 1 $м^3$. Обычно танталовые россыпи являются комплексными месторождениями танталита, касситерита, циркона и ильменита. В касситерите в некоторых случаях наблюдается преобладание тантала над ниобием, и он может служить дополнительным источником тантала при разработке россыпей на касситерит.

* *
*

Таким образом, среди огромного разнообразия эндогенных процессов минералообразования (см. табл. 207) концентрация тантала, приводящая к образованию собственных минералов, наблюдается исключительно в эндогенных образованиях гранитного комплекса и продуктах их разрушения. Собственно танталовые месторождения образуются только в пегматитовый и высокотемпературный пневматолито-гидротермальный этап становления гранитных интрузий (табл. 214).

В генетической связи с щелочными породами находятся комплексные месторождения TR, Nb и Ta с большими запасами тантала, в которых он является попутным компонентом. Собственные месторождения тантала в связи с этими породами не известны. В средних, основных и ультраосновных породах щелочно-земельного ряда, а также в

Таблица 214

Генетические типы месторождений тантала

Процесс минералообразования		Комплексы пород: гранитный	Комплексы пород: нефелиновых сиенитов
Магматический	Собственно магматический	—	Нефелиновые сиениты с лопаритом. Та является попутным компонентом
	Позднемагматический с интенсивным развитием автометасоматоза	Биотит-альбитовые граниты с колумбитом. Месторождения Nb; Та — попутный компонент	—
Пегматитовый	Слюдяные пегматиты с редкометальной минерализацией	Полевошпато-слюдяные пегматиты с редкоземельной и танталовой минерализацией. Мелкие рудопроявления	—
	Редкометальные пегматиты	Микроклин-альбитовые редкометальные пегматиты с танталовой минерализацией. Главные месторождения тантала	—
Пневмолито-гидротермальный	Высокотемпературный	Фторо-литиевые слюдяные грейзенизированные граниты с Sn, Ta, Nb. Наиболее перспективные месторождения тантала	—
	Среднетемпературный	Месторождения тантала не известны	—
Экзогенный		Касситерит-колумбит-танталитовые россыпи. Крупные месторождения тантала, ниобия и олова	—

их постмагматических дериватах минералы тантала, как и ниобия, не образуются, что обусловлено низким содержанием этих элементов в соответствующих магмах и рассеянием их в минералах титана и железа.

ФАКТОРЫ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПОИСКОВЫЕ КРИТЕРИИ

Выше было показано, что основным фактором, приводящим к рассеянию тантала, является близость его кристаллохимических свойств с Nb, Ti, Zr, Sn, W, Fe и Al, более широко распространенными в земной коре. Это свойство тантала в сочетании с низким его кларком обусловило отсутствие собственно танталовых месторождений среди магматических месторождений всех комплексов пород, а также среди пегматитов и постмагматических дериватов средних, основных и ультраосновных пород щелочного и щелочноземельного ряда (см. табл. 214).

Только в пегматитах и постмагматических дериватах обычных кислых, богатых калием гранитов концентрация тантала в некоторых случаях становится достаточной для образования собственных минералов и месторождений.

А. Е. Ферсманом было показано, что в ходе магматической дифференциации основным фактором, приводящим к концентрации тантала и ниобия в пегматитах и постмагматических дериватах, является спе-

цифика размеров их ионных радиусов (0,66 Å), слишком малых, чтобы изоморфно замещать щелочные и щелочно-земельные металлы, и слишком больших, чтобы рассеиваться в алюмосиликатах, слагающих главную массу изверженных пород. Однако исследования последних лет показали, что тантал и ниобий совместно с титаном рассеиваются в породообразующих минералах, содержащих железо и титан, а также в высоко глиноземистых слюдах, не содержащих титана, где, вероятно, они изоморфно замещают алюминий. Более ограниченный изоморфизм тантала с Ti, Fe и Al, по сравнению с ниобием, позволяет ему накапливаться в гранитных пегматитах и богатых литием и фтором грейзенизированных гранитах.

Среди гранитных пегматитов перспективными на тантал являются пегматиты с четко выраженной зональностью, в которых процесс дифференциации пегматитового расплава-раствора прошел наиболее полно.

В процессе кристаллизационной дифференциации пегматитового расплава-раствора наблюдается увеличение концентрации тантала по отношению к ниобию к конечным стадиям процесса (Гинзбург, 1956; Кузьменко, 1959, 1963). Такое разделение ниобия и тантала, вероятно, связано с более высокой концентрацией ниобия в исходном пегматитовом расплаве, а также с более высокими его энергетическими показателями (потенциал ионизации Nb^{5+} 49,3 *в*, электроотрицательность 240 *ккал/г·атом*) по сравнению с танталом (потенциал ионизации Ta^{5+} 44,8 *в*, электроотрицательность 215 *ккал/г·атом*), что приводит к образованию минералов ниобия при более высоких температурах на ранних стадиях пегматитового процесса.

Помимо полнодифференцированных редкометальных гранитных пегматитов, для которых характерно вообще повышенное содержание ниобия и тантала, танталовая минерализация наблюдается также в слюдяных пегматитах с редкоземельной минерализацией, бедных танталом, а также в грейзенизированных гранитах. Более того, и в полнодифференцированных интенсивно замещенных пегматитах максимальная концентрация тантала приурочена к слюдяным замещающим комплексам. Такая приуроченность минералов тантала к слюдяным парагенетическим комплексам, богатым летучими соединениями, позволяет предполагать, что в процессе концентрации тантала и разделения его с ниобием огромную роль играют эманационные процессы и предпочтительный изоморфизм алюминия (и возможно трехвалентного железа) с ниобием.

Общеизвестно, что эманационные процессы являются главным фактором, обусловливающим возникновение очагов пегматитового расплава и явления грейзенизации в апикальных частях гранитных массивов. Тесный парагенезис тантала со слюдяными комплексами, богатыми калием и фтором, позволяет предполагать, что тантал в кислой среде переносится в форме фторидов или комплексных фтортанталатов калия, обладающих большой летучестью по сравнению с соответствующими соединениями ниобия. Этим, вероятно, и объясняется генетическая связь танталоносных пегматитовых полей и грейзенов преимущественно со слюдяными, богатыми калием гранитами.

Как уже отмечалось выше, тантал и ниобий частично рассеиваются в магнезиальных слюдах и особенно в высокоглиноземистых литийсодержащих слюдах мусковитового ряда. Отношение Ta/Nb в них обычно ниже, чем в тантало-ниобатах, генетически связанных с этими слюдяными комплексами, а также и в слюдяных комплексах в целом. Избирательный изоморфизм алюминия с ниобием, по-видимому, и при-

водит к относительной концентрации тантала в бедных танталом и ниобием слюдяных пегматитах, в поздних слюдяных комплексах полнодифференцированных пегматитов и постмагматических кислых дериватах-грейзенах. Изоморфное замещение алюминия ниобием (и танталом) в существенных количествах возможно только в присутствии лития (см. выше об изоморфизме). Следовательно, наличие в растворах этого элемента благоприятствует вхождению ниобия в слюды на место алюминия, обусловливая относительную концентрацию тантала и тем самым способствуя проявлению собственно танталовой минерализации (Кузьменко, 1961). Этим, по-видимому, и объясняется приуроченность месторождений тантала к литиевым провинциям, а также минералов тантала к комплексам литийсодержащих слюд и особенно лепидолита, а также к литиевым грейзенам.

Из вышеизложенного следует, что главными факторами, приводящими к концентрации тантала и разделению его с ниобием, являются следующие:

1. Более ограниченный по сравнению с ниобием изоморфизм тантала с титаном, железом и алюминием, не позволяющий ему нацело рассеиваться в ходе магматической кристаллизационной дифференциации и обусловливающий относительную его концентрацию к концу магматического процесса.

2. Эманационный процесс, обусловливающий концентрацию тантала в пегматитах и фторо-литиевых грейзенах, генетически связанных с калиевыми слюдяными гранитами.

3. Кристаллизационная дифференциация пегматитового расплава, приводящая к относительной концентрации тантала к концу пегматитового процесса.

4. Избирательный изоморфизм ниобия и алюминия в кислой среде в присутствии лития, обусловливающий разделение тантала и ниобия и увеличение концентрации тантала в слюдяных парагенетических комплексах гранитных пегматитов и фторо-литиевых грейзенах.

В связи со сказанным для выявления месторождений тантала намечаются следующие поисковые критерии:

генетическая связь танталоносных пегматитов и грейзенов с кислыми слюдяными гранитами, богатыми калием и фтором;

приуроченность танталоносных гранитных пегматитов и грейзенов к литиевым провинциям;

наличие четко выраженной кристаллизационной дифференциации и слюдяных замещающих комплексов в редкометальных гранитных пегматитах.

КАДМИЙ

Кадмий открыт в 1817 г. немецким химиком Штромейером в окисленных цинковых рудах. Так как новый элемент постоянно сопутствовал цинку, Штромейер назвал его кадмием, как в древности по гречески обозначались руды цинка (καδμεια).

Кадмий находится во второй группе периодической системы Д. И. Менделеева и занимает положение: в периоде между цинком (30) и ртутью (80), в группе между серебром (47) и индием (49). Порядковый номер кадмия 48, атомный вес 112,41. Он состоит из смеси восьми изотопов: Cd^{106}, Cd^{108}, Cd^{110}, Cd^{111}, Cd^{112}, Cd^{113}, Cd^{114} и Cd^{116}. Распространенность в природе этих изотопов соответственно следующая (%): 1,22; 0,88; 12,4; 12,8; 24,0; 12,3; 28,8 и 7,6.

Изотопы Cd^{106} и Cd^{113} радиоактивны; долгоживущий Cd^{106} распадается путем электронного захвата, а Cd^{113} поглощает медленные нейтроны в n—γ реакции. Кроме того, искусственно получены изотопы кадмия с массовыми числами: 105, 107, 109, 115 и 117.

По строению ядра кадмий (Cd_{64}) наиболее близок к индию, так как имеет одинаковое число протонов с In_{64}. Структура электронных оболочек кадмия: $(1s)^2(2s)^2(p)^6(3s)^2(p)^6(d)^{10}(4s)^2(p)^6(d)^{10}(5s)^2$. Имея во внешнем электронном слое О два электрона, обладающих противоположными спин-моментами и являющихся спаренными, кадмий легко отдает эту пару и в природе проявляет единственную валентность, всегда равную двум. Этому в значительной мере способствует то обстоятельство, что энергетический подуровень 4, подстилающий слой О, у кадмия (как и у индия) не заполнен электронами. В соответствии с чем второй потенциал ионизации кадмия довольно низок (16,80 *эв*), что меньше, чем аналогичная величина у цинка, меди, индия, галлия, таллия, и близко к железу (см. табл. 215).

В элементарном состоянии кадмий — белый серебристый металл, кристаллизующийся в гексагональной сингонии. Плотность 8,64, плавится при температуре 321° и при температуре 767° кипит, образуя при испарении одноатомные молекулы.

В соответствии с принадлежностью ко второй группе периодической системы Д. И. Менделеева кадмий проявляет исключительно металлические свойства. В разбавленных кислотах он растворяется с выделением водорода. В крепких растворах щелочей он, в отличие от своего аналога — цинка, не растворяется. С водородом соединений не образует и, несмотря на то что обладает более ярко выраженными металлическими свойствами по сравнению с водородом, практически не вытесняет его из воды из-за образования защитной пленки окисла (Некрасов, 1960).

На воздухе при комнатной температуре не изменяется. При нагревании сгорает в бурую окись кадмия — CdO. Гидроокись $Cd(OH)_2$ проявляет только основные свойства. С галоидами кадмий образует

Таблица 215

Физические и кристаллохимические свойства кадмия и некоторых близких с ним элементов

	In	Zn	Ga	Ge	Cd	Sn	Hg	Tl	Pb
Порядковый номер	49	30	31	32	48	50	80	81	82
Атомный вес	114,76	65,38	69,72	72,60	112,41	118,70	200,61	204,39	207,22
Плотность	7,30	7,20	5,91	5,35	8,64	7,28 (серое) 5,76 (белое)	14,19	11,85	11,34
Атомный объем	15,71	9,08	11,8	13,57	13,01	16,3 (IV)* 20,6 (II)	14,14	17,25	18,27
Радиусы, по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию, Å									
атомный	1,57	1,37	1,38	1,39	1,52	1,58	1,55	1,71	1,74
ионный	0,99 (III)	0,80 (II)	0,62 (III)	0,44 (IV)	0,99 (II)	0,67 (IV) 1,02 (II)	1,12	1,05 (III) 1,49 (I)	0,76 (IV) 1,26 (I)
Координационные числа**	6	4—6	4—6	4—6	6—8	6	8	6—8 10—12	6 8—10
Электроотрицательность**, *ккал/г·атом*	215	208	235	265	195	235	240	140	245 170
Потенциал ионизации**, *в*	27,91	17,89	30,58	45,50	16,84	40,57 14,52	18,65	29,7 6,106	43,93 14,97
Температура плавления, K°	428	692	303	1231	594	505	254	575	600
Термическая стойкость (коэффициент Анри)	27	75	26	91	46	31	16	33	33
Температура кипения, K°	2370	1183	2573	—	1040	2635	630	1730	2020
Удельная электропроводность $\cdot 10^{-4}$	11,95	17,4	1,9	—	13,0	7,66	1,06	5,7	5,1

* В скобках римские цифры показывают валентность.
** Даны по Грину (1959).

растворимые соли. Соли его кислородных кислот почти все легко растворимы, за исключением карбоната.

Кадмий — типичный халькофильный элемент, что определяется наличием 18 электронов в предпоследнем слое и согласуется со всеми его свойствами: диамагнитностью, низким значением теплоты образования сульфида (—ΔFCdS 34,5 *ккал/моль*) по сравнению с таковой окисла (—ΔFCdO 62,36 *ккал/моль*). В ряду возрастания сродства металлов к сере в природных условиях (ряд Шюрмана) кадмий стоит перед Pb, Zn, Ni, Co, Fe и другими элементами. Если, в согласии с В. И. Лебедевым (1957), принять, что мерой сродства элементов к аниону является величина изменения их размеров при ионизации с учетом затраченной на это энергии $(R_A - R_i) \times I_1$, то кадмий (3,9) оказывается наиболее близким к таллию III (3,9), индию (4,0), галлию (3,6), железу (3,2), свинцу (3,1), цинку (5,1) и меди I (2,3).

По величине электроотрицательности среди халькофильных элементов кадмий (1,5) стоит рядом с цинком (1,5) и весьма сходен с галлием (1,6), индием (1,6), закисными железом (1,65) и оловом (1,65). Исходя из электроотрицательности, с учетом констант диссоциации, как меры «кислотности» элементов (Коржинский, 1957; Жариков, 1960), кадмий в ряду возрастания кислотности должен занять место между цинком и закисным железом. Другими словами, в природных процессах кадмий наиболее тесно будет ассоциировать с цинком и закисным железом. Об этом же свидетельствуют данные по величинам pH осаждения гидроокисей этих элементов и ионного произведения (Щербина, 1962): $Cd(OH)_2$ pH 8,0—9,5; $K = 2{,}4 \cdot 10^{-13}$; $Zn(OH)_2$ pH 6,7—8,3; $K = 3{,}3 \cdot 10^{-17}$; $Fe(OH)_2$ pH 7,4—8,8; $K = 4{,}8 \cdot 10^{-16}$. При этом если гидрат окиси цинка является амфотерным соединением, то у гидрата окиси кадмия отчетливо выражены только основные свойства.

Кадмий характеризуется отчетливо проявленной склонностью к образованию комплексных соединений, среди которых особенно широко распространены галоидные. Устойчивость комплексных галогенидов кадмия, как и меди и серебра, возрастает в ряду фториды, хлориды, бромиды, иодиды (Блешинский, Абрамова, 1958). Важно, что среди отрицательно заряженных комплексов в кислой среде кадмий более стабилен, нежели цинк, индий, олово, галлий и другие элементы (Краус, Нельсон, 1956).

Для выяснения геохимии кадмия важно сравнить различные его свойства с другими элементами. По физическим свойствам кадмий ближе всего к цинку и несколько в меньшей степени — к индию, а также к свинцу (табл. 215). Кроме того, у кадмия и цинка близки теплоты образования всех соединений, причем у кадмия эта величина всегда несколько ниже, чем у цинка. По кристаллохимическим свойствам кадмий также ближе всего к цинку. И у того, и у другого элемента, в частности, ярко проявлена тенденция к образованию тетраэдрической координации с серой, что весьма важно для геохимии кадмия.

Суммируя все сказанное, можно заключить, что кадмий сходен с довольно большим числом химических элементов. Наибольшее сходство он проявляет с цинком и индием. По многим свойствам он близок также к свинцу, галлию, меди (I), серебру и таллию (III).

Кадмий потребляется главным образом в гальванотехнике (покрытие металлов). В частности, кадмирование медной проволоки является очень важным для электротехнических целей. Кадмированию подвергаются также многие детали автомобилей, самолетов, радио и телевидения. Значительные количества кадмия расходуются на изготовление

припоев, легкоплавких сплавов, химикалий и красок. Большое распространение имеют никель-кадмиевые и серебряно-кадмиевые аккумуляторы, широко используемые в разных отраслях техники.

Кадмий имеет большое сечение захвата тепловых нейтронов и является одним из наиболее важных материалов для стержней регулирования и аварийной защиты ядерных реакторов. Особенно перспективным для применения в качестве поглотителя нейтронов считается сплав кадмия — 5%, индия — 15% и серебра — 80%.

Геохимия кадмия изучена слабо. Специальных исследований, охватывающих главнейшие вопросы его геохимии, почти не производилось, как и не делалось попыток обобщить накопившийся по этому вопросу фактический материал. Настоящий очерк является первой попыткой, обобщающей материалы по особенностям распределения кадмия в природных процессах.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Прежде чем перейти к характеристике геохимии кадмия в земной коре и геологических процессах, необходимо подчеркнуть, что этот элемент по величине распространенности принято относить к редким, а по характеру поведения в минералообразующих процессах к рассеянным.

Кадмий установлен в атмосфере Солнца в количестве $0{,}16 \cdot 10^{-5}$% и в метеоритах — до $3 \cdot 10^{-3}$% (табл. 216). Все данные по содержанию

Таблица 216

Содержание кадмия в метеоритах

Материал	Cd, %	Исследователь
Троилит	$3 \cdot 10^{-3}$	И. и В. Ноддак (1935)
»	$2 \cdot 10^{-3}$	» »
Никелистое железо	$8 \cdot 10^{-4}$	» »
Метеоритное »	$5 \cdot 10^{-4}$	» »
Хондрит	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	» (1934)
Углесодержащий хондрит из Оргуэли	$1 \cdot 10^{-3}$	Гольдшмидт, Петерс (1933)
Хондрит	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	Green (1959)
Метеоритное железо	$8 \cdot 10^{-4}$	» »
» сульфиды	$3 \cdot 10^{-3}$	» »
Хондрит	$1 \cdot 10^{-5}$	А. П. Виноградов (1962)

кадмия в метеоритах принадлежат И. и В. Ноддак, Гольдшмидту и Петерсу и относятся к 30-м годам XX столетия. Новые данные по определению кадмия в метеоритах отсутствуют. Наиболее обогащены кадмием сульфидная часть метеоритов и троилит (до $3 \cdot 10^{-3}$%). Содержание его в хондритах, по новым данным А. П. Виноградова (1962), составляет $1 \cdot 10^{-5}$%. Все это подчеркивает халькофильный характер кадмия и может также рассматриваться как косвенное свидетельство его сидерофильных тенденций. По данным И. и В. Ноддаков, содержание кадмия в смеси, состоящей из десяти частей силикатов, одной части троилита и двух частей никелистого железа, составило $2{,}4 \cdot 10^{-4}$%. Содержание кадмия, вычисленное для той же смеси с учетом более поздних данных, составило $3 \cdot 10^{-4}$%.

Вопрос о величине среднего содержания кадмия в земной коре имеет длительную историю. Впервые среднее содержание этого элемента для земной коры, равно $n \cdot 10^{-6}\%$, привел Фогт в 1898 г. В 1924 г. Кларк и Вашингтон на основании некоторых работ Кларка повысили его до $n \cdot 10^{-4}\%$. В дальнейших работах различные авторы (Berg, 1925—1930 гг.— $n \cdot 10^{-4}\%$; I. a. W. Noddack, 1930 — $1{,}1 \cdot 10^{-5}\%$; Berg, 1932 — $4 \cdot 10^{-5}\%$; Гольдшмидт, 1938 — $5 \cdot 10^{-4}\%$ и др.) лишь пересчитывали тем или иным способом цифры Кларка и Вашингтона. В 1933 г. А. Е. Ферсман повысил кларк кадмия до $5 \cdot 10^{-4}\%$, предположив, что в силу близости кристаллохимических свойств кадмий должен эндокриптно захватываться кальцием в изверженных породах, что ранее не учитывалось.

В 1934 г. А. П. Виноградов вновь понизил кларк кадмия до порядка цифр Кларка и Вашингтона, т. е. до $5 \cdot 10^{-5}\%$. Все более поздние данные близки к кларку кадмия для земной коры, вычисленному А. П. Виноградовым (1956) для двух частей кислых и одной части основных пород и равному $1{,}3 \cdot 10^{-5}\%$ (табл. 217).

Таблица 217

Среднее содержание кадмия в земной коре

Cd, %	Исследователь	Cd, %	Исследователь
$0{,}1—1{,}0 \cdot 10^{-4}$	Clarke, Washington (1924)	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	А. П. Виноградов (1956)
$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	И. и В. Ноддак (1935)	$2 \cdot 10^{-5}$	Mason (1958)
$5 \cdot 10^{-4}$	А. Е. Ферсман (1933)	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	Green (1959)
$5 \cdot 10^{-5}$	А. П. Виноградов (1934)	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	Vincent, Bilefield (1960)
$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	Preuss (1940)	$8 \cdot 10^{-6}$	Brooks, Ahrens (1961)
$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	Сандолл, Голдич (1952)	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	А. П. Виноградов (1962)
$5 \cdot 10^{-5}$	Goldschmidt (1954)	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	Данные В. В. Иванова

Используя все имеющиеся на сегодняшний день данные по содержанию кадмия в изверженных породах, автором получено среднее содержание его в земной коре (две части кислых + одна часть основных пород), равное $1{,}1 \cdot 10^{-5}\%$. Исходя из этой величины, отношение Zn : Cd в среднем для земной коры составляет около 750.

Кадмий образует весьма ограниченное число редко встречающихся природных соединений, являющихся в подавляющем большинстве случаев гипергенными образованиями. Всего известно шесть кадмиевых минералов (табл. 218): один селенид (кадмоселит), три сульфида

Таблица 218

Минералы кадмия

Минерал	Формула	Сингония	Содержание Cd, %	Парагенезис
Гринокит	CdS	Гексагональная	77,81	Сфалерит, смитсонит, галенит
Хоулиит	CdS	Кубическая	77,81	» » »
Ксантохроит . . .	$CdS(H_2O)_x$	Аморфный	77,22	» » »
Кадмоселит . . .	CdSe	Гексагональная	47,00	Клаусталит, кадмистый сфалерит
Монтепонит . . .	CdO	Кубическая	87,5	Каламин
Отавит	$CdCO_3$	Тригональная	65,8	Смитсонит

Таблица 219

Содержание кадмия в минералах-носителях

№ п/п	Минерал	Cd, %	Исследователь
	Самородные элементы		
1	Метеоритное железо . .	0,0005	И. и В. Ноддак (1935)
2	Осмистый иридий	0,0002	То же
3	Цинк самородный . . .	До 1	» »
	Сульфиды, сульфосоли		
4	Сфалерит—вюртцит . . .	0,01—5,0	Данные В. В. Иванова, К. Ф. Кузнецова, Н. А. Читаевой, Н. В. Нечелюстова, Н. Н. Поповой и др., ИМГРЭ
5	Борнит	0,0016	Данные М. С. Воробьевой, ИМГРЭ
6	Халькопирит	0,006—0,12	Данные В. В. Иванова, А. А. Гармаша, М. С. Воробьевой, В. Д. Баранова и др., ИМГРЭ
7	Станнин	0,003—0,2	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ; И. и В. Ноддак (1935)
8	Халькозин	0,005—0,02; 0,3(?)	Данные М. С. Воробьевой, ИМГРЭ; И. и В. Ноддак (1935)
9	Блеклая руда	0,05—0,2	С. Т. Бадалов, М. Р. Еникеев (1959)
10	Зандбергит	0,24	То же
11	Галенит	0,005—0,02	Данные В. В. Иванова, К. Ф. Кузнецова, А. А. Гармаша, Н. В. Нечелюстова и др. ИМГРЭ
12	Клаусталит	0,03	И. и В. Ноддак (1935)
13	Алтаит	0,001	То же
14	Алабандин	0,018	» »
15	Киноварь	0,00023—0,015	Данные Чжун Дзя-жун, ИМГРЭ
16	Троилит	0,002	И. и В. Ноддак (1935)
17	Пирротин	0,001—0,005	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
18	Метациннабарит	0,01—0,1	То же
19	Пирит	0,0001—0,02	Данные М. С. Воробьевой, Н. А. Читаевой, В. В. Иванова, ИМГРЭ
20	Кобальтин	0,004	И. и В. Ноддак, (1935)
21	Германит	0,012	То же
22	Бурнонит	0,01	Данные К. Ф. Кузнецова и др., ИМГРЭ
23	Буланжерит	0,005—0,03	» В. В. Иванова, К. Ф. Кузнецова. ИМГРЭ
24	Менегинит	0,05	Данные К. Ф. Кузнецова, ИМГРЭ
25	Геокронит	0,005—0,01	То же
26	Франкеит	0,0023—0,035	И. и В. Ноддак (1935); В. В. Иванов (1961)
27	Гунгарит	0,001—0,01	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
28	Цилиндрит	0,001	» Н. В. Лизунова, В. В. Иванова, ИМГРЭ
29	Вольтцит	0,01	То же
30	Пуфалит	0,005	» »
	Окислы		
31	Гаусманит	0,009	И. и В. Ноддак (1935)
32	Ильменит	0,000013	Vincent, Bilefield (1960)
33	Торианит	0,004	И. и В. Ноддак (1935)
34	Колумбит	0,001—0,003	То же
35	Танталит	0,0006	» »
36	Титаномагнетит	0,00003	Vincent, Bilefield (1960)
	Карбонаты		
37	Смитсонит	0,05—4,55	Данные М. Ф. Куликовой, ИМГРЭ; С. Т. Бадалов, М. Р. Еникеев (1959)

Таблица 219 (окончание)

№ п/п.	Минерал	Cd, %	Исследователь
	Сульфаты		
38	Госларит	0,05	С. Т. Бадалов, М. Р. Еникеев (1959)
	Фосфаты		
39	Апатит	0,000015—0,003	И. и В. Ноддак (1935)
	Силикаты		
40	Плагиоклаз	0,000015	Vincent, Bilefield (1960)
41	Ортоклаз	0,0002	И. и В. Ноддак, 1935
42	Гелландит	0,001	То же
43	Пироксен	0,000043	Vincent, Bilefield (1960)
44	Оливин	0,000036	То же
45	Альвит (разновидность циркона)	0,0005	И. и В. Ноддак (1935)
46	Берилл	0,0002	То же
47	Гадолинит	0,0002	» »
48	Волластонит	0,000005—0,00001	» »
49	Актинолит	0,000005—0,00001	» »
50	Андалузит	0,0002	» »
51	Форстерит	0,001	» »

(гринокит, хоулиит, ксантохроит), один окисел (монтепонит) и один карбонат (отавит).

В одних минералах кадмий имеет существенно ионные связи (монтепонит), в других — существенно ковалентные (кадмоселит).

Гораздо большая часть кадмия в процессе породо- и рудообразования рассеивается в большом числе минералов (>50), преимущественно в сульфидах (табл. 219).

Изучение распространения кадмия в минералах находится в стадии накопления фактического материала. До самого последнего времени оно шло по пути изучения кадмиеносности главного минерала-носителя кадмия — сфалерита. Данные по другим минералам были редкостью, а наличие кадмия в большинстве случаев относилось за счет примеси сфалерита. Только недавно была показана ошибочность такого подхода (Иванов, 1961).

Как видно из табл. 219, все минералы, несущие повышенные концентрации кадмия, являются соединениями наиболее близких к нему элементов: цинка, свинца, железа, меди, марганца и ртути. Во всех других случаях содержание кадмия либо приближается к кларковому, либо основывается на старых данных и не проверено новейшими методами анализа (берилл, альвит, кальцит). Наиболее высоких концентраций кадмий достигает в минералах цинка (до 5,0%).

Подробно изоморфизм кадмия изучен для ZnS (Kröger, 1939; Kullerud, 1953; Hurlbut, 1957; Цинцадзе, Швелашвили, 1960). Сульфид кадмия, как и ZnS, имеет две модификации. Одна из них обладает кубической решеткой (a_0=5,82 Å) и структурой сфалерита, другая — кристаллизуется в гексагональной сингонии (a_0=4,15; c_0=6,73 Å) и имеет структуру вюртцита. αZnS (вюртцит) и CdS в условиях пиросинтеза обладают неограниченной смесимостью (Kröger, 1939). Вместе с тем растворимость CdS в βZnS (сфалерите) ограничена. Полученные

искусственно смешанные кристаллы как α-, так и β(Cd, Zn)S имеют светло-желтый цвет. Наличие изоморфизма между кадмием и цинком доказывается закономерным увеличением размеров a_0 элементарной ячейки ZnS по мере вхождения в него кадмия:

CdS, %	a_0 ZnS, Å
—	$5{,}398_{5\pm1}$
1,10	$5{,}399_{4\pm3}$
1,50	$5{,}400_{0\pm3}$
2,50	$5{,}403_{0\pm3}$
5,00	$5{,}411_{2\pm3}$

Интересно отметить, что при вхождении в ZnS CdS элементарная ячейка увеличивается в гораздо большей степени, чем при вхождении MnS и особенно FeS.

Пределы изоморфизма CdS и ZnS в природных процессах, вероятно, несколько сужены по сравнению с условиями пиросинтеза.

На основании рентгеноструктурных исследований кадмийсодержащих природных сфалеритов, проведенных Г. В. Цинцадзе и А. Э. Швелашвили (1960), можно утверждать, что в низкотемпературных сфалеритах в решетку изоморфно может входить около 2% кадмия, а при наличии значительных количеств марганца, увеличивающего смесимость CdS и ZnS, вероятно, значительно больше. По мере увеличения процентного содержания кадмия (табл. 220) вплоть до 2% постоянная

Таблица 220

Изменение параметра решетки ZnS в зависимости от содержания Cd

Cd, %	a_0, Å	Изменение параметра решетки	Число атомов (ионов) N в элементарной ячейке	Cd, %	a_0, Å	Изменение параметра решетки	Число атомов (ионов) N в элементарной ячейке
1,00	$5{,}422_4$	$0{,}002_4$	4	1,61	$5{,}428_9$	$0{,}008_9$	4
1,10	$5{,}425_0$	$0{,}005_0$	4	2,00	$5{,}432_8$	$0{,}012_8$	4
1,16	$5{,}428_9$	$0{,}008_9$	4	3,50	$5{,}434_2$	$0{,}014_2$	4

решетки ZnS растет прямолинейно, что указывает на изоморфное замещение им цинка [1], о чем свидетельствуют также, по мнению указанных исследователей, постоянное число ионов (N-4) в решетке всех образцов сфалерита и аналогичность пространственных групп изученных образцов и чистого сульфида цинка ($F\bar{4}3m = T_D^2$). Образец, содержащий 3,5% кадмия, не подчиняется закону Вегарда (пропорционального изменения параметров решетки) и в нем, по данным этих исследователей, часть кадмия находится в виде механической примеси или эндокриптно. Автор настоящего очерка склонен предполагать, что «избыточный» кадмий располагается в дефектах структуры ZnS, образующихся в результате увеличения a_0 по мере вхождения в структуру кадмия.

Гораздо большей изоморфной емкостью в отношении кадмия обладает структура природного вюртцита. В образцах из зоны вторичного сульфидного обогащения месторождения Тзумеб были найдены промежуточные разновидности вюртцит-гринокитового ряда: зеленая, ко-

[1] Весьма близкие значения «изоморфной емкости» сфалерита в отношении кадмия приводит Ю. С. Нестерова (1961).

ричневая и оранжевая, имеющие отношение Cd/Zn, равное соответственно 41,5 : 58,5; 54,2 : 45,8; 57,6 : 42,4 (Hurlbut, 1957). Детальное изучение этих образцов показало, что от вюртцита к гринокиту происходит закономерное прямолинейное возрастание показателей преломления, удельных весов и параметров элементарной ячейки (табл. 221).

Таблица 221

Изменение a_0 и c_0 в промежуточных соединениях вюртцит-гринокитового ряда

(Hurlbut, 1957)

Состав и размеры элементарной ячейки	Вюртцит ZnS	Промежуточные разновидности (Cd, Zn)S			Гринокит CdS
		зеленая	бурая	оранжевая	
Cd, %	—	39,87	49,34	49,75	77,81
Zn, %	—	32,36	24,27	21,30	—
a_0, Å	3,811	3,958	3,995	4,006	4,142
c_0, Å	6,234	6,444	6,490	6,510	6,724

К выводу, что природные цинковые обманки и особенно вюртциты могут содержать в виде изоморфной примеси целые проценты кадмия, пришел недавно Харанчик (Haranczyk, 1960), изучая обогащенные этим элементом сульфиды цинка из Силезских месторождений. Наконец, также недавно Е. З. Бурьяновой (1960) в песчаниках Тувы и некоторых других районов обнаружены отдельные члены изоморфной серии ZnS—CdS: «цинкистый гринокит» (Cd: Zn ~ 3 : 1), «кадмистый сфалерит» с содержанием 4,08% Cd и «цинкистый кадмоселит» (Cd : : Zn ~ 10 : 1).

Таким образом, в природе наблюдается широкий изоморфизм кадмия и цинка, в результате чего наиболее высокие содержания этого элемента характерны именно для цинковых минералов (см. табл. 219), а также для сульфидов и селенидов, содержащих повышенные количества цинка.

В связи с этим неожиданным и маловероятным кажется сообщение Т. В. Иваницкого и Г. В. Цинцадзе (1959) о том, что в образцах ZnS, содержащих 0,12—0,28% кадмия, последний присутствует в виде самостоятельной фазы CdS, устанавливающейся рентгеноструктурно.

По величине концентрации и частоте встречаемости кадмия вслед за сульфидом цинка идут станнин, халькопирит (Иванов, 1961), вероятно, халькозин и борнит, а также блеклые руды (Бадалов, Еникеев, 1959). Подчеркнем, что эти минералы являются тетраэдрическими сульфидами и, что особенно важно, отнесены Бюргером (Buerger, 1947) к «дериватам» структуры сфалерита. Все они в качестве главного компонента содержат медь и относятся к простым структурным типам, основанным на плотнейшей кубической упаковке атомов серы с различными металлами.

Наиболее близким в структурном отношении к сфалериту является халькопирит. Его можно получить из цинковой обманки путем замещения половины атомов цинка медью, а другой половины — атомами железа, что и наблюдается иногда в природе (Иванов, 1959). Несколько более сложным «катионным» замещением цинка в сфалерите получается станнин (Иванов, 1959, 1960), элементарная ячейка которого, как и халькопирита, состоит из удвоенной по высоте ячейки сфалерита. Как указывает Андерсон (Anderson, 1953), имеются доказательства того, что при высоких температурах атомы металлов распола-

гаются в структурах рассматриваемых минералов эквивалентно атомам цинка, так что они приобретают структуру псевдосфалерита (или вюртцита) и обнаруживают значительную степень смешиваемости друг с другом. Так, борнит и блеклые руды полностью смешиваются с халькопиритом при 450—500°. Таким образом, в структурном отношении халькопирит, станнин, борнит, блеклые руды и, возможно, халькозин являются минералами, благоприятными для концентрации кадмия. То же можно сказать про германит, в котором И. и В. Ноддак также установили повышенные количества кадмия (см. табл. 219).

Форма вхождения кадмия в перечисленные минералы экспериментально не изучена. Поэтому можно лишь предполагать, что в них имеется гетеровалентный изоморфизм по схеме $Cu^{1+}+Fe^{3+}\leftarrow Cd^{2+}+Fe^{2+}$ или изовалентный $Cu^{2+}\leftarrow Cd^{2+}$. Не исключено также, что кадмий может занимать тетраэдрические места Fe^{2+}.

С. Т. Бадалов и М. Р. Еникеев (1959) наличие кадмия в блеклых рудах объясняют одновременным вхождением в их решетку кадмия и цинка, что энергетически более выгодно, чем цинка или кадмия порознь. Последнее вытекает из закона диагональных рядов А. Е. Ферсмана и подтверждается наиболее частым наличием повышенных концентраций кадмия в цинксодержащих блеклых рудах и максимальным его количеством в зандбергите: Cd 0,24% и Zn 10% (Бадалов, Еникеев, 1959).

Не менее интересно и широко распространено присутствие кадмия в свинцовых минералах (Кузнецов и др., 1958; Иванов, 1961). Кадмий присутствует в галените, буланжерите, менегините, геокроните, бурноните, франкеите, цилиндрите, клаусталите, алтаите и других свинецсодержащих минералах (см. табл. 219). Относительно механизма вхождения кадмия в галенит высказано предположение об изоморфизме его со свинцом (Goldschmidt, 1954). Этим же мы склонны объяснять наличие кадмия и в других свинцовых минералах (Иванов, 1961).

Остальные кадмийсодержащие сульфиды и им подобные соединения являются минералами железа, марганца и ртути. Минералы железа содержат более низкие концентрации кадмия, чем цинковые, медные и свинцовые минералы. Трудно сказать, с чем это связано, так как вопрос об изоморфизме Cd^{2+} и Fe^{2+} или Fe^{3+} до сих пор не выяснен, хотя и сделано предположение о существовании подобного ограниченного изоморфизма (Иванов, 1961). Это предположение основывается на общности некоторых химических и кристаллохимических свойств указанных элементов, на наличии железа (1,85%) в кадмоселите (Бурьянова, 1960) и постоянном присутствии кадмия в железосодержащих силикатах из изверженных пород (Vincent, Bilefield, 1960).

По-видимому, количественная сторона изоморфизма кадмия с другими элементами зависит не только от сходства элементов, а также в сильной степени связана со структурными особенностями минералов-носителей кадмия. Возможно, именно поэтому содержание кадмия, обладающего четко проявленной тенденцией к образованию тетраэдрических связей, является низким в октаэдрических сульфидах. То же, вероятно, относится и к минералам ртути и марганца, и можно предположить, что если бы они обладали тетраэдрическими структурами, количество кадмия в них могло бы быть в несколько раз большим.

Все другие классы минералов, по сравнению с сульфидами, резко обеднены кадмием, что непосредственно вытекает из геохимической природы этого элемента. Характерно, что во всех случаях наличие повышенных концентраций кадмия отмечалось в минералах наиболее близких к нему по химическим свойствам элементов.

Прежде чем закончить характеристику изоморфизма кадмия в минералах, необходимо кратко остановиться еще на одной проблеме. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1954), а также Ранкама (Rankama, Sahama, 1950), Сандел и Голдич (Sandell, Goldich, 1943), основываясь на близости ионных радиусов кадмия и кальция, утверждали, что эти элементы тесно связаны в природе. Этим, в частности, объяснялось повышенное содержание кадмия в основных породах по сравнению с кислыми (Goldschmidt, 1954; Sandell, Goldich, 1943), а А. Е. Ферсман на основании этого в десять раз увеличил кларк кадмия (см. табл. 217). Эти исследователи не учли, что кадмий ничего не имеет общего с кальцием в химическом и энергетическом отношениях. Более поздние исследования (Vincent, Bilefield, 1960; Brooks, Ahrens, 1961) показали несостоятельность этого предположения. Указанные авторы, рассмотрев фактическую сторону вопроса и энергетические аспекты проблемы, пришли к выводу, что «ассоциация Ca—Cd в обычных изверженных породах либо совсем не существует, либо она очень неустойчива и что в любом случае эта связь слабее, чем в паре Zn—Mg». На основании этого можно утверждать, что геохимическая ассоциация Cd—Ca возможна только в зоне гипергенеза и низкотемпературного гидротермального рудообразования, где широким распространением пользуются различные карбонаты. Об этом, в частности, свидетельствуют данных Жабинского (Zabiński, 1960), который установил, что ассоциирующий со смитсонитом цинковый доломит оказался обогащенным относительно первого кадмием. К тому же Гольдшмидт (Goldschmidt, 1958) синтезировал при повышенной температуре и давлении карбонаты кадмия доломитовой структуры.

Таким образом, величина содержания и степень концентрации кадмия в различных минеральных видах зависят от близости его главнейших химических и кристаллохимических свойств с элементом-хозяином и структурных особенностей самих минералов. Наилучшими коллекторами кадмия являются минералы цинка, меди, свинца, железа, обладающие значительной степенью ковалентности связи и особенно тетраэдрической координацией металла относительно серы.

До сих пор мы оперировали химическими и физическими свойствами элементов и минералов и совершенно не учитывали влияние на геохимию кадмия разнообразных геологических условий. Как будет показано далее, они существенно влияют на поведение этого элемента в природе и именно с ними связаны конкретные особенности геохимической миграции кадмия.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Кадмий в магматическом процессе

Геохимия кадмия в процессе образования изверженных пород изучена очень слабо, что связано с отсутствием серийных методов определения низких количеств этого элемента.

Среднее содержание кадмия в различных типах изверженных пород варьирует в пределах стотысячных и миллионных долей процента (табл. 222).

Автором вычислено среднее содержание кадмия для некоторых типов изверженных пород (табл. 223). Наиболее надежной из полученных величин следует считать среднее содержание кадмия в основных породах, базирующееся на 33 анализах пород базальтоидного ряда

Таблица 222

Среднее содержание кадмия в различных типах изверженных пород, по данным разных исследователей

Породы			Исследователь
кислые	основные	ультраосновные	
$1{,}2\cdot10^{-5}$	$1{,}9\cdot10^{-5}$	—	Сандел, Голдич (1952)
$1\cdot10^{-5}$	$1{,}9\cdot10^{-5}$	—	А. П. Виноградов (1956)
$2\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-6}$	—	Preuss (1940)
$3{,}6\cdot10^{-5}$	$2{,}1\cdot10^{-5}$	—	Vincent, Bilefield (1960)
$1{,}3\cdot10^{-5}$ *	$2{,}2\cdot10^{-5}$	$n\cdot10^{-5}$	Turekian, Wedepohl (1958)
$6\cdot10^{-6}$	$1{,}1\cdot10^{-5}$	—	Brooks, Ahrens (1961)
$1\cdot10^{-5}$	$1{,}9\cdot10^{-5}$	$3{,}5\cdot10^{-6}$	А. П. Виноградов (1962)

* Турекьян и Ведеполь для сиенитов принимают среднее содержание $1{,}3\cdot10^{-5}$% Cd.

(табл. 224). При этом среднее содержание кадмия так же, как и по данным других исследователей, в основных породах несколько выше ($1{,}5\cdot10^{-5}$), чем в кислых ($9\cdot10^{-6}$), щелочных ($7{,}5\cdot10^{-6}$) и ультраосновных ($3—5\cdot10^{-6}$; Виноградов, 1962).

Таблица 223

Среднее содержание кадмия в некоторых типах изверженных пород

(по В. В. Иванову)

Порода	Cd, %	Число анализов
Основные	$1{,}5\cdot10^{-5}$	33
Кислые	$9\cdot10^{-6}$	9
Щелочные	$7{,}5\cdot10^{-6}$	3

Полученные нами цифры средних содержаний кадмия в основных, кислых и щелочных породах весьма близки к таковым Санделла и Голдича (1952), Брукса и Аренса (1961), А. П. Виноградова (1956, 1962), Мукерджи (Mookherjee, 1962), но заметно отличаются от данных Преуса (1940), Винсента и Билфилда (1960) (см. табл. 222).

Представляет интерес отношение Zn : Cd в различных породах, которому некоторыми исследователями придается индикаторное значение. Эта величина, по Санделлу и Голдичу, является довольно постоянной и составляет около 500 : 1, причем от основных пород к кислым она, по их данным, несколько увеличивается.

По материалам других исследователей, отношение Zn : Cd в среднем для изверженных пород составляет либо 900 : 1 (Rankama, Sahama, 1950), либо 638 : 1 (Виноградов, 1962), или колеблется для различных типов пород от 1000 : 1 до 722 : 1 (Mookherjee, 1962).

Воспользовавшись последними данными А. П. Виноградова (1962) по цинку, а по кадмию цифрами, вычисленными автором и приведенными в табл. 223, мы получили отношение Zn : Cd около 900 в основных породах и 745 в кислых. По А. П. Виноградову (1962), соответствующие отношения равны 700 и 600, а для ультраосновных пород 600. Таким образом, более поздние исследования не подтверждают вывода Санделла и Голдича о постоянстве значения Zn : Cd-отношения. В то же время общий порядок цифр отношения Zn : Cd у всех исследователей довольно близок, и они группируются около величин 700—800.

В изверженных породах практически весь кадмий заключен в главных породообразующих минералах, а в рудах магматического генезиса — в некоторых главных сульфидах.

Таблица 224

Содержание кадмия в различных изверженных породах

Порода, местонахождение	Количество проанализированных образцов	Cd, %	Исследователь
Основные			
Габбро, Западная Европа	1	$2 \cdot 10^{-6}$	Preuss (1940)
» США, Миннесота, Дулут	1	$1 \cdot 10^{-5}$	Санделл, Голдич (1952)
Габбо гортонолитовое, Гренландия, Скаергаард	1	$4 \cdot 10^{-5}$	Vincent, Bilefield (1960)
То же	1	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	То
Габбро, обогащенное плагиоклазом, Гренландия, Скаергаард	1	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	» »
Габбро безоливиновое, то же	1	$7 \cdot 10^{-6}$	» »
» » » »	1	$2 \cdot 10^{-5}$	» »
» малооливиновое » »	1	$1 \cdot 10^{-5}$	» »
Феррогаббро (фойяитовое), Гренландия, Скаергаард	1	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	» »
Габбро-пикрит, то же	1	$9 \cdot 10^{-6}$	» »
Гранофир (геденбергитовый), то же	1	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	» »
Диабаз W-1	4 опр.	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	Vincent, Bilefield (1960); Bilefield Vincent (1961)
» »	2 опр.	$8 \cdot 10^{-6}$	Brooks a. oth. (1960)
» »	7 опр.	$3 \cdot 10^{-5}$	Carmichael, Mc. Donald (1961)
» »	—	$3 \cdot 10^{-5}$	Fleischer, Stevens (1962)
» » США, Миннесота	1	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	Санделл, Голдич (1952)
Долерит (силл), Южная Африка	1	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
То же	1	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	То же
» »	1	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	» »
» »	1	$4 \cdot 10^{-6}$	» »
» »	1	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	» »
» »	1	$4 \cdot 10^{-6}$	» »
» »	1	$7 \cdot 10^{-6}$	» »
» »	1	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	» »
» »	1	$1 \cdot 10^{-6}$	» »
» »	1	$8 \cdot 10^{-6}$	» »
» »	1	$2 \cdot 10^{-6}$	» »
» »	1	$3 \cdot 10^{-6}$	» »
» »	1	$2 \cdot 10^{-6}$	» »
» »	1	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	» »
Базальт, Юго-Западная Африка, Парезис	1	$3 \cdot 10^{-6}$	» »
Основные породы	1	$2 \cdot 10^{-5}$	Санделл, Голдич (1952)
Карбонатит, Юго-Западная Африка	1	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
» » » »	1	$3{,}6\ 10^{-5}$	То же
Эклогит, Южная Африка	1	$3 \cdot 10^{-6}$	» »
» » »	1	$4 \cdot 10^{-6}$	» »
Щелочные			
Сиенит нефелиновый, Юго-Западная Африка	1	$4 \cdot 10^{-6}$	» »
Совит, то же	1	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	» »
Фойяит » »	1	$4 \cdot 10^{-6}$	» »
Кислые			
Гранит, стандарт *Q*-1	1	$6 \cdot 10^{-6}$	Vincent, Bilefield (1960); Bilefield, Vincent (1961)

Таблица 224 (окончание)

Порода, местонахождение	Количество проанализированных образцов	Cd, %	Исследователь
Гранит, стандарт *Q*-1	1	$5 \cdot 10^{-6}$	Brooks a. oth. (1960)
То же	4	$8 \cdot 10^{-6}$	Carmichael, Mc Donald (1961)
Гранит, США, Техас	1	$2 \cdot 10^{-5}$	Санделл, Голдич (1952)
» США, Южный Эйткин, Миннесота	1	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	То же
Гранит, смесь из пяти гранитов Центрального Техаса, США	1	$1 \cdot 10^{-5}$	» »
Гранит, США, Миннесота	1	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	» »
» письменный, США, Кагабек	1	Не обн.	» »
Риолит, Юго-Западная Африка . . .	1	$5 \cdot 10^{-6}$	Brooks, Ahrens (1961)

Большая часть кадмия в породах сосредоточена обычно в темноцветных магнезиально-железистых минералах. Впервые на эту особенность распределения кадмия в породах было обращено внимание Санделлом и Голдичем (1952), которые писали: «...Кажется вероятным, что кадмий, как цинк, концентрируется в железо-магнезиальных минералах, причем его количество также зависит от содержания железа». Степень сродства кадмия с кислородом, выраженная в первом приближении величиной свободной энергии окислов, почти равна железу (62 и 59 *ккал/моль*), что подтверждает правильность предположения этих исследователей о близком характере поведения кадмия и железа в магматическом процессе и указывает на возможность накопления кадмия в силикатной фазе.

Хорошей, но, к сожалению, единственной иллюстрацией сказанному являются данные, полученные Винсентом и Билфилдом (Vincent, Bilefield, 1960) при изучении Скаергаардской интрузии основных пород (Восточная Гренландия). Кадмий определялся ими нейтронно-активационным методом в образцах из слоистой серии пород, представляющих различные дифференциаты нормальной габброидной магмы (Wager, Deer, 1939; табл. 225). Наиболее ранним дифференциатом слоистой серии считается оливиновое габбро, поздним — фойяитовое феррогаббро. Кроме того, часть пород интрузии образовалась за счет гравитационной дифференциации: габбро-пикрит — наиболее ранний и основной гранофир — наиболее поздний. На самых поздних стадиях затвердевания интрузии сформировалось небольшое количество кислого гранофира (из остаточной магмы).

В качестве породы, отвечающей по составу исходной магме, были приняты образцы краевого закаленного габбро, содержащего $1{,}3 \cdot 10^{-5}$% Cd. В габбро-пикрите, который по составу близок к перидотиту и считается результатом кристаллизации первичной магмы, обогащенной в процессе гравитации кристаллами оливина (Wager, Deer, 1939), содержание кадмия составило всего $9 \cdot 10^{-6}$%. В продуктах последовательной гравитационной дифференциации магмы содержание кадмия медленно и нерегулярно возрастает, достигая наибольшей величины в гортонолитовом феррогаббро ($4 \cdot 10^{-5}$%). В то же время в наиболее поздних продуктах кристаллизации, представленных фойяитовым феррогаббро и основным гранофиром, содержание кадмия значительно ниже ($2{,}8 \cdot 10^{-5}$%), несмотря на большое количество FeS_2 в образцах феррогаббро. Рассматривая характер распределения кадмия в различных породах этого района, Винсент и Билфилд (Vincent, Bilefield, 1960)

Таблица 225

Содержание кадмия в породах Скаергаардской интрузии
(Vincent, Bilefield, 1960)

Тип образований	Порода	Высота в интрузии, м	$Cd \cdot 10^{-4}$, %	Среднее содержание $Cd \cdot 10^{-4}$, %	Примечание
Поздние дифференциаты	Кислый гранофир, трансгрессивный	—	0,57 (0,59; 0,54) *	0,57	
			0,44 (0,44)	0,44	
	Основной геденбергитовый гранофир	2590	0,27 (0,28)	0,28	
	Феррогаббро фойяитовое, верхний пурпурный слой	2500	0,28 (0,27)	0,28	2% FeS_2
Переслоенные серии	То же, гортонолитовое, меланократовый слой	1900	0,11 (0,12)	0,12	0,4% $CuFeS_2$
	То же, обычные породы	1800	0,38 (0,43)	0,40	0,03% $CuFeS_2$
	То же, плагиоклазовое	1750	0,34 (0,32)	0,33	
	Габбро срединное, не содержащее оливина	825	0,08 (0,09)	0,09	
	Габбро оливиновое, нижнее	280	0,20 (0,19)	0,20	
		280	0,08 (0,12)	0,10	
Краевые породы	Габбро-пикрит	—	0,08 (0,09)	0,09	
	Периферийная порода	—	0,11	0,11	
	Габбро краевое закаленное (=материнская магма)	—	0,13 (0,11; 0,13)	0,13	

* В скобках приведены повторные анализы.

пришли к заключению, что обогащение кадмием оливинового габбро, вероятно, связано с более поздними трещинными растворами. Очень важным является также вывод о том, что кадмий не накапливается в раннемагматическом сульфидном расплаве. Действительно, из трех проанализированных образцов феррогаббро (см. табл. 225) наибольшее содержание кадмия оказалось в породе нормального состава, затем в полевошпатовой разновидности, а наименьшее — в меланократовой породе, заметно обогащенной халькопиритом (0,4%). Не обнаружено заметного обогащения кадмием и фойяитового феррогаббро, содержащего 2% марказита, образовавшегося за счет разложения пирротина.

Наоборот, в пробе наиболее позднего кислого гранофира, образовавшегося из остаточного магматического расплава, содержание кадмия оказалось наиболее высоким ($5{,}7 \cdot 10^{-5}$%). Возможно, что именно с такой избирательной концентрацией кадмия в наиболее поздних порциях магматической деятельности связано появление гринокита, ассоциирующего с натролитом и кальцитом в пустотах лабрадорит-порфирита в Шотландии (Harwood, 1951).

Большой интерес представляют сведения по распределению кадмия в породообразующих минералах наиболее обогащенной кадмием пробы скаергаардского гортонолитового феррогаббро нормального состава (см. табл. 225). Наибольшее количество кадмия (Vincent, Bilefield, 1960) заключено в пироксене — 24 и плагиоклазе — 20, затем следуют оливин — 12% и другие минералы (табл. 226).

Как видно из таблицы, общее количество кадмия, заключенного во всех проанализированных минералах, составило 60% от содержания его в данной породе. Авторы склонны объяснять это либо концентрацией

Таблица 226

Баланс распределения кадмия в гортонолитовом габбро ($4 \cdot 10^{-5}$ % Cd) Скаергаардской интрузии

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание Cd в минерале, 10^{-6}, %	Средневзвешенное содержание Cd	
			на минерал, 10^{-6}, %	на породу, %
Плагиоклаз (An_{10})	54	1,5	7,9	20
Пироксен $Ca_{35}Mg_{34}Fe_{31}$	23	4,3	9,8	24
Оливин Fa_{60}	13	3,7	4,8	12
Титаномагнетит	4,5	3,0	1,3	3
Ильменит	5,5	1,3	0,7	1
Сумма	100	—	$2{,}45 \cdot 10^{-5}$	60

кадмия в некоторых других акцессорных минералах, которые были удалены при отборке мономинеральных фракций главных породообразующих минералов, либо накоплением его в остаточных жидкостях и концентрацией в периферических зонах кристаллов, которые были разрушены при дроблении и не попали в отобранную для анализа фракцию.

Приведенные данные подтверждают мнение Ранкамы и Сахамы о том, что «...кадмий вместе с другими элементами остается в остаточных расплавах и растворах в течение всей основной фазы кристаллизации...» (Rankama, Sahama, 1950).

Сказанное становится понятным, если учесть, что кадмий обладает сильно проявленным свойством к образованию четверной координации с серой. Эта особенность кадмия затрудняет его вхождение в характерные для изверженных пород октаэдрические минералы железа. Последнее способствует его концентрации вместе с цинком (также требующим четверной координации, Белов, 1959) в тетраэдрических сульфидах, основная масса которых образуется в различные стадии гидротермального процесса. В правильности этого положения убеждает и тот факт, что первые наиболее ранние производные основного магматизма почти лишены цинка.

В связи со сказанным становится понятной обедненность кадмием наиболее ранних сульфидных продуктов основных магм — медно-никелевых месторождений. Согласно О. Е. Юшко-Захаровой, кадмий лишь изредка устанавливается в халькопирите из позднего жильного оруденения месторождений Печенгского района и нехарактерен для руд Норильска. Так же, если судить по результатам единичных спектральных анализов, обеднены кадмием халькопириты из габбро-пегматитов и вкрапленные медные руды в габбро (волковский тип).

Аналогичным образом слабым распространением кадмия характеризуется контактово-метасоматическая железорудная минерализация, связанная с основными породами (Вахрушев, 1959; Овчинников, 1960; Поляков, 1962). В табл. 227 приведены содержания кадмия в сфалерите наложенной на эти образования сульфидной минерализации, вероятнее всего имеющей те же источники. Если учесть, что в этих рудах сфалерит пользуется весьма незначительным распространением, то даже повышенные содержания кадмия в нем, что, например, имеет место в Теченском месторождении, не дают существенных концентраций этого элемента в рудах. Кроме сфалерита, кадмий иногда присут-

Таблица 227

Содержание кадмия в сфалеритах из железорудных контактово-метасоматических образований, связанных с основными породами

Местонахождение	Месторождение	Cd, %	Исследователь
Западная Сибирь	Таштагольское	0,07	В. А. Вахрушев (1959)
То же	Тургеневское	0,06—0,08 (0,07) *	То же
» »	Шерегешское	0,054—0,07 (0,06)	» »
» »	Контакты Мустагского гранитного массива	0,18	» »
Алтай	Белорецкое	0,1	В. А. Вахрушев (1960)
Урал	III Северный рудник	0,13	Л. Н. Овчинников (1960)
»	Теченское	0,58—0,68 (0,63)	То же
Восточные Альпы	Восточный Тауэрн	(0,1)	Schroll (1954)

* Здесь и далее в таблицах в скобках приведены средние значения.

ствует в галените. В. А. Вахрушевым (1959) для железорудных месторождений Западной Сибири в галените установлено 0,003—0,01% кадмия. Интересно, что наибольшие концентрации кадмия обнаружены им в сфалерите, отобранном из оруденелых известняков с контакта Мустагского гранитного массива.

Характер поведения кадмия в процессе образования гранитоидов и щелочных пород совершенно не выяснен. До последнего времени не проводилось систематического изучения на кадмий ни одного массива кислых и щелочных изверженных пород. К этому можно добавить, что Сандел и Голдич (1952), изучавшие редкие элементы в американских изверженных породах, пришли к заключению, что «...в гранитах и связанных с ними породах основная часть кадмия, вне всякого сомнения, приурочена к биотиту». Однако этот вывод, основанный на предположении об аналогии геохимии кадмия и цинка, не подтвержден непосредственными определениями и в связи с этим нуждается в проверке.

Если принять, что характерная для пород средняя величина отношения Zn : Cd, равная 800, сохраняется в главных минералах-носителях кадмия (а это справедливо для пироксенов и магнетитов, в которых отношение Zn : Cd составляет 700—1000), то среднее содержание кадмия в биотите должно составлять не менее $6 \cdot 10^{-5}$%. Эта величина получена из расчета, что среднее содержание цинка в биотите составляет $5 \cdot 10^{-2}$% (Сандел, Голдич, 1952; Wedepohl, 1953; Таусон, 1961).

Кадмий в пегматитовом и высокотемпературном послемагматическом процессах

Для процессов высокотемпературного послемагматического метасоматоза изверженных пород (грейзенизации, альбитизации, микроклинизации) и образования пегматитов (гранитных и щелочных) накопление кадмия нехарактерно.

Главный минерал-концентратор кадмия — сфалерит — в пегматитах встречается спорадически, в их поздних гидротермального происхождения минеральных комплексах, и характеризуется относительно низкими значениями кадмиеносности (табл. 228). Содержание кадмия в сфалеритах из гранитных пегматитов колеблется от 0,08 до 0,19%, а в среднем, вероятно, составляет не более 0,15%. Еще ниже оно в сфалеритах из щелочных пегматитов (среднее — около 0,09%).

Таблица 228

Среднее содержание кадмия в сфалеритах из различных типов пегматитов

Тип пегматитов	Месторождение	Cd, %	Исследователь
Гранитные	Тетролт, Квебек, Канада	0,19	Kullerud (1953)
	Калумет Айленд, Квебек, Канада	0,19	То же
	Кимимото, Финляндия	0,08	» »
	Среднее	0,15	
Щелочные	Ловозеро, Кольский п-ов	0,001	Н. М. Прокопенко и др. (1953)
	Юкспор, Хибины, Кольский п-ов	0,1	В. Ф. Алявдин и А. Г. Бетехтин (1940)
	Лангезундфиорд	0,05—0,1 (0,075)	Oftedal (1940)
	Ивигтут, Гренландия	0,18	Kullerud (1953)
	Среднее	0,09	

В грейзеновых месторождениях вольфрама, олова и молибдена сфалерит также является редким или второстепенным минералом, однако несет несколько более высокие по сравнению с пегматитами концентрации кадмия (табл. 229). Среднее содержание кадмия в сфалеритах, отобранных из минеральных ассоциаций, сопровождающих

Таблица 229

Содержание кадмия в сфалеритах из минеральных ассоциаций, сопровождающих грейзеновые образования

Тип минерализации	Месторождение	Cd, %	Исследователь
Олово-вольфрамовый	Полярное, Якутия	0,13—0,20 (0,16)	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
То же	Кара-Оба, Центральный Казахстан	0,39—0,98 (0,7)	Ю. С. Нестерова (1961)
Оловянный	Этыка, Забайкалье	0,10	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Молибденово-вольфрамовый	Восточный Коунрад, Центральный Казахстан	0,39	Ю. С. Нестерова (1961)
Молибденовый	Тахтарвумчорр, Кольский п-ов	0,11	В. Ф. Алявдин, А. Г. Бетехтин (1940)
	Среднее	0,29	

грейзеновые образования, оказалось равным 0,29%, т. е. довольно высоким. Максимальная концентрация кадмия в сфалерите из этого типа минерализации достигает 0,98% при минимальной 0,10%. Интересно, что клейофан из месторождения Кара-Оба характеризуется более низкими средними концентрациями кадмия, чем марматит (соответственно 0,6 и 0,7%).

В последнее время появились данные о несколько повышенных против кларковых содержаниях кадмия в пробах карбонатитов (Юго-Западная Африка). Бруксом и др. (Brooks, a. oth., 1960) в одном образце карбонатита обнаружено $0{,}8 \cdot 10^{-5}$% Cd, а Бруксом и Аренсом (Brooks, Ahrens, 1961) в образце, представленном доломитом,— $0{,}36 \cdot 10^{-5}$% Cd.

Кадмий в гидротермальном процессе

Кадмий в собственно гидротермальных месторождениях представляет наибольший интерес, так как в ряде случаев концентрируется до промышленных содержаний. Ниже мы принимаем следующий порядок расположения материала по кадмиеносности продуктов гидротермального процесса: сначала рассматриваются различные типы силикато-сульфидных месторождений, затем — железисто-сульфидные и, наконец, карбонато-фторидо-барито-сульфидные (Иванов, 1963).

В табл. 230 сведены результаты химических и полярографических определений кадмия в минералах силикато-сульфидных месторождений олова, олова — полиметаллов, вольфрама — полиметаллов, молибдена, золота и кобальта. Во всех этих типах месторождений кадмий ведет себя аналогично. Лишь в одном случае обнаружены необычно высокие его содержания. Речь идет о вольфрамово-сульфидной минерализации Майхуринского месторождения, среднее содержание кадмия в сфалерите которого, по данным В. В. Могаровского и Л. В. Россейкина (1961), составляет 1,37%. Во всех случаях концентрация кадмия в сфалерите близка к значению 0,3—0,4%. Так, среднее содержание кадмия в сфалерите всех оловорудных представителей этого типа месторождений равно 0,34%, в сфалерите олово-свинцово-цинковых месторождений близко к 0,26%. Концентрация кадмия в сфалерите других типов месторождений, по имеющимся данным, может быть оценена цифрами: 0,54 — для молибденовых, 0,36 — для золоторудных и 0,30% — для кобальтовых. Наиболее невыдержанные концентрации кадмия характерны для сфалерита вольфрамовых месторождений. В различных районах среднее содержание этого элемента в сфалерите колеблется от 0,22 — для Восточного Забайкалья, 0,27 — для Казахстана до 1,37 и даже 1,55% — для Средней Азии.

Обращает на себя внимание тот факт, что наиболее высокие количества кадмия приурочены к сфалеритам вольфрамовых и вольфрамово-оловорудных месторождений, залегающих в скарнированных карбонатных породах (Майхура, Лянгар). Из-за недостатка данных трудно сказать, является ли это спецификой данного типа вообще или только специфической особенностью среднеазиатских месторождений.

Кроме сфалерита, в рассматриваемых типах месторождений кадмий содержится в халькопирите 0,0014—0,017% (среднее около 0,004%).

Детальное рассмотрение поведения кадмия в процессе образования месторождений касситерито-силикато-сульфидного типа (Иванов, 1961) показало, что содержание кадмия в них для различных генераций одного и того же минерала остается довольно постоянным (табл. 231), и только в Имтанджинском месторождении ассоциирующий с пирротином марматит содержит кадмия больше (0,32%), чем более поздний клейофан (0,16—0,36% Cd).

Для оловорудных месторождений Якутии установлена зависимость между концентрацией кадмия и парагенезисом кадмийсодержащих минералов. Так, наибольшими содержаниями кадмия характеризуются галениты, тетраэдриты и буланжериты бессфалеритового парагенезиса. Эта общая тенденция наблюдалась на Депутатском месторождении для буланжерита и галенита, а на Булатском и Юбилейном рудопроявлениях — для галенита и тетраэдрита. То же самое установлено и для других минералов. Так, сфалерит, ассоциирующий с большим количеством халькопирита и станнина, как правило, относительно обеднен кадмием по сравнению со сфалеритом, пространственно разобщенным с этими минералами. Наибольшие содержания кадмия

Таблица 230

Содержание кадмия в минералах силикато-сульфидных месторождений олова, вольфрама, кобальта, молибдена и золота

Тип минерализации	Месторождение	Минерал	Cd, %	Исследователь
Sn	Депутатское, Якутия	Сфалерит	0,011—0,23 (0,15)	В. В. Иванов (1961$_1$)
	То же	Халькопирит	0,003—0,017 (0,011)	То же
	» »	Станнин	0,010—0,020 (0,013)	» »
	» »	Галенит	0,002—0,01 (0,006)	» »
	Илинтас, Якутия	Сфалерит	0,28—0,36 (0,32)	» »
		Халькопирит	0,0017	» »
	Эге-Хая »	Сфалерит	0,45—0,53 (0,49)	» »
	Алыс-Хая »	»	0,21	» »
		Халькопирит	0,0014	» »
	Бургавли »	Сфалерит	0,46	» »
	Имтанджа »	»	0,036—0,32 (0,17)	А. В. Вихерт и др. (1961)
	Большой Каньон, Колыма	»	0,34—0,96 (0,64)	О. С. Грачева, И. В. Золотова (1959)
	» » »	»	0,57	З. В. Орлова (1956)
	Чапаевское, Колыма	»	0,41—0,75 (0,61)	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
	Валькумей, Чукотка	»	0,02	З. Н. Орлова (1956)
	Галимый, Колыма	»	0,44	То же
	Днепровское »	»	0,02—0,20 (0,13)	» »
	Хета »	»	0,30	» »
	Лифудзин, Дальний Восток	»	0,34—0,43 (0,38)	Данные К. Ф. Кузнецова, ИМГРЭ
	Хрустальное » »	»	0,30—0,40 (0,35)	То же
	Смирновское » »	»	0,24—0,51 (0,31)	Данные В. Ю. Волгина, ИМГРЭ
	Корнуэлл, Девон, Англия	»	0,2—1,0 (0,45)	Shazly a. oth. (1957)
		Среднее	0,34	
Sn—Pb	Синанча, Дальний Восток	Сфалерит	0,29—0,36 (0,32)	Данные К. Ф. Кузнецова, ИМГРЭ
	Шерловая гора, Забайкалье	»	0,11—0,29 (0,2)	Данные Ю. М. Тарасевича, ИМГРЭ
	Смирновское »	»	0,085—0,19 (0,13)	Данные Н. А. Читаевой, ИМГРЭ
Sn—Ag	Кольквечака, Боливия	»	0,3	Oftedal (1940)
		Среднее	0,26	
W	Букука, Забайкалье	Сфалерит	0,01—0,02 (0,015)	В. Ф. Алявдин, А. Г. Бетехтин (1940); данные К. Ф. Кузнецова, ИМГРЭ
	Белуха »	Пирит	0,0025—0,008	В. Ф. Барабанов (1961)
	» »	Сфалерит	0,03	То же

Таблица 230 (окончание)

Тип минерализации	Месторождение	Минерал	Cd, %	Исследователь
W	Белуха, Забайкалье	Пирит	0,002—0,025	В. Ф. Барабанов (1961)
	Батыстау, Казахстан	Сфалерит	0,19	Ю. С. Нестерова (1961)
$W_{скарн}$	Лянгар, Средняя Азия	»	1,55	То же
W—Sn	Майхура » »	»	0,59—1,85 (1,37)	В. В. Могаровский, Л. В. Россейкин (1961)
W—Cu	Агылкинское, Якутия	Халькопирит	0,003—0,01?	Данные В. А. Кляхина, ЯГУ
	Колыванское, Алтай	Сфалерит	0,36	Данные А. А. Гармаша, ИМГРЭ
W—Pb—Zn	Динарские Альпы	»	0,3—0,5 (0,4)	Schroll (1954)
	» »	Вюртцит	<0,01	То же
Mo	Шахтома, Забайкалье	Сфалерит	0,54	Данные К. Ф. Кузнецова, ИМГРЭ
Au	Неждaнинское, Якутия	»	0,22	Данные Дорофеева, ЯГУ
Au	Тауэрн, Восточные Альпы	»	0,3—1,0 (0,5)	Schroll (1954)
Co	Дашкесан, Кавказ	»	0,05—0,3	Г. Ф. Эфендиев (1957)
	Северное »	»	0,23—0,28 (0,25)	То же
	Малла-Гасанлы »	»	0,35	» »

Таблица 231

Содержание кадмия в минералах различных стадий минерализации Депутатского месторождения

(Иванов, 1961)

Стадия минерализации	Минерал	Cd, %
Грейзеновая (первая и вторая окисно-силикатные)	Турмалин Вольфрамит Касситерит Арсенопирит	Не обн.
Сульфидная (пирротиновая)	Арсенопирит	Не обн.
	Сфалерит I	0,15—0,23
	Халькопирит I	0,003—0,017
	Пирротин	Не обн.
Карбонатно-сульфидная	Сидерит	Не обн.
	Сфалерит III	0,07—0,40
	Станнин II	0,010—0,020
	Галенит I	(0,005) *
	Тетраэдрит	?
Сульфоантимонитовая	Сидерит	Не обн.
	Галенит II	0,002—0,010
	Сфалерит IV	0,011—0,20
	Станнин III	0,01
	Буланжерит	(0,05—0,3)
	Франкеит	0,0023
Карбонатная	Кальцит	Не обн.

* В скобках даны спектральные определения.

в халькопирите отвечают образцам из руд с наименьшим количеством сфалерита. Сказанным, по-видимому, и объясняются большие колебания в содержаниях кадмия в одних и тех же минералах одной стадии минералообразования при отсутствии минералов кадмия.

В олово-свинцово-цинковых месторождениях Кен-Шаныk и Чат-Карагай (Средняя Азия) содержание кадмия в раннем сфалерите, ассоциирующем с пирротином, составляет 0,31, в более позднем сфалерите оно остается почти таким же — 0,32, а в ассоциирующем с ним вюртците уменьшается до 0,12%. Самые низкие концентрации кадмия (0,02%) характерны для наиболее позднего желто-бурого вюртцита (Бродин, 1961).

Кадмиеносность медно-молибденовых руд изучалась на примере месторождений Армении (А. С. Фарамазян) и Средней Азии. Содержание кадмия в сфалеритах различных месторождений этого типа находится в пределах 0,07—0,64% (табл. 232), составляя в среднем 0,18%.

Таблица 232

Содержание кадмия в минералах из медно-молибденовых месторождений

Месторождение	Минерал	Cd, %	Исследователь
Кальмакыр, Средняя Азия	Сфалерит	0,20—0,26 (0,23)	М И. Моисеева (1959); С. Т. Бадалов, М. Р.Еникеев (1959)
Те же	Клейофан	0,12—0,19 (0,15)	С. Т. Бадалов, М. Р. Еникеев (1959)
» »	Марматит	0,15—0,19 (0,17)	То же
Сары-Чеку, Средняя Азия	Сфалерит	0,24—0,27 (0,25)	» »
Каджаран, Кавказ	»	0,34—0,64 (0,44)	Данные А. С. Фарамазяна
» »	Халькопирит	0,011—0,019 (0,015)	То же
» »	Галенит	0,018—0,021 (0,019)	» »
Коунрад, Казахстан	Сфалерит	0,10	К. С. Газизова (1957)

Для месторождений Средней Азии наиболее низкие содержания кадмия (0,08%) в сфалерите указываются для высокотемпературных кварцевых жил месторождения Умбетты, содержащих вольфрамит и молибденит (Бадалов, Еникеев, 1959; Рузматов, 1961). В сфалеритах более низкотемпературных медно-молибденовых месторождений оно выше. Какой-либо зависимости между железистостью сфалерита и его кадмиеностью С. Р. Рузматовым не установлено. Клейофаны из месторождений Средней Азии в общем содержат самые низкие концентрации кадмия (Бадалов, Еникеев, 1959). Из других минералов-носителей кадмия отмечается галенит (Рузматов, 1961). Анализов халькопирита на кадмий не производилось, что является большим упущением, так как это главный минерал руд и по аналогии с другими типами месторождений он должен содержать примесь кадмия.

В Каджаранском месторождении (Кавказ), по данным А. С. Фарамазяна, в халькопирите содержится 0,011—0,019% кадмия при отношении Cd : Zn = 1 : 13 — 1 : 11. В галените это отношение составляет

1 : 21 при содержании кадмия 0,018—0,021%. В сфалерите Каджаранского месторождения отношение Cd : Zn изменяется от 1 : 97 до 1 : 185, а содержание кадмия — от 0,34 до 0,64%. В отличие от месторождений Средней Азии в Каджаране наиболее высокие концентрации кадмия оказались приуроченными к бесцветному сфалериту.

В силикато-сульфидную группу нами включаются также некоторые свинцово-цинковые месторождения (Иванов, 1963). Одни из них по условиям формирования руд, составу вмещающих пород и геохимическим особенностям практически не отличаются от касситерито-силикато-сульфидных, другие залегают в более или менее измененных карбонатных породах, в том числе и в скарнах. Все эти месторождения являются довольно высокотемпературными и среди рассмотренных выше силикато-сульфидных месторождений представляют наибольший практический интерес в отношении кадмия.

Большое количество сведений по содержанию кадмия в различных свинцово-цинковых месторождениях силикато-сульфидного типа дает возможность рассмотреть вопрос об их кадмиеносности более подробно. При этом мы все время будем обращаться к табл. 233, в которой сведены фактические данные по кадмиеносности сфалеритов большого числа силикато-сульфидных свинцово-цинковых месторождений из различных районов мира.

Закономерности распространения кадмия в описываемых месторождениях, залегающих в скарнированных карбонатных породах, наиболее детально изучены на примере Карамазара в Средней Азии (Бадалов, Еникеев, 1959; Моисеева, 1959; Нечелюстов и др., 1961). Всеми исследователями отмечается, что эти месторождения в Карамазаре отличаются от аналогичных месторождений других провинций более высокой кадмиеносностью. Действительно, среднее содержание кадмия в сфалеритах этого района составляет около 0,6% при среднем для месторождений данного типа, с учетом представителей различных провинций мира, около 0,5%.

Главным минералом-носителем кадмия здесь является сфалерит, причем, как указывают Н. В. Нечелюстов и др. (1961), образцы марматитов и клейофанов характеризуются более низкой величиной кадмиеносности, чем нормальные сфалериты. Какой-либо зависимости между содержанием железа и кадмия для сфалеритов не установлено (Бадалов, Еникеев, 1959; Моисеева, 1959); отмечается обогащенность кадмием сфалеритов, богатых марганцем (Нечелюстов и др., 1961). Кроме сфалерита, кадмий содержится в галените в количестве 0,004—0,006%, иногда значительно большем. Так, в месторождении Таш-Гезе среднее содержание кадмия в галените составляет 0,038% (Нечелюстов и др., 1961). Изредка кадмий обнаруживается в пиритах (0,00011—0,0011%) и довольно часто в халькопиритах.

Каких-либо четких закономерностей поведения кадмия в зависимости от времени проявления и характера рудного процесса в рассматриваемых месторождениях Карамазара не наблюдается (Нечелюстов и др., 1961). В связи с этим вывод С. Т. Бадалова и М. Р. Еникеева (1959) о том, что содержание кадмия в сфалеритах закономерно увеличивается с понижением температуры образования рудных месторождений и что максимальные количества этого элемента приурочены к сфалеритам наиболее поздних стадий, должен быть проверен дополнительно.

В месторождениях этого типа, залегающих в измененных карбонатных породах Центрального Казахстана (см. табл. 233), среднее содержание кадмия в сфалеритах несколько ниже, чем в карамазарских, и

Таблица 233

Содержание кадмия в сфалеритах из различных типов силикато-сульфидных свинцово-цинковых месторождений

Тип минерализации	Месторождение	Cd, %	Исследователь
В скарнах и скарнированных карбонатных породах	Алтын-Топкан, Средняя Азия	(0,817)	Н. В. Нечелюстов и др. (1961)
	(главная зона) » »	0,36—1,36 (0,81)	М. И. Моисеева (1959)
	« » » »	0,62—1,36 (0,87)	С. Т. Бадалов, М. Р. Еникеев (1959)
	Чал-Ата » »	(0,506)	Н. В. Нечелюстов и др. (1961)
	Таш-Гезе » »	0,47—1,11 (0,72)	С. Т. Бадалов, М. Р. Еникеев (1959)
	» » » »	0,47—0,78 (0,71)	М. И. Моисеева (1959)
	Таш-Булак » »	(0,704)	Н. В. Нечелюстов и др. (1961)
	Мышик-Кол » »	0,57)	То же
	Перевальное » »	(0,607)	» »
	Орлиная Горка » »	0,45—0,66 (0,55)	Данные Н. В. Нечелюстова, Н. Н. Поповой, ИМГРЭ
	Кансайское рудное поле » »	0,60—1,38 (0,76)	М. И. Моисеева (1959)
	Кансай Центральный » »	0,62—1,54 (1,00)	С. Т. Бадалов, М. Р. Еникеев (1959)
	Шевчуковка » »	0,85—1,30 (0,99)	То же
	Курусайское рудное поле » »	0,56—1,04 (0,83)	М. И. Моисеева (1959)
	Кургашинкан » »	(0,33)	—
	Кзыл-Эспе, Казахстан	0,15—0,70 (0,42)	Ю. С. Нестерова (1961)
	» » »	(0,31)	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
	Каскайгыр »	(0,41)	Ю. С. Нестерова (1961)
	Акджал »	0,41—0,77 (0,64)	То же
	Акчегыл »	0,28—0,58 (0,40)	» »
	Тетюхе, Дальний Восток	0,20—0,26 (0,23)	Л. Н. Хетчиков (1960); данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
	То же	0,11—0,33 (0,22)	А. А. Ясинская (1951)
	Различные месторождения Швеции	(0,15)	Gabrielson (1945)
	Различные месторождения р-на Осло, Норвегия	0,03—0,5 (0,3)	Oftedal (1940)
	Брайтен-Брюнн, Северный Кристоф Западная Европа	0,28—0,41 (0,36)	Kullerud (1953)
	Шнееберг » »	0,3—1,0 (0,5)	Schroll (1954)
	Трепча » »	0,1—0,3	То же
В карбонатных и сланцевых породах	Франклин Фернес, США	0,036—1,0 (0,68)	Kullerud (1953); Oftedal (1940)
	» » »	Сл.—0,09	Palache (1935)
	Запокровское, Забайкалье	0,2	Данные Н. А. Читаевой, ИМГРЭ
	Гурулевское »	0,28	То же
	Покровское »	0,2—0,34 (0,25)	» »
	Кадаинское »	0,095—0,23	» »
	» »	0,41	Данные Н. М. Прокопенко, ИМГРЭ
	» »	0,24—0,41 (0,32)	Ю. С. Нестерова (1961)
	Каразаргинское »	0,21	Данные Н. А. Читаевой, ИМГРЭ
В карбонатных и сланцевых породах	Софийское »	0,31	То же

Таблица 233 (окончание)

Тип минерализации	Месторождение	Cd, %	Исследователь
В различных силикатных породах	Смежное, Забайкалье	0,1	Данные Н. А. Читаевой, ИМГРЭ
	Горевское, Западная Сибирь	0,14	Данные Н. В. Нечелюстова, ИМГРЭ
	Кан и Мансур, Средняя Азия	(0,58)	Н. В. Нечелюстов и др. (1961)
	» » » »	2,39	Ю. С. Нестерова (1961)
	Бооруду » »	0,23	Н. М. Прокопенко и др. (1953)
	Актюз » »	0,13—0,25 (0,21)	То же
	Лашкерек » »	0,33	Ю. С. Нестерова (1961)
	Гудас » »	0,19	То же
	Пистели » »	0,84	» »
	Садон, Кавказ	0,08—0,55 (0,3)	» »
	» »	(0,18)	Черукури Боррецвара (1961)
	Холст »	(0,16)	То же
	Верхний Згид, Кавказ	0,16—0,48 (0,27)	Ю. С. Нестерова (1961)
	» » »	(0,21)	Черукури Боррецвара (1961)
	Уаза-Хох »	0,18	Ю. С. Нестерова (1961)
	Бадакендское »	0,32	Г. Х. Эфендиев (1957)
	Човдарское »	0,27	То же
	Мериси »	0,3	Ю. С. Нестерова (1961)
	Камышло »	0,01—0,46	Г. Д. Багратишвили (1961)
	» »	0,4—3,5 (1,7)	Г. В. Цинцадзе, А. Э. Швелашвили (1960)
	Боянское »	0,35	Г. Х. Эфендиев (1957)
	Савинское, Восточное Забайкалье	0,12—0,54 (0,15)	Г. М. Мейтув (1962)
	То же	0,16	Ю. С. Нестерова (1961)
	Почекуевское, Забайкалье	0,1—0,2	Г. М. Мейтув (1962)
	Чупинское »	0,13—0,19	То же
	Каменское »	0,3—0,6	» »
	Мелентьевское »	0,38—0,59	» »
	Брокен-Хилл, Австралия	0,14	Kullerud (1953)
	Кер Д'Ален, Айдахо, США	(0,40)	Fryklund, Fletcher (1956)
	Центрально-альпийский мезозой, Западная Европа	0,3	Schroll (1954)
	Фрейберг, Западная Европа	0,3—1,0	То же
	Клаусталь » »	До 1,0	»
	Шлаггенвальд » »	0,5—2,0 (1,2)	» »
	Пршимбрам » »	0,10—0,15 (0,12)	А. А. Ясинская (1951)
	» » »	0,3—1,0 (0,75)	Schroll (1954)
	Ла Вилледер » »	0,5	Shazly a. oth. (1957)
	Панасквейра » »	0,3	То же

составляет около 0,47%. Еще более низкие концентрации кадмия установлены в сфалеритах месторождений Дальнего Востока, Восточного Забайкалья, Швеции, Норвегии. Так, содержание кадмия в сфалеритах месторождений Кадаинско-Покровского района Восточного Забайкалья колеблется от 0,1 до 0,31%, в среднем составляя примерно 0,25% (Читаева, 1962). Согласно Н. А. Читаевой, колебания в содержании кадмия в сфалеритах различных месторождений не связаны с

особенностями их образования. Не отмечается также повышения кадмиеносности более железистых ранних и менее железистых поздних генераций сфалеритов. Некоторое количество кадмия в этих месторождениях, кроме того, заключено в галените — от 0,001—0,003 до 0,01 и в пирротине — до 0,004%.

Весьма сходные данные о характере распространения кадмия приводятся Л. Н. Хетчиковым (1960) для месторождения Тетюхе. Здесь в марматите, ассоциирующем с пирротином, обнаружено 0,20—0,26% Cd, в более позднем сфалерите II — 0,22%.

Переходя к характеристике кадмиеносности высоко-среднетемпературных свинцово-цинковых месторождений, залегающих в различных силикатных породах (гранитоидах, метаморфизованных осадочных породах), необходимо подчеркнуть, что они в целом обычно обеднены кадмием по сравнению с только что рассмотренными. Среднее содержание кадмия в сфалерите составляет в них около 0,29%, т. е. практически равно таковому (0,26%) для сфалеритов из аналогичных олово-свинцово-цинковых месторождений (см. табл. 230). Интересно, что для различных районов мира среднее содержание кадмия в сфалерите этих месторождений, несмотря на некоторые отличия последних, остается почти одинаковым: Кавказ — 0,28, Восточное Забайкалье — 0,27, различные районы зарубежных стран — 0,32%.

Следует отметить высокую концентрацию кадмия в сфалеритах из свинцово-цинковых герцинских месторождений Западной Европы. По данным Шролля (Schroll, 1954), содержание кадмия в сфалеритах достигает здесь в некоторых случаях 1—2% (месторождения Шлаггенвальд, Фрейберг и др.).

Наиболее подробно закономерности поведения кадмия в описываемом типе месторождений изучены Г. М. Мейтувом (1960) на примере Кличкинского района Восточного Забайкалья, данные которого мы и приводим ниже, считая, что они в основном будут характеризовать и месторождения других рудных провинций.

Среднее содержание кадмия в рядовой руде изученных им месторождений обычно составляет 0,005—0,01%, достигая 0,05% в богатых свинцово-цинковых рудах. Основными минералами-носителями его являются сфалерит и галенит. В ранних железистых сфалеритах содержание кадмия колеблется от 0,10 до 0,24%. Наиболее высокие его содержания (0,3—0,4%) устанавливаются в маложелезистых поздних разностях цинковых обманок, тесно ассоциирующих с галенитами. Установлено, что колебание концентраций кадмия в сфалеритах зависит не от времени их образования, а от количественных соотношений в них цинка, железа и марганца. При этом количество кадмия возрастает с увеличением содержания цинка и уменьшается с повышением содержания железа и марганца. Помимо сфалеритов, кадмий систематически устанавливается в галенитах — 0,005, халькопиритах — 0,005 и значительно реже в буланжеритах — 0,01—0,005%.

В то же время Эдвардс (Edwards, 1955) показал, что в месторождении Брокен-Хилл концентрация кадмия в сфалерите падает по мере уменьшения в нем содержания железа и снижения температуры его образования и более поздние разновидности сфалеритов обеднены кадмием. Таким образом, единой закономерности в отношении кадмиеносности сфалеритов не устанавливается.

Очень редко в месторождениях этого типа содержание кадмия в некоторых образцах сфалерита увеличивается в десятки раз (месторождение Камышло, Кавказ). Иногда это же отмечается и для халькопирита. Так, концентрация кадмия в халькопирите из руд Мерисско-

го месторождения (Кавказ) достигает 0,12% (Иваницкий, Везиришвили, 1961). Кроме того, на некоторых месторождениях рассматриваемого типа в продуктах их поздних стадий широким развитием пользуются различные сульфосоли свинца (Нерчинско-Заводский район Восточного Забайкалья и др.). Изучение сульфосолей показало, что они часто содержат повышенные концентрации кадмия (Кузнецов и др., 1958). Например, в буланжеритах обнаружено 0,01—0,05% кадмия, а в бурнонитах — 0,005—0,01%. Иногда кадмий содержится в менегенитах — до 0,05, геокронитах — 0,005—0,01% и в поздних блеклых рудах.

Говоря о распространении кадмия в силикато-сульфидных свинцово-цинковых месторождениях, мы не учитывали минерализацию колчеданно-полиметаллического типа. Это сделано не потому, что она отличается от рассмотренных по поведению кадмия, а по некоторым генетическим соображениям (Иванов, 1963). Что же касается ее кадмиеносности, то она практически не отличается от силикато-сульфидной свинцово-цинковой минерализации, залегающей в силикатных породах.

В табл. 234 сведены данные по распространению кадмия в различных минералах колчеданно-полиметаллических и некоторых сходных с ними месторождений. Среднее содержание кадмия в сфалерите, вычисленное по этим данным, составляет около 0,25%, что очень близко к аналогичной величине, полученной нами для свинцово-цинковых месторождений силикато-сульфидного типа, залегающих в различных силикатных породах. Однако в отличие от последних в сфалеритах колчеданно-полиметаллических месторождений различных районов среднее значение величины кадмиеносности колеблется более значительно. Например, в сфалеритах месторождений Рудного Алтая оно составляет около 0,29%, а в сфалеритах Кавказа — не более 0,15%. В рассматриваемом типе руд, как известно, большую роль играет халькопирит, поэтому наличие в нем кадмия важно в практическом отношении. Содержание кадмия в этом минерале, вероятнее всего, составит в среднем 0,003—0,005%. Тысячные доли процента кадмия несет галенит.

Изучая распределение кадмия в полиметаллических месторождениях Зыряновского района, В. Д. Баранов (1962) пришел к выводу, что этот элемент имеет тенденцию накапливаться к концу процесса с образованием наиболее высоких концентраций в условиях повышенного окислительного потенциала растворов.

Изучая поведение кадмия в колчеданно-полиметаллических и ассоциирующих с ними месторождениях Рудного Алтая, А. А. Гармаш (1960) пришел к выводу, что кадмий в них является постоянным спутником полиметаллических руд и, будучи геохимически тесно связан с цинком, входит в основном в состав цинковых обманок при кристаллизации минералов полиметаллической стадии. По его данным, в раннем сфалеритовом парагенезисе кадмий целиком вовлекается в кристаллическую решетку темных сфалеритов, где его содержание колеблется от 0,05 до 0,2—0,3%. В ранних халькопиритах, ассоциирующих с пиритом и сфалеритом, содержание кадмия, как правило, значительно — от следов до 0,005%. В более позднем, существенно галенитовом парагенезисе кадмий отмечается уже не только в сфалеритах, но является также обычной примесью в галенитах, халькопиритах и блеклых рудах. При этом наблюдается некоторое повышение концентрации кадмия в светлых, более поздних разновидностях сфалеритов (обычно 0,1—0,5%).

Таблица 234

Содержание кадмия в минералах колчеданно-полиметаллических и сходных с ними месторождений

Месторождение	Минерал	Cd, %	Исследователь
Золотушинское, Рудный Алтай	Сфалерит	0,22—0,45 (0,30)	Данные А. А. Гармаша, ИМГРЭ
» » »	»	0,16—0,30	Б. И. Вейц и др. (1957)
» » »	Халькопирит	0,004—0,012 (0,006)	Данные А. А. Гармаша, ИМГРЭ
Зыряновское, Рудный Алтай	Сфалерит	Сл.—0,33 (0,29)	В. Д. Баранов (1962)
То же	»	Сл.—0,31 (0,22)	Б. И. Вейц и др. (1957)
» »	Галенит	0,006	Б. Д. Баранов (1962)
» »	Халькопирит	0,001—0,006	То же
Греховское II, Рудный Алтай	Сфалерит	0,26—0,49 (0,3)	» »
То же	»	0,19	Б. И. Вейц и др. (1957)
» »	Галенит	0,011	В. Д. Баранов (1962)
» »	Халькопирит	0,002	То же
» »	Блеклая руда	0,034	» »
Парыгинское, Рудный Алтай	Сфалерит	0,15	» »
Самарское » »	»	0,23—0,30	М. М. Юдин (1961)
Среднее » »	»	0,40	То же
Лениногорское » »	»	0,26	Б. И. Вейц и др. (1957)
Лазурское » »	»	0,27	То же
Сокольное » »	»	0,27	» »
Заводинское » »	»	0,25	» »
Путинцевское » »	»	0,28—0,31	» »
Змеиногорское » »	»	0,41	—
Буронское, Кавказ	»	0,13	Данные М. С. Баклакова
» »	Халькопирит	До 0,085	То же
Кафан »	Сфалерит	Сл.	Ю. С. Нестерова (1961)
Кедабек »	»	0,09—0,37 (0,21)	Г. Х. Эфендиев (1957)
» »	Халькопирит	0,01	То же
» »	Галенит	0,02	» »
Чирагидзор, Кавказ	Сфалерит	0,11—0,27	» »
Новогореловское, Кавказ	»	0,15—0,35 (0,25)	

Что касается присутствия этого элемента в галенитах, халькопиритах и других минералах, кристаллизовавшихся после выделения из растворов основной массы цинка в виде темного сфалерита, то его вряд ли можно объяснить только загрязненностью анализировавшегося материала сфалеритом. В пробах, отбиравшихся с максимальной тщательностью (с содержанием цинка не более 0,5%) и проверенных микроскопически в шлифах, кадмий обнаруживался систематически в количестве 0,005—0,05%.

Причина вхождения кадмия в перечисленные сульфиды, по-видимому, заключается в том, что количество цинка на этой стадии процесса было уже небольшим и кадмий, накапливавшийся в остаточных

растворах, рассеивался в других сульфидах. Кадмий в количестве 0,05% был встречен также и в самых поздних гипогенных сульфидах — теннантите, халькозине, борните.

Большое количество определений кадмия в сфалерите из многих алтайских месторождений позволяет сделать вывод о том, что для него характерно высокое постоянство содержаний в этом минерале.

Как известно, колчеданно-полиметаллические месторождения являются как бы переходным звеном к типичным колчеданным медно-цинковым месторождениям уральского типа, к характеристике кадмиеносности которых мы и переходим ниже (табл. 235).

Таблица 235

Содержание кадмия в минералах колчеданных медных и медно-цинковых месторождений

Месторождение	Минерал	Cd, %	Исследователь
Им. III Интернационала, Урал	Сфалерит	0,5	Данные М. С. Воробьевой, ИМГРЭ
То же	Халькопирит	Сл.—0,005 (0,002)	То же
» »	Борнит	0,0016	» »
» »	Халькозин	0,005	» »
» »	Теннантит	0,05	» »
» »	Тетраэдрит	0,05	» »
Левиха, Урал	Сфалерит	0,05—0,1	» »
То же	Халькопирит	0,001—0,005	» »
» »	Блеклая руда	0,05	» »
Им. XV годовщины Октября, Урал	Сфалерит	0,012—1,94 (0,67)	» »
Красногвардейское, Урал	Халькопирит	0,0010—0,0015	» »
То же	Теннантит	0,005—0,05	» »
Карпушихинское, Урал	Сфалерит	0,14	Е. Е. Захаров, С. А. Юшко (1936)
Карабашское »	»	0,14—0,26 (0,2)	Данные Ф. Л. Смирнова, ИМГРЭ
» »	Халькопирит	0,045	То же
Александровское, Рудный Алтай	»	Не обн.—0,0018	Данные В. Д. Баранова, ИМГРЭ
Различные каледонские месторождения Северной Норвегии	Сфалерит	0,01—0,5 (0,38)	Oftedal (1940)
Ророс, Норвегия	»	0,14—0,20 (0,17)	Kullerud (1953)
Мелкедален »	»	0,13	То же
Сулительма »	»	0,15	» »
Фалун, Швеция	»	0,15	» »
Заксбергет »	»	0,15	» »
Кавельторп »	»	0,11	» »
Ориярви, Финляндия	»	0,08	» »
Оутокумпо »	»	0,19	» »
Амулет, Квебек, Канада	»	0,13	» »
Рио-Тинто, Испания	»	0,3	Shazly a. oth (1957)
Крейцек, Каринтия, Западная Европа	»	0,03—0,3 (0,15)	Schroll (1954)
Тауэрн Восточный, Западная Европа	»	0,05—0,3 (0,1)	То же
Шладмингский Тауэрн, Западная Европа	»	0,1 —0,5 (0,35)	» »

При сравнении табл. 234 и 235 видны близкие значения содержаний кадмия в минералах и одинаковый перечень минералов — носителей кадмия. Главным концентратором его и в месторождениях этого типа является сфалерит, содержание кадмия в котором колеблется от следов до 1,94%.

Следующими за ним по величине концентрации кадмия стоят блеклые руды, несущие десятые доли процента этого элемента. Халькопирит несколько беднее, но также постоянно содержит тысячные — до сотых долей процента кадмия. Если исходить из имеющихся в настоящее время данных, то среднее содержание кадмия в сфалерите колчеданных месторождений может быть оценено цифрой, близкой к 0,22%, что несколько ниже этой величины для колчеданно-полиметаллических месторождений (0,25%).

Для колчеданных месторождений, вероятно, еще более чем для колчеданно-полиметаллических, характерны специфические особенности распространения кадмия в отдельных провинциях. На это указывает тот факт, что среднее содержание его для уральских месторождений (0,31) гораздо выше, чем для месторождений других колчеданных провинций мира, вместе взятых (0,18%).

Детали распространения кадмия в рудах колчеданных месторождений еще не выяснены, поэтому говорить о закономерностях его поведения в процессе рудообразования не представляется возможным. Отметим только, что колчеданные месторождения наряду с колчеданно-полиметаллическими стоят на первом месте по запасам заключенного в них кадмия.

Среди месторождений свинцово-цинковых и медных руд выделяется большая группа, минерализация которой образовалась в низкотемпературных условиях и обычно относится к телетермальному типу. Генезис этих месторождений часто является спорным, так как ни в одном случае еще не доказана их генетическая связь с изверженными породами. Вместе с тем руды этого типа имеют много общих черт. Все они образуются в относительно спокойной тектонической обстановке, на самых поздних этапах становления складчатых зон в полуплатформенный, а в некоторых случаях, возможно, и в платформенный периоды. Они характеризуются довольно простым минералогическим составом, отличающимся широким развитием карбонатов, барита, иногда флюорита. Руды обычно вкрапленные и не сопровождаются или почти не сопровождаются изменениями вмещающих пород. Текстуры руд часто колломорфные. Геохимические черты свинцово-цинковых месторождений, которые будут интересовать нас в наибольшей степени, весьма специфичны. Руды характеризуются практически полным отсутствием примеси олова, висмута, индия, часто повышенными концентрациями галлия, таллия, германия и залегают, как правило, в карбонатных породах.

Данные по содержанию кадмия в сфалеритах низкотемпературных свинцово-цинковых (телетермальных) месторождений сведены в табл. 236.

Оценивая распространение кадмия в сфалеритах из свинцово-цинковых месторождений миссисипского типа, Стойбер приводил следующие данные (табл. 237).

Лучше всего геохимия кадмия в этом типе руд изучена для месторождений Силезии благодаря работам Харанчика (Harańczyk, 1960). Установлено, что ранние сфалериты (I генерации) содержат 0,2—0,7% Cd, в среднем 0,37%. Сфалериты генерации II представлены колломорфной и полосчатой разновидностями, срастающимися с вюртцитом

Таблица 236

Содержание кадмия в сульфидах цинка из низкотемпературных свинцово-цинковых руд

Месторождение	Тип оруденения	Разновидность ZnS	Cd, %	Исследователь
Ачисай, Казахстан	Вкрапленные руды и линзы в известняках и доломитах	Темно-бурый	0,20—0,26	Данные А. С. Жуковой, ИМГРЭ
		Кристаллический	0,27	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
		Бесцветный	0,22	Данные А. С. Жуковой, ИМГРЭ
Миргалимсай, Казахстан	То же	Светло-коричневый	0,20—0,27	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
		То же	0,16—0,21 (0,18)	Данные А. С. Жуковой, ИМГРЭ
Силезско-Краковские, Западная Европа	—	Разные	0,01—1,5 (0,45)	Haraňczyk (1960)
Верхняя Силезия, Западная Европа	—	»	0,08—3,5 (0,81)	Haraňczyk (1957)
Нижняя Силезия	Герцинское телетермальное	Вюртцит, скорлуповатый	0,08—3,0 (0,6)	То же
Аахен, Шмальграф, Западная Европа	Девонское телетермальное	Вюртциты, скорлуповатые	0,05—0,01 (0,07)	Schroll (1954)
Изерлон, Брилон	То же	То же	(0,3)	То же
Блейшарлей, Кройт	Триасовое телетермальное	Разные	0,05—0,5 (0,3)	Schroll (1953, 1954)
Трэбионка	То же	»	0,5	Schroll (1953)
Вислох	» »	»	0,05	То же
Райбл, Миес	» »	»	0,005—1,0 (0,2)	Schroll (1954)
Лаутербах	—	—	До 3,0	То же
Штольберг	—	—	0,1	Oftehdal (1940)
Найдорф	—	—	1,0	То же
Бинненталь	—	—	0,03	» »
Мегген	—	—	0,05	» »
Бад Еймс	—	—	0,1—0,3	» »
Мансфельд, Айслебен	—	—	0,3	» »
Ольстон Мур и др., Северные Пеннины	—	—	0,1—0,3 (0,18)	Shazly a. oth. (1957)
			0,15—0,18 (0,16)	Kullerud (1953)
Минера, Флинтшир, Кардиган и др., Южные Пеннины	—	—	0,3—1,0 (0,6)	То же
Различные месторождения Англии	Телетермальное и сингенетическое	—	0,05—1,0 (0,4)	» »
Штат Иллинойс, США	Телетермальное	Разные	0,18	» »
Штат Висконсин	»	»	0,05—0,14 (0,09)	» »
Джоплин, штат Миссури, США	Телетермальное	»	0,1—0,3 (0,2)	Schroll (1954)
То же	»	»	0,45	Kullerud (1953)

Таблица 236 (окончание)

Месторождение	Тип оруденения	Разновидность ZnS	Cd, %	Исследователь
Галена, США	Телетермальное	Разные	0,1—0,3 (0,25)	Schroll (1954)
Картервиль, США	»	»	0,5	То же
Джаспер Сити, Картервиль, США	»	»	0,5	» »
Авакалики, Нигерия	—	»	0,7	» »
Тзумеб »	—	»	0,3—1,0	Oftedal (1940)
Астурия, Етран, Испания	—	»	0,1—0,3 (0,2)	То же
Абхазские месторождения, Кавказ	—	»	0,06—0,17 (0,1)	Т. В. Иваницкий, Н. Д. Гварамадзе (1960)
Дзышра, Кавказ	—	»	0,28	Т. В. Иваницкий, Г. В. Цинцадзе (1959)
Хвамли »	Баритово-полиметаллическое	»	(0,6)	То же
Верхняя Квайса, Кавказ	То же	»	0,12	» »
То же	» »	»	(0,21)	Т. В. Иваницкий, Н. Д. Гварамадзе (1960)
» »	» »	»	0,18—0,24 (0,21)	Ю. С. Нестерова (1961); данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Эльбрусское, Кавказ	» »	»	0,21—1,17 (0,72)	Данные Г. И. Бочаровой, МГУ
Такобское, Средняя Азия	Флюорито-карбонатно-полиметаллическое	»	0,38—0,56 (0,77)	Данные О. В. Вершковской, ИМГРЭ
Наугарзан, Средняя Азия	Флюорит-полиметаллическое	»	0,56—0,80	Ю. С. Нестерова (1961); данные Н. В. Нечелюстова, ИМГРЭ
	То же	»	0,59—0,84	Данные О. В. Вершковской, ИМГРЭ
Иокуньж, Средняя Азия	Кальцито-полиметаллическое	»	0,32	Ю. С. Нестерова (1961)
Чукур-Джилга, Средняя Азия	Кальцито-полиметаллическое	»	0,016—0,70 (0,36)	Данные Н. В. Нечелюстова, ИМГРЭ
Чашлы, Средняя Азия	Флюорито-полиметаллическое	»	0,38—0,56 (0,47)	М. И. Моисеева (1959)
То же	То же	»	0,50—0,59 (0,54)	С. Т. Бадалов, М. Р. Еникеев (1959)
Кок-Тюбе, Средняя Азия	—	»	0,20	Ю. С. Нестерова (1961)
Нагольный кряж, Украина	—	»	0,35—0,77 (0,60)	А. А. Якжин (1954)
Трусковец, Украина	—	Брункит	0,76	Е. К. Лазаренко (1958); Ф. В. Чухров (1955)
Подолия »	Фосфориты	Сфалерит	0,59	К. П. Фурман (1953)

Таблица 237

Содержание кадмия в свинцово-цинковых рудах миссисипского типа
(Stoiber, 1940)

Типы руд и местонахождение	Cd, %
Свинцово-цинковые руды долины р. Миссисипи	0,1—0,6
» » » миссисипского типа Европы	0,1—0,3
Низкотемпературные баритовые жилы Центрального Кентукки	0,1—2,0

и брункитом. Изучение слоев, сложенных различными разновидностями ZnS, показало, что наиболее высокие концентрации кадмия приурочены к радиально-зернистой зональной коричневой сфалерито-вюртцитовой массе. Наименьшие содержания кадмия характерны для железистой сфалерито-вюртцитовой руды (0,05%). В брунките, представленном бело-желтой микрокристаллической массой, содержание кадмия колеблется (0,12—0,45%). По мере того как сфалерит приобретает следы коллоидного происхождения, в нем уменьшается количество кадмия. Интересно, что бедная кадмием разновидность цинковой обманки содержала повышенные концентрации Fe, As, Tl, Sb, Ge, а наиболее богатые им разновидности — Cu и Ga. Самые высокие концентрации кадмия в рудах связываются Харанчиком с наличием в них вюртцита. В то же время наиболее высокое и самое низкое содержание оказалось приуроченным к лучистой цинковой обманке, напоминающей по структуре Cd-содержащий вюртцит из Пршибрама.

Рассматривая региональные особенности поведения кадмия в Силезско-Краковской рудной провинции, Харанчик (Harańczyk, 1957) подметил, что герцинские свинцово-цинковые месторождения Верхней Силезии (Судеты) несколько обогащены кадмием по сравнению с нижнесилезскими. Они являются более высокотемпературными по сравнению с телетермальными месторождениями Нижней Силезии и сходны со свинцово-цинковыми месторождениями герцинской металлогенической провинции Европы. Содержание кадмия в сфалеритах из этих месторождений колеблется от 0,08 до 3,5%, составляя в среднем по двенадцати месторождениям 0,81%. Содержание кадмия в сфалеритах, вюртцитах, скорлуповатых и землистых ZnS из типичных телетермальных месторождений Нижней Силезии оказалось несколько более низким — от 0,08 до 3,0%, в среднем около 0,6%. Интересно, что содержание кадмия в вюртцитах этих месторождений очень высоко и в среднем составляет 2,1% при колебании от 1,2 до 3,0%. Наоборот, в кристаллических сфалеритах они наименьшие — от 0,08 до 0,5%, в среднем — 0.27%. Харанчик подметил некоторый антогонизм между Cd, Ag, Cu (Ga, Mn), с одной стороны, и As, Ge, Mo и Tl — с другой, заключающийся в том, что высокие концентрации элементов первой группы, как правило, не встречаются совместно с элементами второй группы. Исключением является лишь месторождение Болигрод (Карпаты), где в сфалерите содержится 1% кадмия, а в ассоциирующем с ним марказите 0,2% Tl. По мнению Харанчика, минералы, содержащие зысокие концентрации элементов первой группы (Cd, Ag, Cu, Ga, Mn), образовались из щелочных растворов, а второй группы (As, Ge, Mo и Tl) и обедненные кадмием — из кислых.

Еще ранее к весьма близким выводам пришел другой исследователь западноевропейских месторождений Шролль (Schroll, 1953, 1954). Изучая поведение кадмия в различных, в том числе и низкотемпературных свинцово-цинковых месторождениях Юго-Западной Европы, он заключил, что кадмий проявляет антибатную зависимость с Fe и Mn и симбатную с Ga и Ag. Как видно, расхождение с Харанчиком имеется только в отношении марганца. Максимальные концентрации кадмия отмечались Шроллем, как и в силезских месторождениях, в вюртцитах — до 3, наименьшие в скорлуповатых цинковых обманках — 0,5, промежуточные в сфалеритах — до 1% Cd. Подмечены и более тонкие черты сходства изученных им месторождений с силезско-краковскими. Так, например, в месторождении Бляйберг-Кройт наиболее ранние цинковые обманки оказались наиболее бедными кадмием, как, впрочем, и самые поздние (табл. 238).

Таблица 238

Содержание кадмия в различных генерациях цинковых обманок из месторождения Бляйберг-Кройт

Генерация	Cd, %		Генерация	Cd, %	
	от — до	среднее		от — до	среднее
I	0,1—0,3	0,25	III	0,05—0,5	0,15
II	0,3—0,5	0,50	IV	0,1—0,5	0,25

В связи с этим следует подчеркнуть, что обеднение кадмием, иногда резкое (как, например, в Вислохе, Биннентале и Меггене до 0,03—0,05%), поздних скорлуповатых и землистых цинковых обманок — явление, вероятно, довольно обычное и связано с переотложенным (вторичным) характером этих образований, их самоочисткой.

Охарактеризованные закономерности поведения кадмия в телетермальных месторождениях Юго-Западной и Восточной Европы являются наиболее сложными и интересными.

Если сравнить содержание кадмия в этих месторождениях с таковым для других провинций телетермального свинцово-цинкового оруденения, то окажется, что минералы первых содержат гораздо более высокие концентрации этого элемента. Действительно, если месторождения Нижней и Верхней Силезии содержат в среднем 0,6 и 0,8% кадмия, то сфалериты девонского и триасового телетермального оруденения Европы несут в среднем только 0,25% кадмия (месторождения Аахена и Кройта), сфалериты миссисипских месторождений США — 0,28%, а каратаусские руды СССР, по имеющимся данным, только 0,22% кадмия. Примеры такого распределения кадмия не ограничиваются приведенными. Наряду с несколько повышенными содержаниями кадмия в низкотемпературных месторождениях Кавказа (в среднем оно составляет около 0,4%), Средней Азии (0,53%), юга Украины (0,65%), Тзумеба и Нигерии (0,7—1,0%) и Южных Пеннин (0,6%), низкотемпературные руды Северных Пеннин содержат низкие количества кадмия (не более 0,13% среднее). Таким образом, налицо региональные особенности поведения кадмия в близких по условиям образования месторождениях. Для того чтобы сравнить степень концентрации кадмия в телетермальных свинцово-цинковых месторождениях с другими их типами, подсчитаем среднее содержание кадмия с учетом всех месторождений, охарактеризованных в табл. 236. Эта величина равна 0,33%, т. е. в общем довольно высока, однако уступает среднему содержанию этого элемента в высокотемпературных месторождениях, приуроченных к скарнированным породам.

Прежде чем закончить рассмотрение особенностей кадмиеносности эндогенных месторождений, необходимо хотя бы кратко остановиться на поведении этого элемента в некоторых других типах низкотемпературных месторождений. Одни из этих месторождений представляют лишь геохимический интерес, так как обогащенные кадмием минералы являются в них минералогической редкостью, другие, наоборот, содержат кадмий в таких больших количествах, что заслуживают специальной оценки. К числу последних относятся серебросодержащие теннантито-галенито-сфалерито-баритовые руды месторождения Беренгуэла в Боливии (провинция Пакахес) и все сходные с ним, а также с месторождением Тзумеб проявления минерализации. По Алфелду (Ahlfeld, 1936), жилы и зоны дробления Беренгуэлы залегают в песчаниках, глинистых сланцах и в сильно измененных туффитах. Вмещающие породы

около жил сильно каолинизированы. Руда состоит из светло-желтой до грязно-белой скорлуповатой цинковой обманки, содержащей 3—5% кадмия. Еще больше кадмия в жилах кварц-пирсеит-теннантитового состава (серебряный рудник Рососадиа), где он сосредоточен главным образом в гелевом скорлуповатом сфалерите, залегающем в каолинизированном туффите и сопровождаемом кальцитом. Анализ средней пробы большой партии руды показал 8—11% кадмия, при колебании отношения Zn : Cd от 1 : 1 до 1 : 1,5. Шроль (Schroll, 1953) указывал, что кадмий здесь в основном заключен в вюртците (до 30%). Вероятно, в рудах Беренгуэлы широким развитием пользуются минералы вюртцит-гринокитового ряда (см. табл. 221).

В связи с тем что в рассматриваемом месторождении кадмий ассоциирует с серебром, интересно посмотреть, нет ли такой связи и в других месторождениях, тем более что, как мы видели, некоторые важные для геохимии свойства кадмия и серебра близки. Обратимся к табл. 239, где сведены имеющиеся данные по содержанию кадмия в сфалерите некоторых обогащенных серебром низкотемпературных месторождений. Из табл. 239 видно, что такая связь для этого типа гидротермальных месторождений весьма типична. Так, например, в собственно серебряных рудах Конгсберга среднее содержание кадмия в сфалерите чуть ли не наиболее высокое — 0,9%. Более того, если вернуться к охарактеризованным выше типам месторождений, то можно убедиться, что свинцово-цинковые руды в скарнах и олово-силикатосульфидные руды, сфалериты которых относительно обогащены кадмием, характеризуются явно повышенными концентрациями серебра. Кроме того, ассоциация Cd—Ag, как мы видели, типична и для обогащенных кадмием телетермальных месторождений (Силезия).

Таблица 239

Содержание кадмия в сфалеритах серебряных и золото-серебряных месторождений

Месторождение	Cd, %	Исследователь
Конгсберг, Норвегия	0,03—3,0 (0,9)	Oftedal (1940)
Капник, Балканы	0,25—1,05 (0,56)	А. А. Ясинская (1951)
» »	0,5—1,0 (0,75)	Schroll (1954)
Фельзобанья	0,3—1,0 (0,75)	То же
Оффенбанья	1,0	» »

Для ртутных, мышьяково-ртутных и сурьмяных месторождений концентрации кадмия нехарактерны. В этих рудах кадмийсодержащий сфалерит является редкостью. Концентрация же кадмия в другом возможном коллекторе этого элемента — киновари, по имеющимся данным, незначительная. Так, например, киноварь из Хайдарканского месторождения содержит только 0,00023—0,015% кадмия, в среднем около 0,003% (данные, Чжун Цзян-жун, ИМГРЭ).

В заключение обзора распространения кадмия в эндогенных процессах приведем сравнительные данные по средним содержаниям его в сфалеритах различных типов месторождений (табл. 240).

В настояще время еще трудно сказать, с чем связано такое распределение кадмия в сфалеритах эндогенных месторождений. Несомненно одно — главную роль играют общегеологические причины и в первую очередь связь месторождений с определенными источниками рудного

Таблица 240

Среднее содержание кадмия в сфалеритах из различных типов эндогенных месторождений

Тип минерализации	Cd, %	Примерная доля типа в среднем балансе сфалерита, %	Среднее взвешенное
Колчеданно- полиметаллический	0,25	25	0,0625
Колчеданно-медно-цинковый	0,22	20	0,0440
Свинцово-цинковый в силикатных породах	0,29	15	0,0435
Свинцово-цинковый в различной степени измененных (скарнированных) карбонатных породах	0,5	15	0,0750
Свинцово-цинковый телетермальный в карбонатных породах	0,33	20	0,0660
Касситерито-силикато-сульфидный	0,34	5,0	0,0170
Медно-молибденовый	0,24		
Магнетитовые скарны	0,18		
Редкометальные грейзены	0,29	<1,0	—
Пегматиты гранитные	0,15		
» щелочные	0,11		
Среднее в сфалерите	—	100	0,30

вещества. Эти причины имеют общее геохимическое значение и определяют степень кадмиеносности данного типа месторождений в целом и особенности его региональной геохимии.

Не меньшее значение на распределение кадмия оказывают конкретные условия рудообразования. Так, Куллеруд (Kullerud, 1959) считает, что растворимость CdS в ZnS является функцией температуры и давления. Но, поскольку концентрация кадмия в сфалерите почти всегда гораздо меньше, чем его теоретическая изоморфная емкость в отношении этого элемента, приходится принять, что кадмиеносность зависит главным образом от концентрации элемента в растворе и химизма минералообразующего раствора, а не от давления и температуры. Это вытекает из всего предыдущего материала и подчеркивалось Мута (Muta, 1958) и Мукерджи (Mookherjee, 1962). Известно, что химизм растворов в сильной степени зависит от состава вмещающих пород, поэтому, вероятно, не случайно высокие концентрации кадмия, за редким исключением, связаны с карбонатными породами. Однако и этот вопрос не может быть сейчас решен, так как не установлено, в какой форме происходит перенос кадмия в гидротермальных растворах.

Недавно появилась работа Мукерджи (Mookherjee, 1962), в которой описываются попытки экспериментальной проверки некоторых аспектов геохимии кадмия. Цель исследования заключалась в попытке выяснить распределение кадмия между твердой и жидкой фазами при осаждении β—ZnS из раствора цинка, содержащего следы кадмия, и установить роль хлоридных комплексов в концентрации кадмия в рудах. Было установлено, что распределение кадмия в сфалерите, выделяющемся при низких температурах из гидротермальных растворов, в сильной степени зависит от концентрации в них ионов хлора. Значительно более высокое значение констант стабильности комплексов Cd—Cl_2 по сравнению с Zn—Cl_2, в случае их присутствия, должно привести к понижению эффек-

тивной концентрации свободных ионов кадмия и снижению отношения $a\mathrm{Cd}^{2+}/a\mathrm{Zn}^{2+}$ по сравнению с действительным отношением их концентраций. Поэтому, несмотря на то, что действительное отношение Cd : Zn в гидротермальном растворе значительно выше, чем требуется для осаждения CdS, последнее является затруднительным, так как большую роль играют хлоридные комплексы.

Если сказанное является справедливым, становится понятным низкое содержание кадмия в рудах, непосредственно связанных с основными породами, гидротермальные отщепления которых, как известно, сильно обогащены хлором. Наоборот, в случае комплексов кадмия с CO_3 так же, как с F, указанные ограничения, вероятно, не будут иметь места. Возможно, именно в связи с этим наибольшие концентрации кадмия связаны с рудами, образовавшимися в карбонатной среде, а также при наличии фтора.

Как указывает Мукерджи, попытки опытным путем коррелировать содержание кадмия в сфалерите с температурой его образования дали противоречивые результаты. Однако анализ жидких включений из различных частей зональных кристаллов сульфида цинка показал, что температурный градиент и величина концентрации солей связаны прямой зависимостью (Roedder, 1960). На основании этого сделан вывод, что температурный фактор и фактор концентрации кадмия в растворах влияют на концентрацию его в рудах совместно.

Кадмий в процессах гипергенеза

В зоне окисления сульфидных месторождений кадмий высвобождается из минералов-носителей и в кислой среде благодаря прекрасной растворимости его сульфата (433,7 *г/л* при 20°) стремится покинуть зону гипергенеза.

Присутствие кадмия довольно часто обнаруживается в кислых сульфатных рудничных водах из обогащенных кадмием месторождений. Жабинский (Zabińske, 1960) установил в сульфатных рудничных водах, взятых в силезско-краковских свинцово-цинковых месторождениях, 0,0001—0,001% Cd при отношении Zn : Cd, во всех случаях близком к 400. Однако, согласно П. А. Удодову и Ю. С. Парилову (1961), кадмий является элементом, весьма редко встречающимся в природных водах при содержании десятитысячных *мг/л*. В этом отношении он подобен висмуту и вольфраму. Таким образом, имеются основания говорить о слабой миграционной способности кадмия и параллелизовать его в этом отношении с таллием (Щербина, 1962) или свинцом (Росляков, 1962).

Судить о миграционной способности кадмия в процессе гипергенеза в настоящее время можно, лишь опираясь на данные по зоне окисления рудных месторождений. Заранее оговоримся, что таковые весьма ограничены (табл. 241). Кадмий содержится главным образом в окисленных минералах цинка, свинца и железа, причем имеющийся материал не позволяет однозначно решить вопрос, в каких случаях происходит обогащение, а в каких обеднение зоны окисления кадмием. Наиболее часто кадмий связан в смитсонитах, что происходит, возможно, благодаря слабой растворимости карбоната кадмия и его структурного сходства с $ZnCO_3$. При этом обогащены кадмием не только смитсониты, но и другие цинксодержащие карбонаты — монгеймит, цинковый доломит (Zabińske, 1960). Однако большее обогащение кадмием смитсонита по сравнению со сфалеритом, на что указывают С. Т. Бадалов и М. Р. Еникеев (1959), происходит далеко не во всех случаях. Так, в месторождениях Восточного Забайкалья содержание кадмия в смитсонитах всегда ниже, чем в

Таблица 241

Содержание кадмия в минералах зоны окисления кадмийсодержащих месторождений

Минерал	Месторождение	Cd, %	Исследователь
Смитсонит	Алтын-Топкан	(0,57)	С. Т. Бадалов, Н. Р. Еникеев (1959)
»	Айгыр-Булак	(0,56)	То же
»	Такели	0,82—1,61 (1,13)	» »
»	Тайнинское	0,31—0,43 (0,37)	С. С. Смирнов (1955)
»	Екатерино-Благодатское	0,012—0,051	М. Ф. Куликова (1962)
»	Ивановское	0,008—0,01	То же
»	Савинское	0,0009—0,08	» »
»	Зыряновское	0,20—0,50 (0,30)	Г. П. Болгов и др. (1957)
»	Чагирское	(0,64)	То же
»	Золотушинское	0,14—0,35 (0,26)	» »
»	Силезия	0,01—1,37	Zabińske (1960)
Госларит	Алтын-Топкан	(0,05)	С. Т. Бадалов, М. Р. Еникеев (1959)
Гидроцинкит	Силезия	0,02	Zabińske (1960)
Каламин	Екатерино-Благодатское	0,0008	М. Ф Куликова (1962)
»	Ивановское	0,0008	То же
»	Савинское	0,0065	» »
Сокоит	Екатерино-Благодатское	0,004	» »
»	Ивановское	0,006	» »
»	Савинское	0,003	» »
Церуссит черный	Екатерино-Благодатское	0,006—0,1	» »
» прозрачный	То же	0,005—0,001	» »
» черный	Ивановское	0,003—0,0035	» »
» прозрачный	»	0,001	» »
» черный	Савинское	0—0,004	» »
» прозрачный	»	Не обн.	» »
Биндгеймит	Разные	0,0011	» »
Гидроокислы Fe	Нерчинское	0,001—0,05	» »
» »	Ивановское	До 0,1	» »
» »	Савинское	0,001—0,05	» »

сфалеритах (Куликова, 1962). Интересно, что в бурых разностях смитсонита из месторождений Рудного Алтая содержание кадмия значительно ниже, чем в светлых (Болгов и др., 1957), при этом повышенные концентрации кадмия особенно типичны для натечных разностей (например Брокен-Хилл; Hurlbut, 1954). К близким выводам пришел и Жабинский (Zabińske, 1960), изучавший силезско-краковские месторождения.

Согласно С. Т. Бадалову и М. Р. Еникееву (1959), в наиболее ранних железистых разностях смитсонитов содержание кадмия весьма незначительно, в натечных его образованиях оно достигает максимума, а при перекристаллизации и повторном переотложении вновь уменьшается.

В каламинах, образующихся обычно по смитсониту, кадмий или отсутствует, или содержится в тысячных и десятитысячных долях процента (Куликова, 1962). Аналогичное распределение кадмия установлено для гемиморфита (Zabińske, 1960). Согласно М. Ф. Куликовой (1962), некоторое увеличение содержания кадмия по сравнению с каламинами наблюдается в конечных продуктах окисления минералов цинкового ряда — соконите и в гидроокислах железа (см. табл. 241).

Интересно, что изученные Жабинским многочисленные образцы сульфатов цинка (цинкового мелантерита, цинкового эпсомита) оказались практически лишенными кадмия, несмотря на то, что сульфатные рудничные воды из этих месторождений содержали 0,0001—0,001% Cd. По мнению названного исследователя, это связано со значительно более низким ионным потенциалом кадмия по сравнению с цинком, что обусловливает более слабую гидролизуемость кадмия. Вероятно, в связи с этим довольно небольшие количества кадмия были захвачены гидроцинкитом, образовавшимся из сульфатных вод при pH, близком к 5,5 (Zabińske, 1960).

Как и следовало ожидать, свинцовые минералы зоны окисления также содержат кадмий, причем иногда в количестве, почти не уступающем цинковым.

Таким образом, основными носителями кадмия в зоне окисления являются карбонаты цинка, а содержание кадмия в зоне окисления зависит от степени ее проработки внешними агентами.

Наименьшая миграционная способность кадмия, вероятно, должна проявляться в условиях зон окисления месторождений, воды которых имеют наиболее высокие значения pH, т. е. залегающих в карбонатных породах.

Необходимо учитывать легкую восстанавливаемость сульфата кадмия, что в случае проникновения руд в зону цементации приведет к вторичному сульфидному обогащению кадмием и появлению гринокита. Последнее наиболее ярко проявлено на месторождениях Тзумеб и Беренгуэла.

Часть сульфата может увлекаться грунтовыми водами и выноситься из месторождения. Однако благодаря легкому гидролизу $Cd(OH)_2$ перемещение кадмия ограничено. В связи с этим кадмий обнаружен в воде Ирландского моря в количестве всего лишь $5{,}5 \cdot 10^{-8}$ *г/л* (Mullin, Riley, 1954), т. е. значительно ниже кларка. Морские организмы постоянно содержат кадмий в кларковых количествах. Наибольшим содержанием характеризуется *Acterians rubens* — $1{,}1 \cdot 10^{-4}$% (Малюга, 1941).

Вопрос о содержании кадмия в современных морских осадках не ясен. Турекьян и Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) для глубоководных глин дают цифру $4{,}2 \cdot 10^{-5}$%. Обычное содержание кадмия в почвах оценивается цифрой $n \cdot 10^{-6}$% (Виноградов, 1957). Интересно, что выщелоченные серые лесные почвы несколько богаче кадмием ($n \cdot 10^{-5}$%).

Геохимия кадмия в процессе осадконакопления совершенно не изучена, и мы не располагаем надежными данными, хотя бы предварительно характеризующими его распространение в осадочных образованиях. Кадмий обнаружен в морских фосфоритах (Rankama, Sahama, 1950; Haberland, 1947; Малиновский, 1955; Холодов, 1958). Гольдшмидтом (1938) среди прочих металлов он отмечен в золе углей, а Краускопфом (1959) — в черных сланцах (по данным Цисарца):

Интересные данные по распространению кадмия в песчаниках некоторых районов получены недавно Е. З. Бурьяновой (1960). В девонских песчаниках Тувы и некоторых других районов ею обнаружены аутигенные минералы кадмия — кадмоселит, цинкистый гринокит и

кадмийсодержащий сфалерит, образующие мелкую и редкую вкрапленность в кальцитовом цементе этих пород. Распределение кадмия в песчаниках очень неравномерное, он отмечается только в прослоях, содержащих серу или селен. При этом около 30% проанализированных проб содержали 0,001—0,005% кадмия, 31% — 0,009—0,01%; 12% — 0,02%; 5% — 0,03% и всего 0,03% проб — 0,12%. Таким образом, максимальное обогащение кадмием изученных пород по сравнению с кларком составляет около 10 000 раз, минимальное — 100 раз. Интересно, что кадмоселит и цинкистый гринокит вместе встречены не были. Цинкистый гринокит всегда тесно ассоциирует с галенитом, а кадмоселит — с клаусталитом. Кадмистый сфалерит присутствует и в той и в другой ассоциации либо с пиритом и ферроселитом. Иногда в породах кадмий даже преобладает над цинком. Е. З. Бурьянова делает вывод, что образование указанного парагенезиса происходило в щелочной среде и в сильно восстановительной обстановке, причем кадмий и цинк мигрировали от первоисточников на небольшие расстояния.

Приведенными сведениями и исчерпываются наши современные знания о поведении кадмия в осадочном процессе.

В заключение приведем выводы В. В. Щербины (1962) о вероятном распределении кадмия в осадочных месторождениях, сделанные им на основании анализа химических особенностей этого элемента. По его мнению, кадмий должен присутствовать: в бурых железняках зоны окисления сульфидных месторождений, в марганцевых рудах (пиролюзиты, вады), в фосфоритах, в карбонатах и в сульфидах осадочного происхождения.

* *
*

Заканчивая рассмотрение геохимии кадмия, подчеркнем, что он присутствует в очень многих типах месторождений, причем наибольшие его концентрации приурочены к гидротермальным сульфидным рудам цинка, свинца, серебра и меди (табл. 242).

Таблица 242

Основные генетические типы месторождений, концентрирующих кадмий

Процесс минералообразования	Месторождения с высокими и повышенными содержаниями кадмия	Месторождения с низкими содержаниями кадмия или небольшими его запасами в рудах
Магматический	—	Медно-никелевые руды
Высокотемпературный послемагматический	—	Редкометальные пегматиты грейзены и магнетитовые скарны
Гидротермальный	Колчеданно-свинцово-цинковые и медно-колчеданные Свинцово-цинковые в карбонатных и иногда в силикатных породах Свинцово-цинковые телетермальные в карбонатных породах	Медно-молибденовые Касситорито-силикато-сульфидные

ГАЛЛИЙ

Элемент был предсказан Д. И. Менделеевым в 1869 г., а открыт и описан французским ученым Лекок де Буабодраном в 1875 г., обнаружившим присутствие нового химического элемента в сфалерите из Пьерфита (Пиринеи). Назван в честь родины ученого галлием (Gallia — Франция).

Галлий находится в третьей группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Порядковый номер его 31, атомный вес 69,72. Известно два природных изотопа галлия с массовыми числами 69 (61,2%) и 71 (38,8%).

Атом галлия имеет 18 электронов на последнем полностью заполненном слое, что чрезвычайно роднит его с цинком, обладающим подобным же строением атома и халькофильными свойствами (табл. 243).

Таблица 243

Структура атомов галлия и близких к нему химических элементов

Слой	Подгруппа	Al	Fe	Zn	Ga	Слой	Подгруппа	Al	Fe	Zn	Ga
K	s	2	2	2	2	M	p	1	6	6	6
	s	2	2	2	2		d		6	10	10
L	p	6	6	6	6	N	s		2	2	2
	s	2	2	2	2		p				1

В то же время в отличие от цинка и ряда предшествующих ему в таблице Менделеева элементов (от Sc до Zn), где увеличение числа электронов происходит на внутреннем слое, у галлия третий валентный электрон располагается на внешнем электронном слое, в связи с чем галлий оказывается ярко выраженным аналогом алюминия с той лишь разницей, что нижележащий слой имеет не восемь, как у алюминия, а восемнадцать электронов.

Определенное значение в геохимической истории галлия имеет также железо. Благодаря особенностям строения своего атома железо обладает ярко выраженным непостоянством величины валентности и в различных условиях выступает как двух- или трехвалентный ион, спутниками которых часто оказываются алюминий и цинк. Близость путей миграции алюминия, железа и цинка, их очень распространенный изоморфизм в кристаллических постройках различного типа включают железо в круг элементов, оказывающих существенное влияние на распространение галлия в земной коре.

Галлий — металл серебристо-белого цвета с синеватым оттенком. Плотность галлия 5,91 (при 20°), температура плавления 29,78°,

температура кипения 2070°. Кристаллизуется в ромбической сингонии. Относится к амфотерным элементам. На воздухе при обычной температуре не изменяется; устойчив по отношению к воде, растворяется в кислотах, лучше всего в царской водке. В едких щелочах медленно растворяется с выделением водорода и образованием галлатов.

В соединениях имеет валентность +1, +2 и +3; наиболее устойчивы соединения трехвалентного галлия. В природе он проявляет себя только как трехвалентный элемент.

Кристаллохимические свойства галлия близки к свойствам цинка, алюминия и железа (табл. 244).

Особенно важным свойством галлия, проявляющимся в природных процессах, является его способность вступать в соединение с кислородом и с серой. Благодаря резкому различию свойств кислорода и серы они имеют склонность к образованию различных типов связи. Галлий (как и цинк) является элементом, способным значительно сокращать свой объем, что облегчает возможность образования ковалентной связи и определяет его сродство с серой. В то же время энергия (потенциал ионизации) первого электрона у него очень невелика (примерно равна I_1 у алюминия и натрия), что усиливает его стремление к образованию полной или частично ионной связи и определяет сродство с кислородом.

Не менее важным фактором, определяющим геохимическое поведение галлия, является его способность образовывать комплексные анионы с кислородом и фтором. Величины электроотрицательностей и ионных потенциалов галлия, алюминия, трехвалентного железа свидетельствуют об их принадлежности к группе амфотерных элементов, являющихся типичными комплексообразователями.

Как известно, способность элемента к образованию комплекса с кислородом определяется степенью ковалентности связи этих элементов, увеличивающейся с повышением щелочности среды. Следовательно, для образования кислородных комплексов галлия, алюминия и др. элементов благоприятной является щелочная среда, в то время как в кислой среде амфотерные элементы будут предпочтительно находиться в виде свободных, положительно заряженных ионов.

Рингвуд (Ringwood, 1955) пришел к выводу, что в процессе магматической кристаллизации существует равновесное состояние, при котором комплексообразующие ионы распределяются между двумя структурными положениями — в виде свободных ионов и в виде центров комплексов. Чем меньше ионный потенциал элемента, тем более склонны его комплексы к диссоциации. Следовательно, можно ожидать, что в одной и той же среде количество свободных ионов галлия должно быть больше, чем количество свободных ионов алюминия (ионные потенциалы соответственно 4,83 и 5,88). Возможно, что подобное разделение оказывает влияние на одновременно протекающие изоморфные замещения между $(GaO_4)—(AlO_4)$ и $Ga^{3+}—Al^{3+}$, Fe^{3+}, увеличивая возможности катионного замещения.

Среди рассматриваемых элементов галлий обладает амфотерностью, наиболее близкой к идеальной, о чем свидетельствуют константы равновесия основной и кислотной форм диссоциации его гидроокиси. В то же время кислотные свойства гидроокиси галлия выражены несколько сильнее (pH полного осаждения равно 3,4), чем у алюминия (pH=4,1). Эти незначительные различия в свойствах могут привести при определенных pH растворов или к полному разделению галлия и алюминия, или же, что наблюдается чаще, к относительному накоплению галлия (при pH раствора выше 3,4, но ниже 4,1).

Кристаллохимические свойства галлия и близких к нему химических элементов

	Al	Zn	Ga	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Исследователь
Порядковый номер	13	30	31	26	—	—
Атомный вес	26,97	65,38	62,72	55,84	—	—
» объем	10,02	9,08	11,8	7,10	—	—
Радиусы Å: атомный	1,43	1,37	1,38	1,27	—	А. Е. Ферсман (1958)
	1,26	1,31	1,26	1,23	—	С. С. Бацанов (1959)
ионный	0,57	0,83	0,62	0,67	0,80	А. Е. Ферсман (1958)
	0,62	0,86	0,75	0,73	0,71	Н. В. Белов, Г. Б. Бокий (1954); С. С. Бацанов (1959)
Потенциал ионизации, *эв*	$I_1 = 5,94$	$I_1 = 9,37$	$I_1 = 5,97$	—	$I_1 = 7,83$	Кей и Леби (1949)
	$I_2 = 18,85$	$I_2 = 18,04$	$I_2 = 20,39$	—	$I_2 = 15,9$	
	$I_3 = 28,35$		$I_3 = 30,66$	—	$I_3 = 31,69$	
	$Al^{3+} = 53,14$	$Zn^{2+} = 27,41$	$Ga^{3+} = 57,02$	$Fe^{3+} = 55,42$	$Fe^{2+} = 23,73$	
Электроотрицательность, *ккал/г·атом*	1,5	1,5	1,5	1,8	1,7	Gordy, Thomas (1956); С. С. Бацанов (1959)
Ионный потенциал	5,88	2,70	4,83	4,68	2,70	Ringwood (1955)
pH осаждения гидроокиси	4,1	5,2	3,4	2,0	5,5	Гиллебрандт и др. (1957)
pH растворения гидроокиси	10,6	—	9,7	—	—	С. П. Яценко, Н. В. Дементьев (1959)
Константы равновесия основной и кислотной форм диссоциации гидроокиси	$K_{кисл} = 4 \cdot 10^{-13}$	$K_{1осн} = 4 \cdot 10^{-5}$	$K_{2осн} = 1,6 \cdot 10^{-11}$	$K_{2кисл} = 4,8 \cdot 10^{-11}$	—	Б. В. Некрасов (1955)
	$K_{осн} = 1 \cdot 10^{-33}$	$K_{2осн} = 2 \cdot 10^{-9}$	$K_{3осн} = 4 \cdot 10^{-12}$	$K_{3кисл} = 2 \cdot 10^{-12}$	—	С. П. Яценко, Н. В. Дементьев (1959)
Теплота образования из стандартных составных веществ, *ккал*	$Al_2O_3 = (-393,3)$	$ZnO = (-88,36)$ $ZnS = (-48,4)$	$Ga_2O_3 = (-256,0)$	$Fe_2O_3 = (-195,2)$ $FeS_2 = (-38,77)$	$FeO = (-64,5)$ $FeS = (-22,8)$ $FeS = (\text{из твердых веществ} + 18,0)$	З. В. Брицке и др. (1949)
Энергия гидратации ионов, *ккал/г·ион*	1102,8 (К. Б. Яцимирский, 1951)	528 (К. П. Мищенко, 1952)	1160 (А. Н. Теренин 1943)	480 (А. Н. Теренин, 1943)	121 (К. П. Мищенко, 1952)	

Способность галлия к образованию комплексных анионов с фтором показана экспериментально К. Е. Клейнер и Г. И. Гридчиной (1960), получившими ряд фторкомплексов галлия в кислых растворах (pH=1—2,7). Для них определены следующие константы неустойчивости: GaF^{2+}—$3{,}1 \cdot 10^{-5}$; GaF_2^+—$1{,}6 \cdot 10^{-4}$; GaF_3—$1{,}8 \cdot 10^{-3}$; GaF_4^-—$3{,}0 \cdot 10^{-2}$; GaF_5^{2-}—0,5, суммарная константа диссоциации $GaF_5^{2-} = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$.

Установлено, что характер комплекса зависит от концентрации иона фтора в растворе. Если последняя составляет $1{,}16 \cdot 10^{-3}$, создаются условия для преимущественного образования комплекса GaF^{2+}. Увеличение концентрации фтора влечет за собой появление более сложных комплексов, которые оказываются прочными только при избытке фтора в растворе.

В ряду изученных авторами однофтористых соединений железа, бериллия, алюминия, титана, циркония и сурьмы комплексы GaF^{2+} наименее прочны. Сравнение суммарных констант диссоциации пятифтористых галлия ($1{,}3 \cdot 10^{-13}$, Клейнер, Гридчина, 1960) и алюминия ($4{,}3 \cdot 10^{-20}$, Яцимирский, Васильев, 1959) также свидетельствует о значительно меньшей прочности этого фторкомплекса галлия. К сожалению, не определена константа нестойкости GaF_6^{3-}, но по аналогии с вышеприведенными цифрами, видимо, можно считать, что и это соединение будет менее прочным, чем AlF_6^{3-} ($1{,}44 \cdot 10^{-20}$).

Несмотря на то, что способность к образованию комплексных соединений с фтором у галлия слабее, чем у алюминия, надо учитывать возможность переноса галлия и в такой форме при наличии кислой среды и избытка фтора в растворах.

Вместе с тем эмпирический материал свидетельствует о почти полном отсутствии галлия в минералах, где алюминий связан с фтором. В криолите $Na_3(AlF_6)$ содержание галлия не превышает 0,0003% (Goldschmidt, Peters, 1931; Burton o. oth. **, 1959) [1]. Топаз $Al_2(SiO_4)(F, OH)_2$, в структуре которого слои кремнекислородных тетраэдров перемежаются со слоями $Al(F, OH)_3$, как правило, содержит 0,00008—0,0009% галлия (Беус *, 1960; Burton a. oth.,** 1959). Отсутствие изоморфных замещений между фторкомплексами галлия и алюминия, видимо, объясняется значительно меньшей, чем у алюминия, прочностью подобных соединений галлия.

Одним из важных факторов, влияющих на поведение галлия в процессе образования сульфидных минералов, является то обстоятельство, что в восстановительной среде галлий не способен образовывать сульфоанионы и всегда выступает как катион. Это свойство наряду с другими факторами в значительной степени определяет круг минералов-концентраторов галлия в гидротермальных сульфидных образованиях.

Сравнительно старыми областями применения галлия являются металлопокрытия, производство высокотемпературных термометров и ртутных ламп. Известно использование галлия и его соединений в химической промышленности как катализатора, в зубоврачебной технике и медицине, в производстве легкоплавких сплавов для сиринклерных головок, плавких предохранителей, легкоплавких контактов, в пластической хирургии и т. д.

Современная ядерная физика позволила изучить новые свойства галлия и расширить сферу его применения.

---

[1] Содержание галлия в породах и минералах различными исследователями определялось разными методами. В тексте, в целях его сокращения, метод анализа обозначается после фамилии автора следующим образом: * — химические определения, ** — количественные спектральные определения, *** — полуколичественные спектральные определения.

Перспективной областью потребления галлия и его соединений является полупроводниковая техника. Известные принципиально новые приборы, такие как датчики э. д. с. Холла, туннельные диоды, триоды, транзисторы и тетроды-спейсисторы, пополнились в последнее время в результате применения новых соединений галлия.

Фосфид галлия может быть использован для изготовления солнечных батарей, коммутационных устройств и других функциональных элементов электронного оборудования. Арсенид галлия находит промышленное применение в параметрических генераторах-параметронах. В настоящее время варакторные и туннельные диоды из арсенида галлия являются лучшими элементами для использования в микроволновых схемах. Одним из последних достижений в использовании полупроводниковых соединений галлия является создание пьезоэлектрического элемента из арсенида, который может преобразовывать электрическую энергию в ультразвуковую и наоборот.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Галлий является типичным рассеянным элементом. Он в силу близости своих кристаллохимических свойств с главными породообразующими элементами (Al, Fe и др.) и широкой возможности изоморфизма с ними не образует больших скоплений, несмотря на значительную величину кларка. В связи с этим галлий долгое время считался чрезвычайно редким элементом, примерно таким же редким, как рутений, радий, палладий и др. С усовершенствованием методик определения галлия величина его кларка претерпела значительные изменения в сторону увеличения (табл. 245).

Таблица 245

Среднее содержание галлия в земной коре

Ga, %	Год исследования	Исследователь	Ga, %	Год исследования	Исследователь
$n \cdot 10^{-9}$	1898	Vogt (1898)	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	1950	Rankama, Sahama (1950)
$n \cdot 10^{-9}$	1924	Clarke, Washington (1924)	$2 \cdot 10^{-3}$	1954	Shaw (1954)
$n \cdot 10^{-8}$	1923—1928	А. Е. Ферсман (1933)	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	1955	Fleischer (1955)
$1 \cdot 10^{-7}$	1924—1930	Berg (1924)		1956	А. П. Виноградов (1956)
$n \cdot 10^{-7}$	1925—1930	В. И. Вернадский (1954)	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	1957	Shaw (1957)
$2 \cdot 10^{-5}$	1932	J. a W. Noddack (1934); Berg (1932)		1958	Mason (1958)
$1 \cdot 10^{-4}$	1932	А. Е. Ферсман (1933); Гольдшмидт (1938)	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	1959	Burton, Culkin, Riley (1959)
$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	1949	А. П. Виноградов (1949); Санделл (1952)	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	1962	А. П. Виноградов (1962)

В настоящее время известен лишь один собственный минерал галлия — галлит ($CuGaS_2$), открытый и описанный Штрунцем (Strunz u. s. w., 1958) в месторождениях Тзумеб и Кипуши (Юго-Западная Африка). Содержание галлия в этом минерале колеблется в пределах 29,2—36,7%.

Основное же количество галлия в природе рассеяно в большом числе минералов, главные из которых приведены в табл. 246.

Перечисленные в табл. 246 минералы характерны для геологических образований самого различного генезиса — от магматического до экзогенного. В то же время имеющиеся данные показывают, что галлий в

Таблица 246

Основные минералы-носители галлия

№ п/п.	Минерал	Пределы колебания содержаний галлия, %	№ п/п.	Минерал	Пределы колебания содержаний галлия, %
1	Сфалерит . . .	Не обн. — 0,1	11	Серицит	Не обн. — 0,005
2	Магнетит . . .	Не обн. — 0,003	12	Лепидолит	0,001—0,03
3	Касситерит . .	Не обн. — 0,005	13	Хлорит	0,001—0,01
4	Гранат	Не обн. — 0,003	14	Полевые шпаты .	0,001—>0,01
5	Берилл	Не обн. — 0,003	15	Нефелин	0,001—0,1
6	Турмалин . . .	0,001—>0,01	16	Гакманит	0,01—0,07
7	Сподумен . . .	0,001—0,07	17	Натролит	0,001—0,1
8	Флогопит . . .	0,001—0,005			
9	Биотит	Не обн. — 0,001 — >0,01			
10	Мусковит . . .	Не обн. — 0,001 — >0,01			

общем не оказывает резко выраженного предпочтения ни одному из природных минералообразующих процессов.

В минералах-носителях галлий изоморфно замещает алюминий, цинк и железо, при этом изоморфизм галлия с этими элементами имеет различный характер в разных видах соединений.

Как типичный амфотерный элемент алюминий способен принимать участие в кристаллических постройках в виде катиона Al^{3+} и в виде комплекса AlO_4^{5-}. В первом случае алюминий находится в октаэдрическом окружении (Al_{VI}) и обладает ионным характером связи с кислородом. Во втором случае его координационное число равно четырем (Al_{IV}) и преобладает ковалентный характер связи. Обширный эмпирический материал и многие экспериментальные данные показывают, что галлий способен замещать алюминий в обоих рассмотренных положениях.

Особенно охотно происходит замещение трехвалентного катиона алюминия на трехвалентный катион галлия. Как правило, минералы, где имеется подобная замена, обладают повышенными содержаниями галлия (мусковит, хлориты и др.). В основе этого изоморфизма лежит большое сходство кристаллических решеток у безводных и водных окисей алюминия и галлия (Roy a. oth., 1952, 1953), для которых доказана возможность образования твердых растворов для каждой пары соединений (т. е. для Al_2O_3—Ga_2O_3 и $Al_2O_3 \cdot H_2O$—$Ga_2O_3 \cdot H_2O$) в обширной области и при значительном интервале температур.

Одновременно в алюмосиликатах широко проявляется связь галлия с (Al), что объясняется способностью галлия давать аналогичные соединения $(GaO_4)^{-5}$ и сходством строения этих структурных единиц. Прекрасным примером замещения такого рода являются полевые шпаты, нефелин, содалит и другие минералы. Изоморфизм галлия и алюминия в искусственно полученных полевых шпатах доказан Лавесом и Гольдсмитом (Laves, Goldsmith, 1954), синтезировавшими галлиевые аналоги калиевого и натриевого полевых шпатов со свойствами, идентичными свойствам природных образований, и незначительно измененными параметрами кристаллических решеток.

Надо отметить, что в природе изоморфизм между $(AlO_4)^{5-}$ и $(GaO_4)^{5-}$ распространен очень широко, и основная масса галлия в породах (50—75%) находится именно за счет изоморфного замещения алюминия в тетраэдрической координации.

Связь галлия с цинком широко проявляется в восстановительных условиях, в процессе образования сульфидных минералов. Изоморфизм галлия с цинком в кислородных соединениях — силикатах, окислах, карбонатах и др.,— видимо, не имеет места, так как в каламине, виллемите, смитсоните галлий практически отсутствует, а его высокие содержания в ганите скорее всего могут быть отнесены за счет замещения им алюминия, а не цинка. К сожалению, фактического материала еще слишком мало, чтобы уверенно говорить об отношении галлия к цинку во всех процессах, кроме гидротермального (сульфидного).

Замещение галлием цинка в решетке сфалерита имеет очень широкое распространение, причем содержания галлия в различных сфалеритах подвержены значительным колебаниям. Не останавливаясь на рассмотрении всех предположений относительно форм вхождения галлия в сфалерит, так как это было уже сделано нами ранее (Вершковская и др., 1960), отметим, что работами Хана, Франка и Клингера (Hahn, Klinger, 1949; Hahn, Frank, 1955) достаточно убедительно показана наибольшая вероятность изоморфизма ZnS и Ga_2S_3, для которых экспериментально получена серия твердых растворов замещения с последовательным изменением констант кристаллической решетки. При этом образуются структуры, дефектные по отношению к катиону.

Причины резкого колебания содержаний галлия в сфалеритах разных месторождений или рудных тел пока не ясны. Делались попытки объяснить это явление связью галлия с другими элементами, постоянно присутствующими в решетке сфалерита,— с железом, индием, германием, кадмием и др. (Абрамов, Русанов, 1939; Лазаренко, 1944, 1955; Ясинская, 1951). Однако обширный фактический материал, накопившийся во многих работах, позволяет сейчас утверждать, что колебания содержаний железа, индия, германия и других элементов в решетке сфалерита не являются фактором, определяющим распределение в ZnS галлия (Вершковская и др., 1960).

Возможность изоморфизма галлия и железа специально никем не изучалась. Аналитические данные, имеющиеся в нашем распоряжении, позволяют сделать предположение, что изоморфизм этих двух элементов возможен как в кислородных, так и в сернистых соединениях.

В кислородных соединениях можно допустить изоморфизм галлия с двухвалентным (альмандин, ромбические пироксены) и с трехвалентным (эгирин, андрадит, магнетит и др.) железом. В названных минералах отмечаются низкие, как правило, десятитысячные или первые тысячные доли процента галлия. Однако надо иметь в виду, что в большинстве этих минералов обычно присутствует хотя бы незначительное количество алюминия, что не позволяет однозначно решить вопрос об изоморфизме галлия и железа. Допуская возможность изоморфизма такого рода, можно предположить, что в этих минералах имеет место замещение галлием как катионов (Fe^{3+} и Fe^{2+}, в последнем случае с образованием дефектных структур, т. е., видимо, с замещением $3Fe^{2+}$ на $2Ga^{3+}$), так и комплексов $(Fe_2O_4)^{2-}$ и $(FeO_4)^{5-}$.

В сульфидных соединениях галлием замещается в основном двухвалентное железо, причем формы такой замены в большинстве случаев совершенно не ясны. Константы решеток GaS и различных модификаций Ga_2S_3, синтезированных Ханом и Франком (Hahn, Frank, 1955), как будто не допускают предположения об их изоморфизме с FeS и FeS_2, но проверка условий и границ изоморфизма сернистых соединений галлия и железа никем не предпринималась, так что утверждать что-либо на этот счет трудно.

В решетке пирротина галлий, по-видимому, находится все-таки за счет замещения трехвалентного железа, которое почти всегда здесь присутствует (Белов, 1953; Елисеев, 1958).

Что касается халькопирита, то здесь можно предположить изоморфизм между $CuFeS_2$ и $CuGaS_2$, имеющих очень сходные кристаллические решетки (Strunz u. s. w., 1958).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Галлий в магматическом процессе

Особенностями поведения галлия в магматическом процессе являются его широкое рассеяние и повсеместное распространение во всех без исключения изверженных породах независимо от их состава. Турекьян, Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) и А. П. Виноградов (1962), которые свели все данные по галлию в изверженных породах, приводят средние значения содержания галлия в их различных типах (табл. 247).

Для изверженных пород СССР Л. А. Борисенок** (1959) были сделаны определения средних содержаний галлия в различных типах пород. В основном полученные цифры показывают хорошую сходимость с определениями других исследователей для аналогичных пород мира (табл. 248).

Таблица 247

Среднее содержание галлия в изверженных породах

Породы	Ga, %	
	по Турекьяну и Ведеполю	по А. П. Виноградову
Ультраосновные	0,00015	0,0002
Основные	0,0017	0,0018
Средние	—	0,0020
Кислые	0,0017	0,0020
Щелочные	0,003	—

Таблица 248

Среднее содержание галлия в изверженных породах СССР

(по Л. А. Борисенок)

Породы	Колебание содержаний, %	Среднее содержание, %
Ультраосновные	0,0001—0,0005	0,0002
Основные . . .	0,0009—0,0020	0,0015
Средние . . .	0,0010—0,0023	0,0016
Кислые	0,0014—0,0030	0,0019
Щелочные . .	0,0018—0,0070	0,0040

Как видно из приведенных в таблицах данных, содержание галлия в ультраосновных породах ниже кларкового значения для земной коры. Основные, средние и кислые породы характеризуются кларковыми содержаниями, и только в щелочных породах отмечается некоторое накопление галлия в два и более раза по сравнению с кларком. Колебания содержаний галлия в породах одной группы незначительны и, за исключением щелочных пород, не превышают 0.001—0,0015%. На основании более трех тысяч имеющихся в нашем распоряжении анализов гранитов (Вершковская и др., 1960) можно сделать вывод, что содержание галлия в этих породах не зависит ни от их возраста, ни от района распространения. В частности, анализировавшиеся граниты из Центрального Казахстана (данные Е. В. Нигрей***, ИГЕМ) относятся к трем различным возрастам (силур, средний девон, нижний карбон), однако содержание галлия в этих породах примерно одинаково и в большинстве случаев колеблется в пределах 0,001—0,007%.

Шотландские интрузивные породы имеют каледонский или третичный возраст, но содержания галлия в них практически одинаковы и составляют 0,0015—0,0020%. Аналогичные выводы можно сделать, рассматривая содержания галлия в средних, основных и ультраосновных породах.

Более значительные колебания содержаний галлия, отмечаемые в щелочных породах, обусловлены, по-видимому, особенностями минералогического состава этих пород, в частности количеством присутствующих в них минералов-носителей (концентраторов) галлия — нефелина, гакманита и содалита.

Распределение галлия по минералам, слагающим перечисленные группы изверженных пород, имеет свои особенности (табл. 249).

В кислых, средних и нередко в основных породах главная масса (50—70%) галлия сосредоточена в полевых шпатах, которые являются основными породообразующими минералами этих пород. Содержание галлия в плагиоклазах колеблется от 0,0011 до 0,005%, чаще всего составляя 0,0020—0,0025%, а в калиевых полевых шпатах изменяется от 0,001 до 0,0021%. В этих породах обнаружены также и более высокие содержания галлия в роговых обманках (0,0010—0,0020%) и, главным образом, в биотитах (0,0015—0,01%). Однако ввиду незначительного содержания темноцветных минералов в породах этих типов они не имеют решающего значения в балансе галлия в породе.

Содержание галлия в темноцветных минералах ультраосновных и основных пород характеризуется гораздо более низкими цифрами — 0,002—0,0010%. Плагиоклазы в этих породах содержат примерно такие же количества галлия, как и в кислых и в средних породах. Более низкое содержание галлия в этих породах находится в тесной связи с пониженным содержанием плагиоклазов в них.

Несколько отлично распределение галлия в минералах щелочных пород, особенно нефелинсодержащих. В этих породах повышенные содержания галлия отмечаются в нефелине — 0,003—0,04, гакманите — 0,01—0,07 и содалите — 0,007%. В связи с этим наиболее высокой галлиеносностью обладают щелочные породы, содержащие значительные количества именно этих минералов: уртиты — 0,01—0,03, содалитовые и пойкилитовые нефелиновые сиениты — 0,025—0,030% и т. д. (Власов и др.***, 1959; Герасимовский и др.*, 1959). К. А. Власов, М. В. Кузьменко, Е. М. Еськова*** (1959), изучавшие распределение галлия в различных комплексах пород, слагающих Ловозерский щелочной массив, показали, что среднее содержание этого элемента закономерно возрастает от более раннего комплекса эвдиалитовых луявритов (0,004%) к дифференцированному комплексу (0,008%) и, наконец, к наиболее молодому комплексу пойкилитовых сиенитов (0,027%).

О поведении галлия в поздних дифференциатах магматической деятельности имеются разноречивые данные. По заключению Л. А. Борисенок и Б. И. Злобина** (1959), в жильных образованиях, связанных как с кислыми, так и с щелочными породами, происходит некоторое накопление галлия по сравнению с породами главной интрузивной фазы. Так, например, в гранитах Сусамырского батолита содержание галлия равно 0,0017, в связанных с ними жильных гранит-аплитах — 0,0022; в щелочных и нефелиновых сиенитах массива гор. Сандык — 0,0019; в жильных породах этого массива — 0,0030%.

Аналогичные данные получены Е. М. Еськовой* для щелочных пород Вишневых гор, где в миаскитах содержится 0,0018% галлия, а в миаскит-аплитах — 0,0030%.

Таблица 249

Содержание галлия в породообразующих минералах изверженных пород

Минерал	Породы: ультраосновные (I)	основные (II)	средние (III)	кислые (IV)	щелочные (V)	Исследователь[1]
Плагиоклаз	0,0011	0,0020—0,0045	0,0020—0,0035	0,0011—0,005	0,0054	Л. А. Борисенок$^{**}_{I—V}$ (1959); О. В. Вершковская и др.$^{*}_{IV}$ (1960); Sen a. oth.$^{**}_{II—IV}$ (1959); Нокколдс, Митчелл$^{**}_{IV}$ (1952); Howie$^{**}_{II—IV}$ (1955); данные Э. А. Северова, А. А. Беуса и А. А. Ситнина$^{*}_{IV}$, ИМГРЭ
Калиевый полевой шпат	—	—	0,001—0,0015	0,001—0,0025	0,0013—0,006	Л. А. Борисенок$^{**}_{III—IV}$ (1959); О. В. Вершковская и др.$^{*}_{IV}$ (1960); Sen a. oth.$^{**}_{III—IV}$ (1959); Нокколдс, Митчелл$^{**}_{IV}$ (1952); Howie$^{**}_{III—V}$(1955); данные Э. А. Северова, А. А. Беуса и А. А. Ситнина$^{*}_{IV}$, ИМГРЭ; В. И. Герасимовский и др.$^{**}_{V}$ (1959); Ishikawa a. oth.$^{**}_{IV}$ (1962)
Биотит	—	—	0,0015—0,0025	0,0025—0,013	0,003—0,0071	Л. А. Борисенок$^{**}_{IV, V}$ (1959); Нокколдс, Митчелл$^{*}_{IV}$ (1955); Sen a. oth.$^{**}_{III—IV}$(1959); В. И. Герасимовский и др.$^{**}_{V}$ (1959); данные А. А.Беуса и А. А. Ситнина$^{*}_{IV}$; Ichikawa$^{**}_{IV}$ (1962)
Мусковит	—	—	—	0,01	—	Л. А. Борисенок ** (1959)
Роговая обманка (амфиболы)	0,0004—0,0015	0,0002—0,0012	0,001—0,0016	0,0015—0,0020	0,0055	Л. А. Борисенок$^{**}_{I—V}$(1959); Sen a. oth.$^{**}_{II—IV}$(1959); Нокколдс, Митчелл$^{*}_{IV}$ (1959); данные Л. Ф. Борисенко$^{*}_{I}$, ИМГРЭ
Пироксены	0,0003—0,001	0,0002—0,001	0,0004—0,001	0,0005	0,0013—0,004	Л. А. Борисенок$^{**}_{I—III}$(1959);Sen a.oth. $^{**}_{II—IV}$(1959); В. И. Герасимовский и др.$^{**}_{V}$ (1959); данные Л. Ф. Борисенко$^{*}_{I,}$ ИМГРЭ
Нефелин	—	—	—	—	0,0035—0,04	Л. А. Борисенок ** (1959); В. И. Герасимовский и др.** (1959); данные И. П. Тихоненкова*, Е. И. Семенова*, О. В. Вершковской, ИМГРЭ; К. А. Власов и др.*** (1959)
Содалит	—	—	—	—	0,007	Л. А. Борисенок** (1959); О. В. Вершковская* и др.* (1960).
Оливин	0,0002—0,0004	—	—	—	—	Данные Л. Ф. Борисенко*, ИМГРЭ

* Римские цифры показывают, что данные относятся к соответствующему комплексу пород.

Таблица 250

Содержание галлия в акцессорных минералах изверженных пород

Минерал	Породы: ультраосновные (I)	основные (II)	средние (III)	кислые (IV)	Исследователь[1]
Магнетит	0,002—0,003	Не обн. — 0,006	0,001—0,012	0,001—0,012	Howie$^{**}_{I—IV}$ (1955); Sen a. oth.$^{**}_{II—IV}$ (1959); Cornwall, Rose$^{**}_{II}$ (1957); Wager, Mitchel$^{**}_{II}$ (1943); данные В. В. Ляховича$^{***}_{IV}$, С. Ф. Соболева$^{*}_{II—IV}$, ИМГРЭ
Шпинель	0,0045	0,02	—	—	Howie$^{**}_{I}$ (1955); Sen a. oth.$^{**}_{II}$ (1959); Howie$^{**}_{I—IV}$ (1955); Wager, Mitchell$^{**}_{II}$ (1943)
Ильменит	Не обн.	Не обн. — 0,0005	Не обн.	Не обн.	Howie$^{**}_{I, IV}$ (1955); Wilkinson$^{**}_{II}$ (1959); Нокколдс, Митчелл$^{**}_{III, IV}$ (1952)
Апатит	Не обн.	Не обн. — 0,0003	Не обн. — 0,0008	Не обн.	Данные С. Ф. Соболева***, ИМГРЭ
Сфен	—	—	0,001	0,001	Нокколдс, Митчелл** (1952)
Циркон	—	—	Не обн.	—	Wilkinson$^{**}_{II}$ (1959); данные Л. Ф. Борисенко*, ИМГРЭ
Титаномагнетит	0,003—0,004	0,0015—0,008	—	—	Данные С. Ф. Соболева***, ИМГРЭ
Хромит	Не обн.	Не обн.	—	—	

[1] Римские цифры показывают, что данные относятся к соответствующему комплексу пород.

В то же время Нокколдс и Митчелл ** (1952) установили, что в каледонских гранодиоритах массива Гарабал-Хилл-Глен-Файн (Западная Шотландия) и в связанных с ними аплитах содержания галлия одинаковы — 0,0015%.

Одинаковые содержания галлия в порфировидных биотитовых гранитах Южно-Варзобского массива и в связанных с ними аплитах (0,002%) были получены О. В. Вершковской *.

Сведения о содержании галлия в акцессорных минералах интрузивных пород крайне незначительны (табл. 250). Галлий практически не обнаружен в апатите, ильмените, сфене из кислых, средних и основных пород. Значительные колебания содержаний этого элемента установлены в магнетите — 0—0,012%; высокие содержания — 0,0045 и 0,02% Ga отмечены в двух образцах шпинели из ультраосновных пород.

В рудных минералах магматических месторождений ликвационного типа галлий практически отсутствует (по данным Н. Д. Синдеевой *** и О. Е. Юшко-Захаровой ***).

По немногочисленным данным, имеющимся в нашем распоряжении, в хромитовых, магнетитовых и других рудах магматического генезиса накопления галлия не происходит.

Распределение галлия в различных типах изверженных пород и их породообразующих минералах зависит от ряда факторов. Несомненно, что одним из главных факторов является концентрация галлия в исходном магматическом расплаве. По-видимому, этим в значительной степени и объясняются очень низкие содержания галлия в ультраосновных и повышенные его содержания в щелочных породах по сравнению с породами кислыми и средними.

Дополнительные факторы, влияющие на концентрацию галлия в изверженных породах, в значительной степени зависят от свойств самого элемента. Так, в процессе дифференциации магмы происходит обогащение расплава элементами, обладающими большими размерами атомов, следовательно, в рассмотренном ряду пород для более поздних дифференциатов создаются наиболее благоприятные условия концентрации галлия. Кроме того, неоднократно отмечалось (Rankama, Sahama, 1950; Борисенок, 1959 и др.), что изоморфизму галлия и алюминия способствует нахождение последнего в шестерной координации, чем и объясняются его более высокие содержания в темноцветных минералах кислых, средних и основных пород. В щелочных породах наиболее высокие концентрации галлия приурочены к минералам, в которых алюминий находится в тетраэдрической координации. В этом случае решающим фактором, влияющим на изоморфизм галлия и алюминия, по-видимому, является наличие щелочной среды, способствующей образованию комплексов $(GaO_4)^{5-}$ и их изоморфизму с $(AlO_4)^{5-}$.

Галлий в пегматитовом процессе

Присутствие галлия отмечается как в кислых, так и в щелочных пегматитах. Содержание этого элемента в пегматитах и в слагающих их минералах обычно незначительно.

В гранитных пегматитах, характеризующихся относительно слабым развитием процессов замещения, микроклин является одним из главных породообразующих минералов и в нем практически сосредоточен весь галлий. По данным К. А. Власова и Е. И. Кутуковой *** (1960), содержания галлия в микроклине пегматитов невысоки (0,001—0,005%) и равны или несколько превышают обычное содержание этого элемента в микроклине из гранитных пород.

В пегматитах, в которых широко развиты более поздние минералы замещающих комплексов и редкометальные минералы, отмечаются значительно более высокие содержания галлия.

Л. А. Борисенок** (1962) было изучено распределение галлия в слюдоносных пегматитах месторождения Тэдино (Карелия), в которых интенсивное развитие получил кварц-мусковитовый замещающий комплекс (табл. 251).

Таблица 251

Содержание галлия в пегматитах Тэдино и вмещающих их породах

Порода, минерал	Ga, %
Биотитовый гнейс	0,0014—0,0019
Двуслюдяной гнейс (на контакте с жилами)	0,0022
Биотит из гнейса	0,0045—0,0058
Пегматит в целом	0,0012
Плагиоклаз из пегматита	0,0012—0,0016
Микроклин » »	0,0003—0,0012
Мусковит* (крупные кристаллы) из пегматита	0,0041—0,01
Мусковит* из кварц-мусковитового замещающего комплекса	0,0056—0,01
Мусковит* из трещинных зон	0,0047—0,0124
Поздний мусковит	0,0031—0,0066

* Возможно, одной генерации.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что содержание галлия в пегматите в целом ниже содержания его как во вмещающих, так и в кислых изверженных породах, т. е. изученные пегматиты не показывают обогащения галлием. Вместе с тем содержание галлия в отдельных минералах, и в частности в мусковитах, значительно (до 0,01—0,0124%), причем микроклин поздней генерации содержит галлия меньше, чем ранней.

Несколько иные выводы можно сделать, рассматривая распределение галлия в редкометально-замещенных гранитных пегматитах Западного Саяна (Слепнев, 1962). Ю. С. Слепнев выделяет в этих пегматитах несколько минералогических комплексов, отличающихся по содержанию галлия (табл. 252).

Таблица 252

Содержание галлия в минералогических комплексах пегматитов Западного Саяна

Комплекс	Ga, %	Комплекс	Ga, %
Микроклиновый	0,0041	Кварц-мусковитовый	0,0056
Кварц-сподуменовый	0,0069	Альбитовый	0,0044
Кварц-турмалиновый	0,0069		

Основными минералами-носителями галлия в этих минералогических комплексах являются микроклин, сподумен, берилл, амблигонит, альбит и др. (табл. 253).

Таблица 253

Содержание галлия в минералах пегматитов Западного Саяна

Минерал	Ga, %	Минерал	Ga, %
Микроклин	0,0038	Амблигонит	0,0063
Сподумен	0,0062	Шерл	0,031
Берилл	0,0044	Рубеллит	0,026
Мусковит (крупнокристаллический)	0,026	Альбит	0,0063
		Клевеландит	0,0063
Мусковит (среднекристаллический)	0,020	Гольмквистит	0,0031

Содержание галлия в редкометальных пегматитах Саян в два — четыре раза выше (0,0041—0,0069%) по сравнению с обычным содержанием его в кислых породах (0,00015—0,0020%). При этом повышенное содержание галлия отмечено в кварц-сподуменовом и кварц-турмалиновом комплексах, где сконцентрированы наиболее галлиеносные минералы (турмалин, сподумен, мусковит). Самое высокое содержание этого элемента характерно для турмалина —0,026—0,031 и мусковита —0,020—0,026%, кристаллизующихся на поздних этапах пегматитового процесса.

К десилицированных гранитных пегматитах Изумрудных копей (Власов, Кутукова***, 1960) наиболее значительным содержанием галлия характеризуются александрит — 0,001—0,1, прохлорит — 0,001—0,01, флогопит — 0,001—0,01 и плагиоклаз № 18—38—0,001—0,1%.

Высокие содержания галлия отмечаются и в пегматитах, связанных с щелочными породами. Интересные данные по распределению галлия в щелочных пегматитах Вишневых гор получены Е. М. Еськовой, А. Г. Жабиным и Г. Н. Мухитдиновым* (ИМГРЭ). Ими установлено, что содержание галлия в интрузивных породах — миаскитах и биотитовых сиенитах составляет 0,0018%, тогда как в нефелин-полевошпатовых пегматитах в целом содержание этого элемента равно 0,0047—0,0093%. Из этих цифр видно, что в пегматитах происходит существенное накопление галлия по сравнению с материнскими породами. При этом в ходе пегматитового процесса концентрация галлия возрастает к его концу. Об этом свидетельствует увеличение его содержания от более высокотемпературных минералов главной стадии кристаллизации пегматитов к более низкотемпературным минералам стадий альбитизации и цеолитизации (табл. 254).

В силифицированных пегматитах этого же района галлий, помимо вышеуказанных минералов, в значительном количестве присутствует также в корунде (0,053%).

По данным К. А. Власова и др.* (1959), в щелочных пегматитах Ловозерского массива основными минералами-концентраторами галлия являются нефелин — 0,007—0,01, гакманит — 0,03, натролит — 0,013—0,03, уссингит — до 0,02, полилитионит — до 0,016%. Приведенные цифры указывают на значительное общее обогащение галлием пегматитового расплава; сравнение содержания этого элемента в одном и том же минерале из магматической породы и из пегматита всегда обнаруживает увеличение его концентрации в последнем случае. Так, например в нефелине и микроклине из щелочных пород Ловозерского массива содержится соответственно 0,004—0,007 и 0,004—0,006% галлия, тогда как в этих же минералах из щелочных пегматитов того же массива количество

Таблица 254

Содержание галлия в минералах щелочных пегматитов Вишневых гор

Стадия процесса	Минерал	Ga, %
Главная стадия кристаллизации	Микроклин	0,0020—0,0026
	Нефелин	0,007
	Биотит	0,0088
Альбитизация	Альбит (розовый, зернистый)	0,010
	» (белый, сахаровидный)	0,018
	Биотит	0,029
Цеолитизация	Натролит	0,029
	Содалит	0,036
	Канкринит	0,040
	Гидраргиллит	0,022
	Бемит	0,005—0,0086

галлия составляет 0,011—0,014 и 0,005—0,0088% (Герасимовский и др. *, 1959; Власов и др. ***, 1959 и др.).

Преимущественное накопление галлия, как видно по перечисленным минералам, происходит на последних стадиях формирования пегматитов, в частности в стадию замещения.

Указанные закономерности отмечаются почти для всех пегматитов как кислых, так и щелочных. Единственным известным нам исключением являются результаты исследования пегматитов месторождения Тэдино, приведенные выше. В этом случае имеются обратные закономерности, которые в настоящее время еще не находят своего объяснения.

Галлий в процессе альбитизации и грейзенизации

Поведение галлия в высокотемпературных постмагматических процессах изучено пока недостаточно, так что не все проявления этих процессов можно характеризовать с точки зрения распределения в них галлия. Больше всего сведений имеется о галлии в грейзенизированных и альбитизированных породах гранитного ряда.

Имеющиеся данные свидетельствуют о закономерном накоплении галлия в процессе альбитизации. В качестве примера можно привести материалы Э. А. Северова и О. В. Вершковской (1960) по альбитизированным гранитам некоторых массивов СССР (табл. 255).

В альбитизированных гранитах Северного Казахстана по сравнению с неизмененными породами происходит увеличение содержания галлия в 4,6 раза, в альбитизированных гранитах Эрзинского массива — в среднем в 3,7 раза и в гранитах Верхне-Эспинского массива — в 1,7 раза. Петрографические исследования этих же пород, подкрепленные данными химических анализов, показывают, что граниты Северного Казахстана альбитизированы в большей степени, что подтверждается наиболее высоким содержанием в них натрия (до 8, 11%) и более высоким значением отношения Na/K. Относительно наиболее низкие содержания натрия и значения отношения Na/K отмечены в альбитизированных гранитах Верхне-Эспинского массива.

В этом процессе, протекающем в условиях сильного пересыщения растворов щелочными элементами, проявляется теснейшая связь галлия

Таблица 255

Содержания галлия в неизмененных и альбитизированных гранитах

Массив, район	Порода	Ga, %
Северный Казахстан	Лейкократовый неизмененный гранит	0,0037
» »	Альбитизированный гранит	0,017
Эрзинский	Лейкократовый неизмененный гранит	0,0018
»	» » »	0,0039
»	Альбитизированный гранит	0,0124
»	» »	0,0059
»	» »	0,0137
»	» »	0,011
»	Биотитовый неизмененный гранит	0,003
Верхне-Эспинский	Альбитизированный гранит	0,005

с алюминием. В результате создается более благоприятная обстановка для изоморфизма галлия с алюминием в виде комплексного аниона, чем с алюминием или железом в виде катиона. Именно этим можно объяснить факт преимущественного накопления галлия в альбите, где его содержание составляет 0,01%, и незначительное количество галлия в рибеките (0,002%), являющемся главным темноцветным минералом в некоторых массивах альбитизированных гранитов.

Некоторое увеличение содержания галлия (по данным И. П. Тихоненкова ***, ИМГРЭ) отмечается и в альбитизированных разностях щелочных пород, а также в постмагматических альбититах Вишневых Гор (данные Е. М. Еськовой, А. Г. Жабина, Г. Н. Мухитдинова, ИМГРЭ).

Иное поведение галлия отмечается в процессе грейзенизации гранитоидов. По данным А. А. Беуса и А. А. Ситнина *, в кварцево-топазовом грейзене Шерловой горы содержание галлия уменьшается в десять раз по сравнению с гранитами, не подвергшимися грейзенизации (соответственно 0,0004 и 0,004%). В кварцево-слюдяном грейзене содержание галлия незначительно увеличивается (до 0,008%) или остается таким же, как в исходных гранитах. На основании этих данных А. А. Беусом (1960) сделан вывод о том, что процесс грейзенизации, характеризующийся значительной кислотностью растворов, не приводит к заметной концентрации галлия.

Галлий в гидротермальном процессе

Характерная особенность поведения галлия в гидротермальном процессе заключается в широком проявлении им как литофильных, так и халькофильных свойств. В качестве изоморфной примеси галлий наиболее широко и в максимальных количествах накапливается в сфалерите — 0,001—0,1, иногда встречается в халькопирите — до 0,007, пирите — до 0,005, пирротине — до 0,005%, а также повсеместно присутствует в алюмосиликатных минералах — 0,001—0,02%, сопровождающих сульфиды в процессе их выделения.

Не менее характерным является то обстоятельство, что в обстановке гидротермального процесса создаются условия, благоприятные для образования собственно галлиевого минерала — галлита. Для изучения геохимии галлия выяснение условий выделения галлита представляет большой интерес.

Как показывает исследование Тзумебских руд (Strunz u. s. w., 1958; Гинзбург и др., 1959), где был обнаружен галлит, его образование происходит, видимо, при средних температурах и средних или низких давлениях в резко восстановительной среде при наличии в растворе высоких концентраций меди и галлия, но низких — железа. Наличие в рудах сфалерита, с которым галлий способен образовывать неограниченные твердые растворы, в данном случае, в условиях высокой концентрации галлия в растворе, не помешало образованию галлита.

Штрунцем были сделаны интересные наблюдения, показавшие, что в сероводородной обстановке галлий отличается малой подвижностью, которая резко увеличивается, когда парциальное давление серы падает и повышается парциальное давление As_2S_3.

Изоморфизм галлия с цинком (сфалерит) и двухвалентным железом (пирит, халькопирит,) возможные формы которого рассматривались выше, обычно широко проявляется также в восстановительных условиях при высоком парциальном давлении серы. Возможно, что меньшие содержания галлия в пирите по сравнению с халькопиритом объясняются образованием пирита чаще всего в условиях несколько более высокого кислородного потенциала.

Как показала сравнительная характеристика галлиеносности различных гидротермальных месторождений, повышенные концентрации галлия создаются в определенных их типах (Вершковская, 1957).

Одними из наиболее высокотемпературных типов гидротермальных образований являются оловорудные месторождения, о галлиеносности которых пока имеется мало сведений.

Распределение галлия в минералах и породах Хрустального месторождения, относимого к касситеритово-сульфидной формации (по классификации Е. А. Радкевич), изучалось О. В. Вершковской *. Установлено, что содержания галлия в неизмененных породах района месторождения — песчаниках и алевролитах — и в этих же породах, но подвергшихся гидротермальному изменению, составляют соответственно 0,0015—0,003 и 0,0018—0,0028%, т. е. практически остаются постоянными.

Значительного накопления галлия в минералах касситеритово-сульфидных руд также не происходит (табл. 256). Среди минералов-носителей галлия наиболее высокие его содержания отмечаются в касситеритах и хлоритах, тогда как сфалериты, обычно обогащенные этим элементом, здесь галлий не концентрируют. При близко-одновременном отложении хлорита и сфалерита (которое здесь имеется) происходит предпочтительное обогащение галлием хлорита и резкое понижение содержания его в сфалерите.

Сходные результаты получены В. В. Ивановым для Депутатского месторождения, относимого к касситеритово-силикатной формации (по классификации Е. А. Радкевич). Здесь наиболее высокие содержания галлия характерны для минералов первых двух стадий минералообразования: кварцево-турмалиновой и кварц-турмалин-флюорит-касситеритовой. При этом содержание галлия в турмалине колеблется в пределах 0,01—0,021%, а в касситерите — 0,0025—0,0041.

В последующих трех сульфидных стадиях минералообразования — сульфидной, карбонатно-сульфидной и кварцево-карбонатно-сульфоантимонитовой — накопления галлия не происходит. Так, сфалериты этих стадий характеризуются одинаковыми и низкими его содержаниями (0,001%), в пирротине и пирите галлий не обнаружен, а в отдельных образцах халькопирита содержание этого элемента выше, чем в сфалерите, хотя также низкое (0,002%).

Таблица 256

Содержание галлия в минералах рудных тел Хрустального месторождения

Стадия процесса	Минерал	Ga, %
Кварцево-касситеритовая	Касситерит (колломорфный)	0,002
	Касситерит I (кристаллический)	0,002—0,0047
	Хлорит I	0,0031—0,0041
	Арсенопирит	Не обн. — 0,00025
Пирротиновая, или ранняя сульфидная	Пирротин	Не обн. — 0,00025
	Касситерит II	0,002
	Сфалерит I	0,00025—0,00064; 0,002 (1 обр.)
	Халькопирит	0,00025—0,0013
	Арсенопирит	Не обн.
Полиметаллическая, или поздняя сульфидная	Хлорит II	0,0031—0,0044
	Сфалерит II	0,00025—0,00045; 0,0017 (2 обр.)
	Галенит	Не обн.
	Пирит	Не обн.

Колчеданные и колчеданно-полиметаллические месторождения характеризуются повсеместным и довольно равномерным содержанием галлия в сфалерите (0,001—0,005%, Вершковская и др.*, 1960). Как правило, в других сульфидах этих месторождений галлий отсутствует. Однако в отдельных месторождениях этого типа сфалериты более галлиеносны. Так, по данным Ф. Л. Смирнова* (ИМГРЭ), сфалерит Урупского месторождения (Кавказ) содержит до 0,02% галлия. В этих рудах галлий обнаружен также в отдельных образцах пирита — меньше 0,001, халькопирита — до 0,0025 и борнита — до 0,005%.

Интересные данные получены А. А. Гармашом* (ИМГРЭ) при изучении им распределения галлия в минералах Золотушинского месторождения (табл. 257). Здесь в первую стадию минералообразования, характеризующуюся интенсивной хлоритизацией пород, галлий концентрируется в хлорите (0,0024—0,0047%). В последующие две стадии — колчеданную и медноколчеданную — незначительные количества галлия рассеиваются в пирите, сфалерите I и халькопирите. Четвертая, полиметаллическая стадия характеризуется отложением трех генераций сфалерита. Сфалерит II, образующийся в результате метасоматического замещения ранее хлоритизированных пород, всегда отличается высокими содержаниями галлия (0,006—0,04, в среднем 0,015%). Содержание галлия в сфалерите третьей генерации заметно падает (0,0013—0,008%), а в выделившемся одновременно с ним хлорите возрастает (0,0117%). Сфалерит четвертой генерации, ассоциирующий с баритом, галенитом и другими минералами, отличается высоким содержанием галлия, так же как и более поздний хлорит.

Таким образом, на Золотушинском месторождении основными минералами-носителями галлия являются сфалерит и хлорит, причем содержания в них галлия очень высоки. Вместе с тем отмечается явная зависимость степени концентрации галлия в этих двух минералах от того, насколько близко во времени происходит их выделение. В случае одновременного образования хлорита и сфалерита галлий оказывает первому явное предпочтение, в случае же раздельной кристаллизации названных минералов содержания галлия в них примерно равны, но максимальные содержания (до 0,04%) приурочены к сфалериту. Даже при

Таблица 257

Содержание галлия в минералах рудных тел Золотушинского месторождения

Стадия процесса	Минеральная ассоциация	Минерал	Ga, %
Дорудная	—	Хлорит	0,0024—0,0047
Колчеданная	—	Пирит	0,0006—0,0007
Медноколчеданная	—	Халькопирит	0,0002—0,0003
		Сфалерит I	0,006—0,007
Полиметаллическая	Сфалерит-халькопиритовая	Пирит	0,0002
		Халькопирит	0,002
		Сфалерит II	0,006—0,04
	Галенит-сфалерит-пиритовая	Пирит	0,0001
		Халькопирит	0,0006—0,007
		Сфалерит III	0,0013—0,008
		Галенит	0,0006—0,0009
		Блеклая руда	Не обн.
		Хлорит	0,0088—0,012
	Барит-галенит-сульфосольная	Сфалерит IV	0,012—0,025
		Халькопирит	0,0005
	Хлорит-халькопирит-пиритовая	Хлорит	0,010—0,015
Послерудная	—	Сфалерит V	0,001—0,012
		Халькопирит	0,0005

явном переотложении сфалерита остаточными углекислыми растворами и образовании послерудных кварцево-карбонатных прожилков со сфалеритом, халькопиритом и др. (но без хлорита) содержание галлия в сфалерите остается на прежнем высоком уровне (до 0,012%).

Необходимо отметить, что о генезисе колчеданных месторождений высказываются различные представления. В основном обсуждаются две гипотезы, одна из которых относит колчеданные залежи к гидротермальным метасоматическим образованиям, созданным после метаморфизма вулканогенных вмещающих пород, а другая предполагает эксгаляционно-осадочное происхождение месторождений и их тесную связь с рудовмещающими вулканогенными формациями. В частности, дискутируется вопрос о генезисе Урупского месторождения (Смирнов, Гончарова, 1960). Однако ни та ни другая точка зрения, судя по имеющемуся в настоящее время материалу, не может объяснить повышенные содержания галлия в некоторых колчеданных месторождениях.

Полиметаллические месторождения с минералами олова характеризуются постоянным и довольно равномерным содержанием незначительных количеств галлия в сфалеритах (0,001—0,005%, Вершковская * и др. 1960). По данным К. Ф. Кузнецова и др.*** (1959), на месторождениях этого типа в Восточном Забайкалье в том случае, когда рудные

тела залегают в карбонатных породах, почти весь галлий концентрируется в сфалерите (до 0,01%), и частично уходит в алюмосиликаты (хлорит, турмалин, аксинит, актинолит и др. 0,001—0,005 до 0,01%), когда рудные тела расположены в силикатных и карбонатно-глинистых породах. Эти же авторы отмечают, что галлий преимущественно накапливается в более ранних, железистых разновидностях сфалерита.

Наиболее низкотемпературные гидротермальные месторождения — кварцево-флюоритовые с сульфидами — характеризуются самыми высокими содержаниями галлия в сфалерите. В месторождениях этого типа (Наугарзан, Такоб, Средняя Азия) галлиеносным является только сфалерит, где содержания галлия колеблются от 0,001 до 0,09%, составляя в среднем 0,0227 (Наугарзан) и 0,0174% (Такоб) (данные О. В. Вершковской и В. С. Красновой *). При наличии нескольких генераций этого минерала в рудном теле (Такоб) отмечается незначительное уменьшение содержания галлия в более поздних генерациях сфалерита (последовательно 0,02; 0,0188; 0,0161 и 0,0157%). Характер вмещающих пород не оказывает влияния на содержание галлия в сфалеритах из месторождений этого типа. Сфалерит рудных тел, залегающих как в гранитоидах (Средняя Азия), так и в известняках, песчаниках и сланцах (США, Англия), характеризуется одинаково высокой галлиеносностью.

Таким образом, основным минералом-носителем галлия в гидротермальных сульфидных месторождениях является сфалерит. Сравнение галлиеносности сфалеритов из месторождений различных типов показывает, что большое значение для концентрации галлия имеет температура минералообразования: максимальные концентрации этого элемента отмечены в сфалеритах более низкотемпературных месторождений и наиболее низкие — в высокотемпературных. Не менее важное значение имеет относительное время образования в процессе рудоотложения сфалерита и аллюмосиликатов, чаще всего представленных в гидротермальных месторождениях хлоритом. Значительная концентрация галлия в сфалерите образуется только в том случае, когда его выделение не сопровождается отложением хлорита, в противном случае галлий преимущественно накапливается в последнем.

Среди всех выделенных типов галлиеносных гидротермальных месторождений алунитовые изучены наиболее слабо. По данным спектральных анализов (Эфендиев, Нейман-Заде ***, 1947; Вершковская и др. ***, 1960), галлий в алунитовых рудах присутствует в количестве 0,001—0,005%.

Детальное изучение галлиеносности Загликского месторождения позволило установить (данные О. В. Вершковской *), что содержание галлия в вулканогенно-осадочных породах алунитизированных и не подвергшихся алунитизации практически одинаково и в среднем равно соответственно 0,0025 и 0,002%. Изучение распределения галлия в алунитизированной породе показало, что основное количество его (90—91%) сосредоточено в самом алуните, тогда как в породе находится только 9—10% галлия от его общего количества в образце. Таким образом, основным носителем галлия на этом месторождении является алунит, среднее содержание в котором составляет 0,0017% Ga при колебании содержаний от 0,0003 до 0,0056%. При этом какой-либо зависимости между содержанием галлия в алуните и положением минерала в геологическом разрезе, его цветом, соотношением в нем щелочей (K/Na) не отмечается.

Галлий в процессах гипергенеза

Пути миграции галлия в гипергенных процессах изучены еще очень слабо, однако фактического материала достаточно, чтобы говорить о почти полном отсутствии связи с цинком и о преимущественной связи галлия с алюминием и железом, что обусловливает повсеместное содержание незначительных количеств галлия в глинах — 0,001—0,007, песчаниках — 0,0003—0,002, морских железорудных, марганцевых осадках и глауконитовых породах — до 0,00037, в почвах — 0,003—0,004, океанических илах — 0,0009—0,0034% и т. д. (Goldschmidt, 1954; Виноградов **, 1957; Страхов и др. **, 1959; Goldberg, Arrhenius **, 1958; Burton ** a. oth., 1959).

Основанием подобной связи служит сходство ионных потенциалов этих элементов, определяющее возможность их совместного переноса и осаждения в условиях поверхностной зоны земной коры. Относительно высокая активная поляризация ионов галлия (примерно равная активной поляризации иона алюминия, по А. Е. Ферсману) указывает на возможность адсорбции его в ходе экзогенных процессов.

Несколько более высокие и равномерные содержания галлия отмечены в бокситах всех месторождений вне зависимости от их возраста и структурных особенностей пород (0,002—0,01% — Вершковская * и др., 1960; 0,006—0,009% — Gordon, Murata **, 1952 и др.).

Имеющиеся немногочисленные данные о распределении галлия в минералах зоны окисления сульфидных месторождений показывают, что галлий отсутствует во всех сульфатах. В минералах цинка — смитсоните, каламине и соконите — его содержание колеблется от 0,0002 до 0,001%, в то время как в свинцовых охрах — биндгеймите, бедантите — оно повышается до 0,0002—0,005%, а в охрах марганца и железа — до 0,001—0,01% (данные М. Ф. Куликовой *, Восточное Забайкалье).

Отмечается также некоторое накопление галлия в углях, которое в этом случае, видимо, должно быть отнесено за счет сорбции этого элемента (в золе углей часто обнаруживается 0,01—0,05% галлия, Вершковская ** и др., 1960). В других углеродистых породах — черных сланцах (0,007%), в золах асфальтов и нефтей (0,0003—0,003%) содержания галлия невысоки (Краускопф **, 1959). Хаберландтом было высказано предположение, что в углеродистых образованиях галлий может находиться в виде органического соединения — галлиевого порфирина.

В минералах эвапоритов галлий не концентрируется, его содержания в галите, карналлите и др. составляют 0,000002—0,000009% (Burton ** a. oth., 1959), в боратах — меньше 0,00005% (данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ).

Содержание галлия в морской и океанической воде составляет соответственно 0,5 *мг/т* и 0,03 *мг/кг* (Виноградов, 1944; Burton ** a oth., 1959).

* *
*

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Галлий является типичным рассеянным элементом, широкое распространение которого в минералах обусловлено изоморфизмом его с другими элементами, в первую очередь с алюминием, цинком и железом.

Таблица 258

Основные генетические типы галлиеносных месторождений СССР

Процесс минералообразования	Рудная формация	Основные минералы-носители галлия
Магматический	Апатит-нефелиновые месторождения и нефелинсодержащие минералы	Нефелин
Пегматитовый	Редкометально-замещенные гранитные пегматиты	Сподумен, лепидолит, мусковит, полевые шпаты, турмалин
	Щелочные пегматиты	Натролит, гакманит, содалит, канкринит, нефелин
Гидротермальный	Касситеритовая	Касситерит, хлорит
	Колчеданно-полиметаллическая	Сфалерит, хлориты
	Полиметаллическая с минералами олова	» »
	Кварцево-флюоритовая с сульфидами	»
	Алунитовая	Алунит
Осадочный	Бокситы	Бокситы

2. Отмечается повсеместное распространение галлия во всех без исключения типах горных пород, причем содержание его закономерно уменьшается с повышением основности пород.

3. Присутствие галлия отмечается в любом из природных процессов, в каждом из которых галлий накапливается в определенных минералах.

4. Изучение минералов-концентраторов галлия и распределения его в горных породах позволяет выделить основные генетические типы галлиеносных месторождений СССР (табл. 258).

ИНДИЙ

Индий был открыт в 1863 г. Рейхом и Рихтером в г. Фрейберге спектроскопическим методом при поисках таллия в образцах сфалерита. Вместо зеленой была обнаружена неизвестная ранее индигово-синяя линия, по цвету которой новый элемент и был назван индием (indigo — синяя краска — исп.).

Первые сведения по распространению этого элемента в земной коре содержатся в работах В. И. Вернадского (1911), а несколько более подробная характеристика его геохимии — в рукописи Н. М. Прокопенко, Н. И. Влодавца, С. А. Боровика, Н. В. Лизунова (1953) и в работе Шоу (Shaw, 1952).

В периодической системе элементов индий находится в третьей группе вместе с таллием и галлием, а по периоду — между кадмием и оловом. Порядковый номер его 49, атомный вес 114,76.

Количество протонов в атоме индия, определяющее его положительный заряд и место в периодической системе химических элементов, равно 49, а число нейтронов —64 и 66. В соответствии с этим индий имеет два стабильных изотопа, отвечающих массовым числам 113 и 115. Распространенность изотопов индия соответственно равна: In^{113} около 4,2%, а In^{115}—95,8% (Green, 1953). Последний изотоп наиболее устойчив и имеет период полураспада 6×10^{14} лет. Известно одиннадцать радиоактивных изотопов индия с периодом полураспада от 13 сек. до 3 час. (Сиборг и др., 1956).

По строению ядра атом индия наиболее близок к атому олова. В частности, In^{113} и In^{115} имеют одинаковые массы с Sn^{113} и Sn^{115}, образуя изобары In^{113}—Sn^{113} In^{115}—Sn^{115}.

Строение атома индия: $(1s)^2$ $(2s)^2$ $(2p)^6$ $(3s)^2$ $(3p)^6$ $(3d)^{10}$ $(4s)^2$ $(4p)^6$ $(4d)^{10}$ $(5s)^2$ $(5p)^1$, что соответствует расположению электронов, показанному в табл. 259. Из нее видно, что во внешнем слое O индий несет три электрона (так же, как Ga в слое N и Tl в слое P).

Металлический индий серебристо-белый мягкий, плотность его 7,31 (при 20° C), температура плавления 155°, температура кипения 1450°.

Для индия наиболее вероятно одно- и трехвалентное состояние. Вместе с тем В. И. Вернадский (1910), используя данные аналитической химии, допускал наличие в природе In^{2+}, причем считал, что для геохимии индия двухвалентное состояние особенно важно. Г. Б. Бокий и Т. С. Ходашова (1959) на основании изучения кристаллохимических особенностей индия подвергли эти воззрения справедливой критике. Поскольку вопрос о валентности индия имеет очень важное значение для выяснения его геохимии, остановимся на нем несколько более подробно. В табл. 260 приведены величины потенциалов ионизации индия и некоторых сходных с ним элементов.

Таблица 259

Распределение электронов в атоме индия и близких к нему элементов

Слой	Подгруппа	In (49)	Ga (31)	Tl (81)	Fe (26)	Cu (29)	Zn (30)	Cd (48)	Sn (50)	Pb (82)
K	1s	2	2	2	2	2	2	2	2	2
L	2s	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	2p	6	6	6	6	6	6	6	6	6
M	3s	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	3p	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	3d	10	10	10	10	10	10	10	10	10
N	4s	2	2	2	2	1	2	2	2	2
	4p	6	1	6	—	—	—	6	6	6
	4d	10	—	10	—	—	—	10	10	10
	4f	—	—	14	—	—	—	—	—	14
O	5s	2	—	2	—	—	—	2	2	2
	5p	1	—	6	—	—	—	—	2	6
	5d	—	—	10	—	—	—	—	—	10
	5f	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P	6s	—	—	2	—	—	—	—	—	2
	6p	—	—	1	—	—	—	—	—	2
	6d	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. В скобках даны порядковые номера элементов.

Таблица 260

Потенциалы последовательной ионизации I—IV электронов индия и близких к нему элементов (*эв*)

(Кэй и Лэби, 1949)

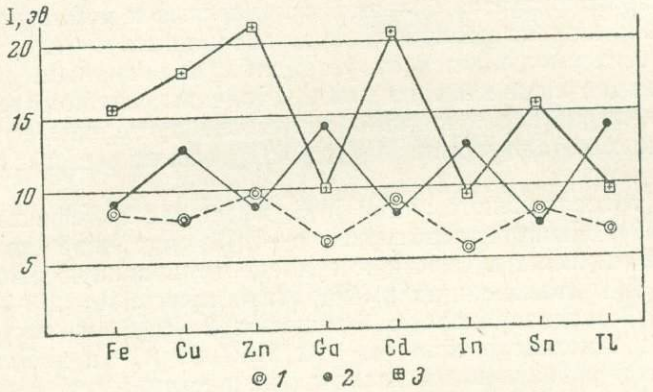
Элемент	Порядковый номер	Электроны				Элемент	Порядковый номер	Электроны			
		I	II	III	IV			I	II	III	IV
In	49	5,76	18,76	27,85	57,8	Cu	29	7,67	20,33	39,93	58,9
Ga	31	5,97	20,39	30,66	64,0	Zn	30	9,37	18,04	40,00	61,6
Tl	81	6,08	20,29	29,63	48,50	Cd	48	8,94	16,80	39,00	55,0
Fe	26	7,83	15,9	31,69	55,9	Sn	50	7,54	14,56	30,45	40,72

Если исходить из сравнения потенциалов ионизации элементов подгруппы галлия (Ga, In, Tl) и учесть, что тенденция к проявлению максимальной валентности у элементов этой подгруппы увеличивается с уменьшением атомного номера (от Tl к Ga), то можно заключить, что индий в природных процессах должен стремиться к проявлению высшей валентности +3.

На фиг. 42, где нанесены первые потенциалы ионизации и разности второго — первого и третьего — второго потенциалов, видно, что у индия, галлия и таллия линия, соединяющая точки, соответствующие разности $I_3—I_2$, идет ниже, чем прямая $I_2—I_1$. Из этого вытекает, что если от атома индия будет оторван второй электрон, третий должен быть оторван обязательно, так как значение $I_2—I_1$ больше, чем $I_3—I_2$. Следовательно, наиболее устойчивой степенью окисления индия в природе является трехвалентный индий. Это положение находит количественное подтверждение из рассмотрения нормальных ионных потенциалов. $(E_0) : E_0 = In^{3+}/In^{1+} = -0{,}33$ *в* (Kangro, Weingärtner, 1954) весьма низко

и In^{1+} должен переходить в In^{3+} даже в сильно восстановительной обстановке, особенно при pH>7.

Из характера расположения электронов в атоме индия (см. табл. 259) вытекает, что индий, если исходить из представлений Гольдшмидта и В. В. Щербины, должен быть отнесен к халькофильным элементам (18 электронов в предпоследнем слое). Последнее особенно подчеркивалось Н. М. Прокопенко и разделяется другими исследователями геохимии этого элемента. Томпсон и др. (Thompson a. oth., 1954) показали, что теплоты образования (ΔF) измеряются для InS и In_2S_3 величинами



Фиг. 42. Разности потенциалов ионизации индия и некоторых близких к нему элементов:

1 — первый потенциал ионизации; *2* — разность второго и первого потенциалов ионизации I_2-I_1; *3* — разность третьего и второго потенциалов ионизации I_3-I_2

39,3 и 101 *ккал/моль* соответственно, тогда как теплота образования In_2O_3 равна 111,3 *ккал/моль*. На халькофильные тенденции индия указывают также его довольно четко выраженные «связеобразующие» свойства, что должно вести к образованию наиболее ковалентных соединений, в частности сульфидов и теллуридов (Лебедев, 1957). Кроме того, индий, как и все наиболее типичные халькофильные элементы, диамагнитен. По данным З. В. Звонковой, диамагнитность InS свидетельствует об отсутствии в его составе In^{2+}.

Ионный потенциал индия ($\frac{W}{R\bar{1}}$) равен 3,3. Он наиболее близок к Fe^{2+} и Fe^{3+} и лежит между ними. Отсюда следует, что индий, хотя он и проявляет слабо выраженные амфотерные свойства, является несколько более основным элементом, чем Fe^{3+}, и менее основным, чем Fe^{2+}.

Исходя из этого, можно ожидать, что pH осаждения гидроокиси индия лежит между значениями pH, характерными для Fe^{2+} и Fe^{3+}, т. е. между 3 и 7. Действительно, как показали исследования Б. Н. Иванова-Эмина, Э. А. Остроумова, Д. М. Чижикова и др., pH осаждения индия из растворов его сульфата составляет 3,4—4,4. Интересно, что, по данным Б. В. Громова (1948), pH осаждения $In(OH)_3$ зависит от концентрации индия в растворе, а именно, чем она меньше, тем выше pH осаждения гидроокиси. Опыты проводились им в интервале концентраций 6,2—0,06 *г/л* In, при этом pH увеличивалось примерно на одну единицу. Таким образом, можно предположить, что в гораздо менее

концентрированных природных растворах pH осаждения $In(OH)_3$ будет еще выше [1]. Важно также, что, по данным С. В. Блешинского и В. Ф. Абрамовой (1958), гидролиз солей In^{3+} вообще слабо выражен, в меньшей степени, чем, например, у галлия.

В аналитической практике известно очень большое число различных химических соединений индия. Из них для его геохимии могут представить наибольший интерес некоторые комплексные соединения In^{3+}, в форме которых, по аналогии с другими металлами, можно предположить перенос его, а также сульфиды индия, некоторые сульфоиндаты и др., которые важны для выяснения особенностей изоморфизма этого элемента.

Индий характеризуется большой склонностью к комплексообразованию. Особенно широко распространены галлоидные комплексы, причем стабильность их уменьшается от фторидных к иодидным. Важно, что комплексы индия лишь немного менее устойчивы, чем комплексы цинка, и что в водных растворах индий образует слабоустойчивые гидроксоиндаты щелочных металлов типа $Me_3[In(OH)_6]$, весьма сходные с таковыми олова.

Сульфид трехвалентного индия In_2S_3 имеет две модификации (Hahn, Klingler, 1949). Низкотемпературная α—In_2S_3 устойчива до $t \approx 330°$ С, гигроскопична и имеет кубическую гранецентрированную решетку ($a_0 = 5{,}35 + 0{,}01$ Å). Атомы индия имеют статистически на 2/3 октаэдрическую и на 1/3 тетраэдрическую S-решетку. β—In_2S_3 не гигроскопична, с решеткой шпинелевого типа ($\alpha_0 = 10{,}72 \pm 0{,}008$ Å) [2] и довольно устойчива: в воде и разбавленных кислотах не растворяется. β — In_2S_3 растворима в сильных минеральных кислотах и, что особенно важно, при избытке сульфидов щелочных металлов и сернистого аммония.

Интересно, что, по данным В. С. Блешинского и В. Ф. Абрамовой (1958), в отличие от других катионов третьей группы In^{3+}, а также Zn^{2+} осаждаются сероводором в виде In_2S_3 и ZnS из слабокислых растворов, а в присутствии SnS, Bi_2S_3, As_2S_3, CuS, Ag_2S и др.— из более кислых.

Сульфид индия, подобно его окиси, дает соединения со многими сульфидами других металлов (тиошпинели) — $CaIn_2S_4$, $CdIn_2S_4$, $FeIn_2S_4$ и т. д. Он образует также многочисленные сульфоиндаты типа $MeS_2 \cdot In_2S_3$, в том числе с Cu^{1+}, Ag, Na. Характерной их особенностью является бо́льшая химическая устойчивость по сравнению с исходными бинарными соединениями. Примечательно, что многие сульфоиндаты, а также аналогичные им соединения с Se и Te близки кристаллохимически или тождественны халькопириту: сульфоиндат меди ($CuInS_2$) имеет тип структуры $CuFeS_2$ ($a_0 = 5{,}51$; $c_0 = 11{,}0$, Hahn, Klinger, 1949); такой же структурный тип у $CuInSe_2$ и $CuInTe_2$ ($a_0 = 5{,}77$ и $6{,}16$; $c_0 = 11{,}5$ и $12{,}3$ соответственно), а также у $AgInS_2$ ($a_0 = 5{,}81$; $c_0 = 11{,}1$). Появление этого структурного типа объясняется склонностью индия к образованию тетраэдрических связей с неметаллами (Бокий, Ходашова, 1959).

Из других химических соединений индия, близких в структурном отношении к его минералам-концентраторам и способствующим его широкому изоморфному рассеянию в них, отметим соединения типа AX (где X = S, As, Sb, Te, Se), часто имеющие структуры типа ZnS. Так, например, гранецентрированную кубическую решетку типа цинковой об-

[1] Можно ожидать, что pH осаждения гидроокиси индия будет близка к таковой для Ga. Произведение растворимости $In(OH)_3 = 10^{-33{,}9}$, $Ga(OH)_3 = 10^{-33{,}8}$ (Moeller, 1941).

[2] Более подробная кристаллохимическая характеристика соединений индия приведена в работе Г. Б. Бокия и Т. С. Ходашовой (1959).

манки имеют InSb (a_0=6,47 Å — Блешинский, Абрамова, 1958), InAs (a_0=6,03 Å). В структурном типе сфалерита кристаллизуется и теллурид индия (Бокий, Ходашова, 1959).

Окись индия In_2O_3, как указывает В. С. Блешинский, имеет решетку типа Mn_2O_3. При изучении равновесия в системе $In_2O_3 — H_2O$ (Roy, Shafer, 1954) установлено, что In_2O_3 является устойчивой только при $t>450°$, при более низких температурах устойчивы InOOH (400—250° С) и $In(OH)_3$ (при $t<250°$ С). Таким образом, In_2O_3, вероятно, не имеет значения для геохимии индия, а условия осаждения $In(OH)_3$ были рассмотрены нами выше.

Для выяснения геохимии индия в природных процессах особенно важно установить черты его сходства и отличия с широко распространенными элементами (табл. 261). Наиболее полно этот вопрос был рассмотрен

Таблица 261

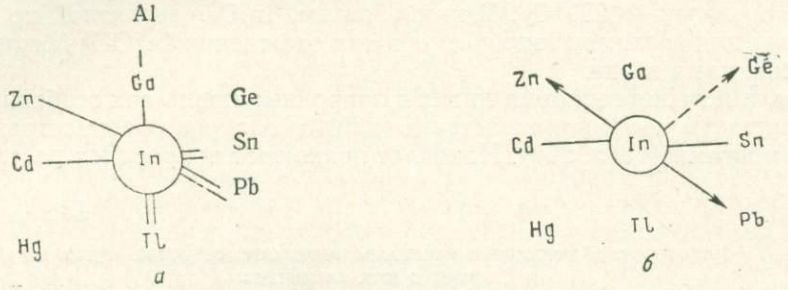
Некоторые физические и кристаллохимические свойства индия и близких с ним элементов

	In	Zn	Ga	Ge	Sn	Tl	Pb
Порядковый номер	49	30	31	32	50	81	82
Атомный вес . .	114,76	65,38	69,72	72,60	118,70	204,39	207,22
Плотность	7,30	7,20	5,91	5,35	7,28—5,76 (серое) (белое)	11,85	11,34
Атомный объем	15,71	9,08	11,8	13,57	16,3—20,6	17,25	18,27
Радиусы по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию, Å:							
атомный . .	1,57	1,37	1,38	1,39	1,58	1,71	1,74
ионный . . .	0,99(III)*	0,80(II)	0,62(III)	0,44(IV)	0,67 (IV) 1,02 (II)	1,05 (III) 1,49 (I)	0,76 (IV)
Температура плавления, К° . . .	428	692	303	1231	505	575	600
Термическая стойкость	27	75	26	91	31	33	33
Температура кипения, К°	2370	1183	2573	—	2635	1730	2020
Удельная электропроводность**10^{-4}	11,95	17,4	1,9	—	7,66	5,7	5,1
Координационные числа**	4—6	4—6	4—6	4—6	6	6—8	6
Электроотрицательность, ** *ккал/г·атом*	215	208	235	265	235	140	245
Потенциал ионизации **, *эв* . . .	27,91	17,89	30,58	45,50	40,57—14,52	29,7—6,106	43,93

* В скобках римскими цифрами показана валентность элементов.
** Даны по Грину (1959).

Н. И. Влодавцем (Прокопенко и др., 1953). Им был сделан вывод о несомненном преобладании сходных свойств у индия с Sn, Tl и Pb, несколько меньшем его сходстве с Al, Zn, Cd и Ga и наименьшем с Ge и Hg, что было выражено в виде схемы (фиг. 43, *а*). Довольно близкая «геохимическая звезда» индия была дана А. Е. Ферсманом в результате сопоставления им в основном кристаллохимических свойств. Причем им особенно подчеркивалось сходство индия с Zn и Pb (фиг. 43, *б*).

Выше указывалось, что по строению ядра и электронных оболочек в ионизированном состоянии индий наиболее близок к олову и несколько менее к кадмию, а по расположению и энергетике электронных уровней и электронов в них — к Tl, Ga, Cd и Sn. Уже из одного этого можно сделать вывод, что индий (In^{3+}) в природных процессах должен проявлять наибольшее геохимическое сходство с оловом (особенно Sn^{4+}) и несколько меньше с кадмием (Cd^{2+}).



Фиг. 43. «Геохимическая звезда» индия:
а — по Н. И. Влодавцу; *б* — по А. Е. Ферсману

Являясь халькофильным, индий в природе наиболее часто встречается в различных парагенезисах с халькофильными же элементами. Мерой величины халькофильности элементов В. И. Лебедев предлагает принять изменение размеров при переходе элементов из атомного состояния в ионное с учетом потенциалов ионизации. Исходя из $(R^A - Ri) \times I_1$, все указанные выше сходные с индием элементы, а также Fe и Cu можно поставить в ряд:

Элемент	Ge^{4+}	Sn^{4+}	Zn^{2+}	In^{3+}	Cd^{2+}	Tl^{3+}	Ga^{3+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{+}	Tl^{+}
$K-(R_A-R_i)I_1$	7,3	6,8	5,1	4,0	3,9	3,9	3,6	3,2	3,1	2,3	1,3

Разность в величине K у индия наименьшая с Cd^{2+}, Tl^{3+}, Ga^{3+} и Fe^{2+}, затем идут Pb^{2+} и Zn^{2+}. Остальные элементы отличаются более значительно. Таким образом, среди элементов, формально сходных с индием, можно выделить наиболее близкие к нему по характеру связеобразующих свойств — степени халькофильности. Среди них на одном из первых мест оказываются Fe^{2+} и Zn^{2+}. При этом необходимо учитывать, что индий аналогично цинку (но не железу) обладает четко выраженной тенденцией к образованию четверной координации с серой, что и обусловливает гораздо более тонкие детали геохимического сходства в процессах минералообразования индия с цинком по сравнению с железом (Иванов, Розбианская, 1961).

Воспользовавшись данными Грина (Green, 1953), сходные с индием элементы по величине электроотрицательности можно расположить в ряд:

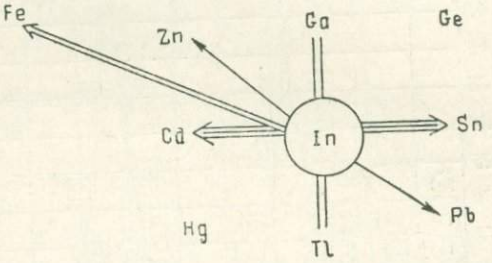
Элемент	Cu^{2+}	Sn^{4+}	Fe^{3+}	Hg^{1+}	Cu^{1+}	Ge^{2+}	Sn^{2+}	Fe^{2+}	In^{3+}	Pb^{2+}	Ga^{3+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}
Электроотрицательность	2,0	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7	1,65	1,65	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5

Нетрудно увидеть, что наиболее близкими к индию являются Pb^{2+}, Ga^{3+}, Fe^{2+} и Sn^{2+}. Если принять, что характеристикой основности (кислотности) элементов в первом приближении является величина электроотрицательности (Коржинский, 1956), то приведенный ряд прибли-

зительно отражает химическую активность элементов при различных условиях pH процесса минералообразования. Другими словами, наиболее близкие к индию по величине электроотрицательности элементы Sn^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, Ga^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} при прочих равных условиях должны наиболее тесно ассоциировать с ними в процессах минералообразования.

В. А. Жариков (1960) приводит следующий ряд возрастания кислотности: K — Na — Mg — Li — Ca — Al — $\boxed{Fe^{2+} — Zn^{2+} — Fe^{3+}}$ — Cu^{1+} — Pb — B — — W — Mo — Sn — Si — Cl — O — **F.**

В этом ряду каждый последующий элемент способен замещать предыдущий при возрастании кислотности минералообразующих растворов и, наоборот, при увеличении их щелочности. Выше было показано, что по величине ионного потенциала индий является элементом, промежуточным между Fe^{2+} и Fe^{3+}. Таким образом, в приведенном выше ряду индий должен стоять рядом с цинком. Иными словами, наиболее благоприятными для образования концентраций индия в природных условиях являются значения кислотности-щелочности растворов, характеризующиеся массовым выпадением соединений Fe^{2+}, Zn^{2+} при наличии Fe^{3+} и Cu^{1+}. Именно в таких условиях образуются пирротин-сфалерит-халькопиритовые минеральные ассоциации касситерито-силикато-сульфидных месторождений, отличающиеся наиболее высокими концентрациями индия (Иванов, Волгин, 1958).



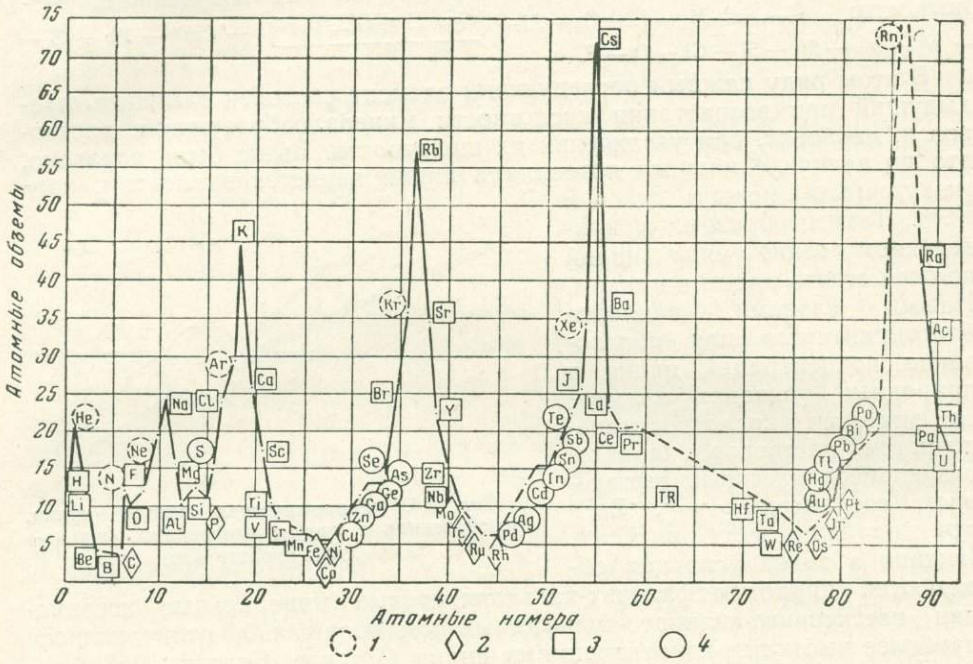
Фиг. 44. «Геохимическая звезда индия, построенная с учетом главнейших физико-химических свойств элементов

По кристаллохимическим свойствам наибольшие черты сходства индий проявляет с цинком и медью, затем следуют галлий и кадмий, тогда как с железом, таллием, свинцом и оловом (IV) имеются более существенные различия. Так, например, координационное число цинка и серы всегда 4, меди и серы часто 4, а железа и свинца по отношению к сере — 6. Координационное число индия в сульфидных соединениях обычно равно 4, а в соединениях с кислородом — 6 (Бокий, Ходашова, 1959), так же как олова и кислорода. В связи с этим в процессе сульфидного минералообразования индий должен наиболее четко сочетаться с цинком и несколько менее с медью, тогда как в окисном — с оловом, а также с железом.

Учитывая все сказанное выше, можно сделать вывод, что по важнейшим для геохимии свойствам индий ближе всего стоит к олову (II), кадмию, затем к железу, галлию, таллию и несколько менее к цинку, меди и свинцу. Таким образом, «геохимическая звезда» индия приобретает существенно иной вид (фиг. 44).

Прежде чем перейти к рассмотрению распространения индия в природе, необходимо остановиться еще на одном вопросе геохимии индия. Известно, что Гольдшмидт рассматривал распределение элементов по геосферам земли, основываясь на величинах атомных объемов, и подразделял все химические элементы на сидерофильные, халькофильные, литофильные и атмофильные. А. Е. Ферсман (1955) писал, что кривая атомных объемов намечает собою совершенно определенные типы элементов в их геохимической истории и определяет пути их миграции.

Индий (49) имеет атомный объем 15,71 и расположен, как и олово, на восходящей ветви кривой, что, по общепринятому мнению, характеризует его как халькофильный элемент. Однако из кривой атомных объемов вытекает, что величина атомного объема сама по себе еще не определяет принадлежность химического элемента к той или другой группе. Интервалу значений атомных объемов от 3,4 (C) до 14,6 (P)



Фиг. 45. Кривая атомных объемов элементов:

1 — атмофильные элементы; *2* — сидерофильные; *3* — литофильные; *4* — халькофильные

соответствуют сидерофильные, халькофильные и литофильные элементы (фиг. 45). Отнесение элемента в ту или иную группу производится по характеру кривой и положению на ней элементов. Так, к нижним частям кривой, расположенным ниже значения величины атомного объема 10, особенно ее перегибам, приурочены сидерофильные элементы, к восходящим участкам кривой в интервале значений атомного объема от 7 до 21 — халькофильные и т. д. Известно, что закономерное изменение характера кривой атомных объемов связано с периодическим изменением строения атомов элементов, что выражено в периодической системе Д. И. Менделеева. Отсюда ясно, почему элементы, имеющие сходное положение на кривой, обладают близкими геохимическими тенденциями. Если рассмотреть характер восходящих частей кривой, то можно увидеть, что индий занимает положение, аналогичное германию. Действительно, индий вместе с оловом [1] расположен в маленьком боковом книксе, так же как германий и мышьяк. Далее видно, что индий по отношению к сурьме (близкому к нему металлоиду) занимает такое же положение, как фосфор к сере, германий к селену и таллий к висмуту. Известно, что фосфор является сидерофильным элементом, германий хотя и имеет двойственные черты, так же как и мышьяк, может считаться сидерофильным (Goldschmidt, 1933; Гинзбург и др., 1959); таллий имеет

[1] Гольдшмидт, Ранкама и Сахама относили олово к сидерофильным элементам.

еще более сложные геохимические связи, но также проявляет свойства сидерофила (Иванов, 1961). Таким образом, даже рассмотрение кривой атомных объемов показывает, что индий должен обладать сложными связями и двойственными чертами. Во всяком случае его сидерофильный характер виден в настоящее время довольно отчетливо и, вероятно, играет решающую роль в геохимии этого элемента (Иванов и др., 1961).

Из сказанного вытекает целый ряд важных следствий, которые позволяют подойти к объяснению геохимии индия с новых позиций. Наибольшее влияние на поведение индия в природных процессах должно оказывать железо, так как только оно из перечисленных на фиг. 45 элементов может рассматриваться как ведущий элемент минералообразующих процессов. Еще В. И. Вернадский в 1911 г. писал: «Индий в природе по условиям своего нахождения близок к железу». Это же для более частных случаев указывалось Н. М. Прокопенко (1941), А. Е. Ферсманом (1939), Шоу (Shaw, 1952), В. В. Щербиной (1956) и подчеркивалось В. В. Ивановым (1961).

Связь с железом определяет рассеянный характер индия и имеет общее региональное значение. Таллий и кадмий практически не должны влиять на геохимию индия в связи с весьма низким их содержанием в земной коре. То же можно сказать и про галлий, который не образует существенных концентраций в процессах минералообразования. Олово и индий так же, как кадмий (галлий) и индий, можно рассматривать как геохимическую «пару» элементов. Причем олово, содержание которого в земной коре и особенно в процессах минералообразования во много раз превышает кларк индия, должно в значительной мере влиять на его поведение в природе. Кадмий же не обладает таким преимуществом и является лишь спутником индия. Цинк и свинец влияют на поведение индия в основном в гидротермальном процессе, но сами по себе еще не определяют его геохимии и путей региональной миграции.

Несмотря на целый ряд специфических химических и физических свойств, индий не применялся в промышленности вплоть до 30-х годов настоящего столетия. После 1935 г., когда образовалась специальная компания по производству индия («Индиум корпорейшен оф Америка»), индий стал использоваться во многих областях промышленности США в виде сплавов и соединений.

Относительно старыми областями использования индия являются изготовление подшипниковых и легкоплавких сплавов, а также припоев. Однако гораздо более важное значение приобретают новые возможности его применения в светотехнике, атомной технике и особенно — в радиоэлектронике.

Индий используется в полупроводниковой технике главным образом в производстве точечных диодов и триодов, кристаллических диодов и триодов (транзисторов) и плоскостных выпрямителей. В виде примесей он создает в определенных участках электронного германия дырочную проводимость.

Отмечается расширение использования индия в полупроводниковых приборах для промышленного выпрямления переменного тока. Началось также интенсивное внедрение в промышленность непосредственно соединений индия (арсенид индия и сурьмянистый индий) как самостоятельных полупроводниковых материалов.

Использование полупроводниковых материалов из индия становится особенно актуальным в связи с новыми ответственными требованиями, предъявляемыми к современной радиоэлектронной аппаратуре, предназначаемой для скоростных самолетов и атомной техники.

Термоэлементы из арсенида и фосфида индия обеспечивают непосредственное превращение тепловой энергии в электрическую при таких высоких температурах, которые практически выводят из строя все прочие полупроводниковые материалы.

Широко применяются для разнообразных технических нужд датчики э. д. с. Холла из сурьмянистого индия. Необычайно эффективны для использования в инфракрасной технике интерметаллические соединения индия. Сурьмянистый индий и другие соединения могут успешно применяться в приборах для ночного видения.

Весьма перспективным материалом для поглощения тепловых нейтронов в атомных реакторах (стержни регулирования и аварийной защиты) считается сплав, состоящий из серебра 80, кадмия 5 и индия 15%.

В настоящее время крупнейшими поставщиками индия в США являются «Anaconda CO» и «American Smelting and Refinig CO», снабжающие сырьем «Индиум корпорейшен», которая занимается изысканием новых отраслей применения этого металла. Кроме США, индий производится в Канаде, ФРГ, Бельгии, Италии, Перу, Японии, а также в ГДР и других социалистических странах.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Индий принадлежит к малораспространенным элементам земной коры, где находится преимущественно в рассеянном состоянии. Немногочисленные данные по содержанию индия в метеоритах свидетельствуют о накоплении этого элемента в металлической и сульфидной фазах по сравнению с хондритами (табл. 262).

Кларк индия в земной коре в настоящее время еще достоверно не установлен. Согласно данным большинства исследователей последних

Таблица 262

Содержание индия в метеоритах

Метод определения	Тип метеорита	In, %	Исследователь
Непосредственно химический	Хондриты	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	I. a. W. Noddack (1934)
	»	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	Goldschmidt (1937)
	»	$1 \cdot 10^{-7}$	Schindewolf, Wahlgren (1960)
Нейтронно-активационный, химический	Сульфидная фаза	$8 \cdot 10^{-5}$	I. a. W. Noddack (1930)
		$1 \cdot 10^{-4}$	Goldschmidt (1937)
	Металлическая фаза	$1 \cdot 10^{-4}$	Goldschmidt (1937)
Вычисленное значение	Хондриты	$2 \cdot 10^{-5}$	А. П. Виноградов (1956)
» »	»	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	Rankama, Sahama (1950)
» »	Троилиты	$5 \cdot 10^{-5}$	То же
» »	Метеориты в целом	$2 \cdot 10^{-5}$	» »
» »	Хондриты	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	» »
» »	Метеоритное железо	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	Green (1953)
		$1 \cdot 10^{-4}$	То же
Среднее содержание для метеоритов		$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	Goldschmidt (1937)
» » » »		$5 \cdot 10^{-5}$	Brown (1949)
» » » хондритов		$1 \cdot 10^{-7}$	А. П. Виноградов (1962)

Таблица 263

Среднее содержание индия в земной коре

In, %	Исследователь	In, %	Исследователь
$1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-6}$	Clarke, Washington (1924)	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	Shaw (1952)
$1 \cdot 10^{-5}$	I.a.W. Noddack (1930)	$n \cdot 10^{-5}$	А. П. Виноградов (1956)
$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	» (1934)	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	» (1962)
$1 \cdot 10^{-5}$	Goldschmidt (1937, 1954)	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	В. В. Иванов
$1 \cdot 10^{-5}$	Rankama, Sahama (1950)		

лет, среднее содержание его в земной коре составляет первые стотысячные доли процента (табл. 263).

Собственные минералы индия установлены только в самое последнее время (Picot и др., 1963; Генкин, 1963; Залашкова, Иванов, Михейкин, 1963). Это самородный индий, два сульфида ($InFe_2S_4$ и $InCuS_2$) и гидроокисел индия $In(OH)_3$.

Все эти минералы, по имеющимся данным, можно отнести к числу редко встречающихся. Основное количество индия в природе находится в виде изоморфной примеси в минералах других элементов.

К настоящему времени наличие индия обнаружено более чем в 100 различных минеральных видах, причем число их по мере увеличения чувствительности анализа быстро возрастает (Иванов, Розбианская, 1961).

Как правило, содержание индия в минералах очень низкое и лишь в нескольких из них оно достигает значительной величины (табл. 264).

Как видно из приведенных данных, силикаты и окислы, за исключением касситерита, характеризуются низкими, близкими к кларку, содержаниями индия. Во фторидах содержание его ниже кларкового, а в карбонатах и вольфраматах оно, как правило, намного выше. Наиболее высокие концентрации индия отвечают некоторым сульфидным минералам, сульфосолям и деревянистому касситериту.

Среди сульфидов станнин, сфалерит и халькопирит в некоторых случаях несут весьма высокие концентрации индия. Все эти минералы, в отличие от других сульфидов, всегда содержащих незначительные количества индия, имеют тетраэдрическую координацию Me — S, на что обращалось внимание многими исследователями (Андерсен, 1959; Бокий, Ходашова, 1959; Иванов и др., 1961). Андерсен (1959), изучая механизм вхождения индия в сульфиды с учетом его тенденции к образованию тетраэдрических связей в них, пришел к выводу, что индий входит в тетраэдрические минералы в виде In_2S_3.

Наибольшее внимание исследователей всегда привлекал характер изоморфизма индия в сфалерите. Одни принимали, что цинк замещается индием $Zn^{2+} \leftarrow In^{3+}$ (Андерсен, 1959), другие — $Zn^{2+} + Fe^{2+} \leftarrow Cu^{1+} + In^{3+}$ (Erämetsä, 1939). Учитывая, что Zn и Fe в сфалерите занимают аналогичное структурное положение, считаем, что индий может входить на место и того и другого и что этот вопрос не имеет принципиального значения. Возможно также, что индий способен занимать дефекты в структуре ZnS (Rigault, 1956; Бокий, Ходашова, 1959).

Из всех соединений индия структурно к ZnS наиболее близки InSb, InAs и In_2Te_3. Однако ни в одном случае индий с перечисленными элементами в сфалерите не коррелируется, и приходится считать, что он входит в решетку ZnS в виде отличающегося от него кристаллохимически In_2S_3(InS).

Таблица 264

Содержание индия в главных породо- и рудообразующих минералах

Минерал	Количество проанализированных образцов	In, % от—до	In, % среднее	Исследователь
Полевой шпат	3	$<2\cdot10^{-6}$	—	Shaw (1952)
» »	1	$3{,}2\cdot10^{-7}$	—	Wager a. oth. (1958)
» »	1	$2{,}8\cdot10^{-6}$	—	В. В. Иванов (1963)
Плагиоклаз	6	$<2\cdot10^{-6}$	—	Shaw (1952)
»	2	$2\cdot10^{-6}$—$3\cdot10^{-6}$	—	В. В. Иванов (1963)
Кварц	1	Не обн.	—	Shaw (1952)
»	4	Не обн. —$2\cdot10^{-6}$	—	В. В. Иванов (1963)
Биотит	4	$<3\cdot10^{-5}$	—	Аренс, Либенберг (1952)
»	12	$3{,}9\cdot10^{-6}$—$1{,}8\cdot10^{-4}$	$8{,}0\cdot10^{-5}$	В. В. Иванов (1963)
»	1	$<2\cdot10^{-6}$	—	Shaw (1952)
Мусковит	5	$7\cdot10^{-5}$—$3\cdot10^{-4}$	—	Аренс, Либенберг (1952)
»	3	$5\cdot10^{-5}$—$6\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-5}$	В. В. Иванов (1963)
»	1	$5\cdot10^{-5}$	—	Goldschmidt (1937)
Пироксен	4	$<2\cdot10^{-6}$—$3{,}1\cdot10^{-5}$	—	Shaw (1952)
»	2	$1{,}7\cdot10^{-6}$—$8{,}5\cdot10^{-5}$	—	В. В. Иванов (1963)
»	3	$1{,}7\cdot10^{-5}$—$1{,}1\cdot10^{-4}$	$4{,}8\cdot10^{-5}$	Wager a. oth. (1958)
Роговая обманка	2	$<2\cdot10^{-6}$—$5{,}8\cdot10^{-4}$	—	Shaw (1952)
» »	5	$4{,}9\cdot10^{-6}$—$2{,}9\cdot10^{-4}$	$6{,}4\cdot10^{-5}$	В. В. Иванов (1963)
Эпидот	1	$5{,}9\cdot10^{-5}$	—	Shaw (1952)
Гранат	3	$2{,}6\cdot10^{-6}$—$1{,}8\cdot10^{-5}$	—	То же
Оливин	1	$5{,}6\cdot10^{-6}$	—	Wager a. oth. (1958)
»	2	$2\cdot10^{-6}$	—	Shaw (1952)
»	1	$5{,}8\cdot10^{-6}$	—	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Магнетит	2	$7{,}1\cdot10^{-6}$—$1{,}2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-5}$	Shaw (1952)
»	1	$1{,}6\cdot10^{-5}$	—	Wager a. oth. (1958)
»	3	Не обн. —$7{,}4\cdot10^{-6}$	—	В. В. Иванов (1963)
Ильменит	1	$2{,}9\cdot10^{-5}$	—	Wager a. oth. (1958)
Вольфрамит	22	Не обн. —$1{,}6\cdot10^{-3}$	—	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Хлорит	6	$3\cdot10^{-5}$—$4\cdot10^{-4}$	—	То же
»	2	$2{,}3\cdot10^{-5}$—$8\cdot10^{-5}$	—	Данные М. С. Воробьевой, Б. Ф. Зленко, ИМГРЭ
»	3	$5{,}5\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-4}$	—	Данные О. В. Вершковской, ИМГРЭ
Турмалин	20	$1\cdot10^{-5}$—$8\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-4}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Касситерит	109	$5\cdot10^{-5}$—$5\cdot10^{-2}$	$2{,}2\cdot10^{-3}$	В. В. Иванов и др. (1963)
Деревянистый касситерит*	4	$5{,}8\cdot10^{-1}$—$1{,}35$	—	Г. Н. Комарова, Л. Е. Новороссова (1959)
Сфалерит	262	$5\cdot10^{-5}$—$8{,}1\cdot10^{-1}$	$4{,}2\cdot10^{-3}$	В. В. Иванов и др. (1963)
Халькопирит	113	$4\cdot10^{-6}$—$1{,}5\cdot10^{-1}$	$2{,}3\cdot10^{-3}$	То же
Станнин	10	$5\cdot10^{-4}$—$1{,}5\cdot10^{-1}$	$6{,}1\cdot10^{-2}$	» »
Пирротин	19	$1\cdot10^{-4}$—$9\cdot10^{-3}$	—	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
»	3	$5\cdot10^{-5}$—$1{,}1\cdot10^{-4}$	—	Данные О. В. Вершковской, ИМГРЭ
»	3	$5{,}4\cdot10^{-5}$—$6\cdot10^{-4}$	—	Данные И. М. Юдина, ИМГРЭ
Пирит	3	$1\cdot10^{-4}$—$2{,}5\cdot10^{-4}$	—	Данные М. С. Воробьевой, ИМГРЭ
»	10	$4\cdot10^{-5}$—$3\cdot10^{-3}$	—	Данные В. Д. Баранова, А. А. Гармаша, Н. В. Нечелюстова, Н. А. Читаевой, ИМГРЭ
»	5	$2\cdot10^{-4}$—$3{,}5\cdot10^{-3}$	—	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Арсенопирит	16	$3\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-4}$	То же
Галенит	5	$2\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-3}$	—	» »

Таблица 264 (окончание)

Минерал	Количество проанализированных образцов	In, %		Исследователь
		от—до	среднее	
Галенит	9	Не обн. —$3{,}4\cdot10^{-3}$	—	Г. М. Мейтув (1962)
»	9	$5\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-3}$	—	Данные Н. В. Нечелюстова, Н. Н. Поповой
»	55	Сл. —$6\cdot10^{-4}$	—	Данные С. Т. Бадалова
Франкеит . . .	5	$5\cdot10^{-4}$—$1\cdot10^{-3}$	—	В. В. Иванов, О. Е. Юшко-Захарова (1961)
» . . .	1	$1{,}2\cdot10^{-1}$	—	О. П. Полякова (1957)
Тиллит	2	$1{,}45\cdot10^{-1}$—$2{,}15\cdot10^{-1}$	—	Irving a. oth. (1957)
Буланжерит . .	10	$2{,}3\cdot10^{-3}$—$1{,}75\cdot10^{-2}$	—	К. Ф. Кузнецов (1962)
» . .	4	$3\cdot10^{-4}$—$2\cdot10^{-3}$	—	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
» . .	7	Не обн. —$1\cdot10^{-3}$	—	Г. М. Мейтув (1962)
Блеклые руды .	2	$3\cdot10^{-4}$—$6\cdot10^{-4}$	—	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
» » .	4	$1\cdot10^{-4}$—$1{,}1\cdot10^{-3}$	—	Данные М. С. Воробьевой, Ф. Л. Смирнова, ИМГРЭ
» » .	3	$5\cdot10^{-4}$—$1{,}6\cdot10^{-2}$	—	Данные С. Т. Бадалова
Сидерит . . .	6	$1\cdot10^{-4}$—$6\cdot10^{-3}$	—	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Флюорит . . .	4	$1{,}4\cdot10^{-5}$—$2{,}4\cdot10^{-5}$	—	То же

* Высокие содержания индия (более 1%) за счет присутствия собственных минералов индия—индита и джалиндита (Генкин, 1963).

Произведенные в ИМГРЭ экспериментальные исследования с целью выяснения предела изоморфной емкости в системах ZnS — In_2S_3 и ZnS — InS показали, что в первом случае в условиях пиросинтеза она простирается до состава ZnS 90% — In_2S_3 10%. Препараты такого состава оказались однофазными и имели структуру ZnS. В образцах от ZnS 80% — In_2S_3 20% до ZnS 60% — In_2S_3 40% присутствует две фазы. Важно, что область изоморфизма ZnS — In_2S_3 на основе In_2S_3 лежит также до пределов In_2S_3—90% — ZnS 10%. В ряду ZnS — InS область изоморфизма лежит до состава ZnS 80% — InS 20% (в структуре вюртцита). Шлифы продуктов синтеза в этой области составов по внешнему облику идентичны гомогенному материалу твердого раствора ZnS — In_2S_3.

Как выше уже отмечалось, многие сульфоиндаты типа $MeInS_2$ имеют структуру халькопиритового типа. Наиболее близкими параметрами по сравнению с $CuFeS_2$ обладает $CuInS_2$, в котором индий играет роль, аналогичную железу в халькопирите. В связи с этим было высказано предположение, что в халькопирите имеются твердые растворы замещения $CuFeS_2$ и $CuInS_2$, причем индий замещает железо по принципу компенсационного изоморфизма (Андерсен, 1959; Иванов и др., 1959, 1961; Забарина и др., 1961). Правильность такого предположения подтверждается экспериментальными данными Н. А. Руднева (1958), который в результате исследования процесса соосаждения индия с CuS пришел к заключению, что при этом образуется соединение состава $CuInS_2$.

Сказанное для халькопирита полностью справедливо для другого концентратора индия — станнина. Параметры решетки $CuInS_2$ даже более близки к станнину, чем, по-видимому, и объясняют весьма широкое распространение и постоянные высокие содержания индия в этом минерале.

Почти все остальные сульфидные минералы-носители индия (пирротин, пирит, арсенопирит) являются минералами железа с шестерной координацией металла относительно серы. Они несут гораздо более низкие содержания индия, чем сфалерит, халькопирит и станнин, и о характере

вхождения в них этого элемента при отсутствии экспериментальных работ могут быть высказаны лишь самые общие соображения. Последние сводятся к предположению о наличии в сульфидах железа изоморфизма по одной из приведенных схем: $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow In^{3+} + A^{2+}$ (где $A = Cu^{2+}$, Zn^{2+}...); $2Fe^{2+} \leftarrow In^{3+} + A^{+}$ (где $A = Cu^{+}, Ag^{+}$...); $Fe^{2+} + S^{2-} \leftarrow In^{3+} + As^{3-}$

Наличие индия в галените может быть объяснено близостью ковалентных радиусов Pb^{2+} и In^{3+} (1,77 и 1,62 Å) и ограниченным изоморфизмом по схеме $2Pb^{2+} \leftarrow In^{3+} + Ag^{1+}$. Аналогичным образом, вероятно, объясняется присутствие индия в сульфостаннатах свинца и буланжерите. Вопрос об изоморфизме индия в тетраэдрите не ясен, однако в этот минерал индий может входить на место железа или цинка.

Среди индийсодержащих минералов других классов в отношении величины его концентрации наибольший интерес представляет касситерит. С кристаллохимической точки зрения SnO_2 не является минералом, благоприятным для вхождения в него индия, а предположение об изоморфизме Sn^{4+} и In^{3+} не согласуется с правилом направленного изоморфизма и энергетически невыгодно. В последнее время Шоу даже поставил под сомнение то, что SnO_2 является эффективным коллектором индия, с чем, однако, нельзя согласиться, учитывая широкое распространение индия в этом минерале (Иванов и др., 1962). Изучение индиеносности касситеритов из различных типов месторождений показало, что в большинстве случаев повышенными содержаниями индия характеризуются образцы, относительно обогащенные железом. На основании этого было высказано предположение о связи индия в касситерите с железом (Иванов и др., 1961). Опыты по фазовому растворению SnO_2 свидетельствуют о том, что большая часть железа так же, как и индия, содержится в SnO_2 в растворимой форме. Причем кривые, характеризующие ход выщелачивания железа и индия, имеют весьма близкую конфигурацию. На долю растворимой формы в касситерите приходится различное, но обычно большое (10—90%) количество индия.

Изучение поведения индия в деревянистом касситерите, произведенное Г. Н. Комаровой и Л. Е. Новороссовой (1959), показало, что индий в колломорфных агрегатах SnO_2 присутствует как в виде устойчивых, так и в виде легкорастворимых в кислотах соединений. Первые, по их данным, могут быть представлены индий-мышьяковыми соединениями, вторые — скорее всего окисными. Мы склонны считать, что растворимая форма индия представлена гидроокисными соединениями. Наличие же в касситерите In_2O_3 маловероятно из-за неустойчивости последнего при высоких температурах образования касситерита.

Почти во всех остальных минералах повышенные по сравнению кларком содержания индия присутствуют в том случае, если в их структуре существенную роль играет железо (Иванов и др., 1961). В связи с этим наличие индия в турмалине, в большинстве слюд, вольфрамине, сидерите, пироксенах, роговых обманках и других железосодержащих минералах, вероятно, связано с изоморфизмом между железом и индием. Эта точка зрения согласуется с данными Шоу (Shaw, 1952) для алюмосиликатов и Гольдшмидта — для карбонатов. Подтверждением этому является тот факт, что во всех изученных нами случаях относительно более высокие содержания индия в турмалине, вольфрамите и слюдах отвечали наиболее железистым разностям этих минералов — шерлу, фербериту, биотиту и циннвальдиту.

В некоторых случаях в минерале, для которого обычно не характерна концентрация индия, устанавливаются аномально высокие его содержания. Такие факты установлены К. Ф. Кузнецовым (1959) для сульфосо-

лей свинца из некоторых свинцово-цинковых месторождений. Произведенное им специальное изучение этого вопроса показало, что во всех случаях обогащенные индием сульфосоли образовались за счет замещения обогащенного индием сфалерита и, таким образом, концентрация в них индия является вторичной. Аналогичные случаи неоднократно наблюдались нами в касситерито-сульфидных месторождениях для сидерита, который в случае метасоматического образования (Иванов, 1961) по обогащенным индием халькопириту и сфалериту оказывается в 100 и более раз богаче индием, чем образцы этого минерала, отложившиеся в полостях.

Заканчивая рассмотрение характера изоморфизма индия в минералах, подчеркнем, что он зависит от нескольких факторов, наиболее удачное сочетание которых при благоприятных геологических условиях приводит к обогащенности минералов индием. Благоприятными предпосылками для вхождения индия в минерал являются: наличие в его решетке значительных количеств железа, особенно закисного; высокая степень ковалентности соединения; низкие координационные числа замещаемых катионов; дефектность структур минералов (для сульфидов) и листовые и кольцевые структуры (для силикатов).

Однако необходимо подчеркнуть, что как бы ни были важны структурные и химические особенности минералов-носителей индия, они еще не определяют величины концентрации в них этого элемента, которая в первую очередь зависит от содержания его в исходном рудообразующем растворе и физико-химических условий минералообразования. В связи с этим один и тот же минерал из различных типов месторождений и даже из одного месторождения, образовавшийся в различных условиях, отличается по концентрации индия. Это справедливо для сульфидов, касситерита, турмалина, хлорита, вольфрамита, карбонатов и, вероятно, для всех остальных минералов-носителей индия.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Характерной особенностью геохимии индия является наличие его концентраций только в гидротермальном сульфидном процессе. В связи с чем, а также из-за отсутствия высокоточных методов определения индия слабо изучена геохимия этого элемента в других процессах минералообразования (магматическом, пегматитовом и пневматолито-гидротермальном).

Несмотря на это, некоторые закономерности в распределении индия в продуктах этих процессов все же намечаются.

Индий в магматическом процессе

Все имеющиеся на сегодняшний день количественные определения индия в различных типах изверженных пород показывают, что среднее содержание его увеличивается от ультраосновных и основных пород к средним и кислым и практически не изменяется к щелочным (табл. 265).

На основании новых данных, полученных в ИМГРЭ, и обобщенных материалов других исследователей (табл. 266) мы подсчитали среднее содержание индия в различных типах изверженных пород (табл. 267), которое несколько отличается от полученных Шоу (Shaw, 1952), что вполне естественно, так как названный исследователь располагал более ограниченным количеством анализов. Наиболее надежными следует

Таблица 265

Средние содержания индия (%) в различных типах изверженных пород

Ультраосновные породы (перидотиты и пироксениты)	Основные породы		Кислые породы (граниты)	Исследователь
	габбро	базальты (диабазы)		
—	$3 \cdot 10^{-5}$	—	$2 \cdot 10^{-4}$	Preuss (1940)
—	$0{,}5—1{,}0 \cdot 10^{-4}$		—	Goldschmidt (1937)
—	—	—	$5 \cdot 10^{-6}$	С. А. Боровик и др. (1939)
$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	—	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$ W=1	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$ G=1	А. П. Виноградов (1956)
—	—	$6{,}4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$	Ahrens, Fleischer (1960)
—	$2 \cdot 10^{-5}$		$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	Green (1953)
$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	Shaw (1952)
—	$5{,}4 \cdot 10^{-6}—1{,}8 \cdot 10^{-5}$	—	—	Wager a. oth. (1958)
—	—	$6{,}4 \cdot 10^{-6}$ W=1	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$ G=1	Smales a. oth. (1957)
$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$9{,}4 \cdot 10^{-6}$	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	Brooks, Ahrens (1961)
—	—	—	$7 \cdot 10^{-6}$	То же
$1 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$		$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	Turekian, Wedepohl (1961)

считать цифры средних содержаний индия в кислых и основных породах, так как они основываются на большом количестве химических анализов средних проб из различных районов. Вместе с тем содержание индия в гранитоидах подвержено наибольшим колебаниям и по мере накопления фактического материала может значительно измениться.

Интересно, что среднее содержание индия в гранитоидах СССР, полученное по средним пробам, составленным в результате специального систематического опробования пород из различных районов Советского Союза, произведенного сотрудниками ИМГРЭ[1], равно $1{,}7 \cdot 10^{-5}$%, т. е. почти не отличается от среднего, полученного нами для гранитоидов в целом.

Если исходить из вычисленных нами значений средних содержаний индия в породах, то среднее содержание его в земной коре, пересчитанное по методу, применявшемуся А. П. Виноградовым[2] (1956), равно $1{,}37 \cdot 10^{-5}$%. Эта же величина, подсчитанная нами по методу, использованному ранее Шоу (Show,1952), оказалась довольно близкой — равной $1{,}47 \cdot 10^{-5}$%. Среднее содержание индия для изверженных пород СССР, вычисленное нами с учетом их распространенности по С. П. Соловьеву (1952), почти такое же — $1{,}3 \cdot 10^{-5}$%.

Таким образом, большое сходство средних содержаний индия в земной коре, полученных нами различными методами, по-видимому, свидетельствует о их достоверности.

Как показывает фактический материал (см. табл. 266), однотипные магматические породы различных магматических провинций заметно отличаются по величине средних содержаний индия, что говорит о специфике магм различных регионов мира.

Недостаточное количество анализов не дает возможности рассмотреть вопрос об отличии главных породообразующих минералов различных

[1] Пробы были любезно предоставлены автору В. В. Ляховичем.

[2] Две части кислых+одна часть основных изверженных пород.

Таблица 266

Распространение индия в изверженных породах различных регионов

Порода, местонахождение	Количество проанализированных образцов	In, %	Исследователь
Ультраосновные и основные			
Габбро, Финляндия	2	$2 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
» Канада	1	$2 \cdot 10^{-6}$	То же
» Миннесота	1	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	» »
» сборная проба, Германия	1	$3 \cdot 10^{-5}$	Preuss (1940)
» закаленная краевая зона, Восточная Гренландия	2	$5{,}4—6{,}1 \cdot 10^{-6}$	Wager a. oth. (1958)
» фоялитовое, то же	2	$1{,}7 \cdot —1{,}8 \cdot 10^{-5}$	То же
» гортонолитовое » »	1	$7{,}9 \cdot 10^{-6}$	» »
» гиперстен-оливиновое, Восточная Гренландия	1	$6 \cdot 10^{-6}$	» »
» Юго-Западная Африка	1	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
» Таммот, Северная Якутия	1	$7{,}0 \cdot 10^{-6}$	В. В. Иванов (1963)
» Селенняхский кряж	1	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	То же
» средняя проба, Тагильский массив, Урал	1	$6{,}2\ 10^{-6}$	» »
» средняя проба, Ревденский массив, Урал	1	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$	» »
» средняя проба, Верхне-Исетский массив, Урал	1	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$	» »
Габбро-диорит, средняя проба, Тагильский массив, Урал	1	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$	» »
Трапп интрузивный, Сибирская платформа	1	$5{,}9 \cdot 10^{-6}$	» »
То же, Байкало-Патомское нагорье	1	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$	» »
Базальт интрузивный, Валентин, Приморье	1	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	» »
Базальт интрузивный, Тивериадское озеро, Сирия	1	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$	» »
Базальт щелочной, р. Иордан, Сирия	1	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	» »
Диабаз оливиновый, Финляндия	1	$7{,}8 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Базальт, Алеутские о-ва	1	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	То же
То же	1	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	» »
Базальт с Fe самородным, Гренландия и др.	2	$1{,}3—1{,}9 \cdot 10^{-5}$	» »
Базальт оливиновый, Алеутские о-ва	1	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	» »
Перидотит, Алеутские о-ва	1	$<2 \cdot 10^{-6}$	» »
» Кольский п-ов	1	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Пироксенит, Северная Каролина	1	$<2 \cdot 10^{-6}$	То же
» Тагильский массив, Урал	1	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$	» »
» Кольский п-ов	1	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$	» »
Горнблендит, Финляндия	1	$5{,}3 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Дунит гортонолитовый, Южная Африка	1	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
Дунит, Тагильский массив, Урал	1	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Пироксеновая порода	?	$5 \cdot 10^{-5}—1 \cdot 10^{-4}$	Goldschmidt (1937)
Кислые и средние			
Гранит рапакиви, Финляндия	1	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	Shaw (1952)
» » »	6	$<2 \cdot 10^{-6}$	То же
» » Южная Африка	1	$7 \cdot 10^{-6}$	Brooks, Ahrens (1961)
» » Финляндия	1	$2 \cdot 10^{-4}$	Shaw (1952)

Таблица 266 (продолжение)

Порода, местонахождение	Количество проанализированных образцов	Ip, %	Исследователь
Гранит Бодомский, Финляндия . . .	1	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$	Shaw (1952)
Гранит, сборная проба пород Урала, Кавказа, Киргизии, Забайкалья, Украины	1	$5 \cdot 10^{-6}$	С. А. Боровик и др. (1939)
Гранит, сборная проба из 14 проб, Германия	1	$2 \cdot 10^{-4}$	Preuss (1940)
Гранит, Северная Якутия	15	$5{,}9 \cdot 10^{-6}$	В. В. Иванов (1963)
Гранит, объединенная проба из 18 средних проб, Северный Кавказ . .	1	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	То же
Гранит, объединенная проба из 8 средних проб, Восточное Забайкалье . .	1	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	» »
Гранит, объединенная проба из 48 средних проб, Горный Алтай . . .	1	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	» »
Гранит, объединенная проба из 8 средних проб, Украина	1	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	» »
Гранит, объединенная проба из 18 средних проб, Дальний Восток . .	1	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$	» »
Гранит, объединенная проба из 9 средних проб, Восточный Казахстан . .	1	$5{,}3 \cdot 10^{-5}$	» »
Гранит, объединенная проба из 96 средних проб, Урал	1	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	» »
Гранит, объединенная проба из 71 средней пробы, Западная Тува . .	1	$2 \cdot 10^{-6}$	» »
Граниты лейкократовые, аляскиты, аплиты, Северная Якутия	6	$2{,}1 \cdot 10^{-6}$	» »
Дацит неизвестного происхождения	1	$2 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Гранодиорит, Северная Якутия . . .	5	$9{,}2 \cdot 10^{-6}$	В. В. Иванов (1963)
Гранодиорит, Аксайский массив, средняя проба, Южный Казахстан . . .	1	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$	То же
Гранодиорит, Эдыгейский массив, средняя проба, Западная Тува	1	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$	» »
Гранодиорит, Верхне-Исетский массив, средняя проба, Средний Урал . . .	1	$5{,}5 \cdot 10^{-6}$	» »
Кварцевый диорит, Элин-Эмнекенский массив, Северная Якутия	1	$<5 \cdot 10^{-6}$	» »
Диорит, Нью-Джерси, США	1	$<2 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Диорит кварцево-биотитовый, средняя проба; Приаргунье, Восточное Забайкалье	1	$9{,}4 \cdot 10^{-5}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Диорит, Эдыгейский массив, Западная Тува, средняя проба	1	$5{,}3 \cdot 10^{-5}$	То же
Диорит роговообманковый, средняя проба, Тагильский массив, Урал	1	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$	» »
Андезит, Калифорния	1	$2 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Щелочные			
Сиенит, Онтарио	2	$<2 \cdot 10^{-6}$	То же
Нефелиновый сиенит, Онтарио	1	$<2 \cdot 10^{-6}$	» »
Нефелиновый сиенит, Юго-Западная Африка	1	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
Монцонит, Колорадо	1	$<2 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Монцонит, Кавказ	1	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$	Н. М. Прокопенко (1940)
Фонолит, Колорадо	1	$<2 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Ийолит, Финляндия	1	$<2 \cdot 10^{-6}$	То же
Хибиниты, среднезернистые нефелиновые сиениты, рисчорриты, ийолит-уртиты, фойяиты, средняя проба по Хибинскому массиву, Кольский п-ов	1	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ

Таблица 266 (окончание)

Порода, местонахождение	Количество проанализированных образцов	In, %	Исследователь
Нефелиновый сиенит, Центральный Алдан	1	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Сиенит, Таммот, Северная Якутия	1	$3{,}8 \cdot 10^{-5}$	То же
Сиенит, Арга-Юрях, Северная Якутия	1	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	» »
Сиенит-порфир, Хара-Сис, Северная Якутия	1	$<5 \cdot 10^{-6}$	» »
Сиенит-аплит, то же	1	$<5 \cdot 10^{-6}$	» »
Монцонит, Полевой, Северная Якутия	1	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	» »

Таблица 267

Средние содержания индия в различных типах изверженных пород, вычисленные с учетом новых данных*

Породы	In, %	Породы	In, %
Ультраосновные	$7 \cdot 10^{-6}$	Средние	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
Основные	$9 \cdot 10^{-6}$	Кислые	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
габбро	$7 \cdot 10^{-6}$	Щелочные	$7{,}3 \cdot 10^{-6}$
базальты	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$		

* Пробы с содержанием индия более $1 \cdot 10^{-4}$ % в подсчет не включались, так как требуют проверки.

типов изверженных пород по содержанию индия. Из имеющихся данных как будто вытекает, что в пределах комагматических серий одни и те же минералы из различных пород характеризуются близкими содержаниями индия.

Выше отмечалось, что среднее содержание индия в «средней магматической породе», вероятно, близко к $1{,}4 \cdot 10^{-5}$%. Эта же величина, полученная исходя из средних содержаний индия в главных породообразующих минералах, оказалась довольно близкой — $1{,}3 \cdot 10^{-5}$% (табл. 268).

Проследить поведение индия в процессе формирования различных групп пород в настоящее время еще затруднительно из-за отсутствия специальных исследований. В качестве предварительных выводов можно принять следующее.

В момент образования ультраосновных и основных пород индий в незначительных количествах входит в обогащенные железом породообразующие минералы. Можно сказать, что только его халькофильные свойства и тенденция к вхождению в минералы с низкими координационными числами обусловили очень незначительное обогащение отдельных поздних производных процесса протокристаллизации. Подчеркнем, что постоянная борьба между сидерофильными и халькофильными тенденциями индия приводит к отсутствию общих единых геохимических закономерностей в этом процессе минералообразования.

Среднее содержание индия в базальтах выше, чем таковое, полученное для габбро, а в средних породах эта величина еще более увеличивается (см. табл. 267). Однако надо учитывать, что усредненные данные не всегда могут быть применены к конкретным геологическим условиям.

Таблица 268

Содержание индия в «средней магматической породе»*, вычисленное по минералогическому составу

Минерал	Содержание минерала в «средней магматической породе», %	Среднее содержание In в минерале, %	Среднее взвешенное In за счет каждого минерала
Оливин	2,65	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-8}$
Биотит	3,75	$8{,}6 \cdot 10^{-5}$	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$
Роговая обманка	1,60	$1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$
Пироксен	12,90	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$
Плагиоклаз	35,40	$1 \cdot 10^{-6}$	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$
Полевой шпат	14,85	$1 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$
Магнетит	3,15	$1 \cdot 10^{-5}$	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$
Ильменит, титанит	1,45	$3 \cdot 10^{-5}$	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$
Кварц	20,40	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-8}$
Мусковит	3,85	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Итого	100,00		$1{,}3 \cdot 10^{-5}$

* Минералогический состав породы приводится по М. С. Швецову и соответствует 65% гранита+35% базальта.

Так, например, в Тагильском массиве ультраосновных — основных пород (Урал) содержание индия незначительно повышается от ультраосновных пород (дуниты, пироксениты) к основным (габбро), а от габбро к диоритам снижается почти в два раза (табл. 269).

Таблица 269

Распределение индия по различным типам пород в Тагильском массиве
(по В. В. Иванову)

Порода	Содержание In, %	Порода	Содержание In, %
Дунит	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	Габбро-диорит	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$
Пироксенит	$4{,}8 \cdot 10^{-6}$	Диорит (роговообманковый)	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$
Габбро	$6{,}2 \cdot 10^{-6}$		

Основное количество индия в ультраосновных — основных породах заключено в пироксенах, а для существенно оливиновых пород — в оливинах. Среднее содержание этого элемента в пироксенах может быть принято как $3{,}4 \cdot 10^{-5}$%, в оливинах — около $3 \cdot 10^{-6}$, т. е. в десять раз меньше. В хромите индий при чувствительности анализа $2 \cdot 10^{-6}$ не обнаружен; в магнетите из основных пород содержание его колеблется (не обн.— $1{,}2 \cdot 10^{-5}$%). Наиболее высокие концентрации индия отвечают халькопириту из основных изверженных пород (до $5 \cdot 10^{-4}$%).

Данные по содержанию индия в минералах из медных и медно-никелевых руд (табл. 270) магматического генезиса, связанных генетически с основными и ультраосновными изверженными породами, показывают, что даже в основном минерале-концентраторе индия — халькопирите его содержание не превышает $1 \cdot 10^{-3}$%, обычно же много ниже ($5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-4}$%). В пирротине и пентландите индий нами и Шоу (Shaw, 1952) не обнаружен. Если учесть, что среднестатистическое

Таблица 270

Содержание индия в халькопирите из медно-никелевых и медных руд

Тип минерализации	Местонахождение	In, %	Исследователь
Медно-никелевая	Кольский п-ов, СССР	$5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-3}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
То же	Норильский р-н, СССР	$2 \cdot 10^{-4}$	То же
» »	Канада	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ; Shaw (1952)
Медная вкрапленность в габбро	Урал	$1 \cdot 10^{-4}$—$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Медно-пирротиновая в скарнах	»	$1 \cdot 10^{-4}$	То же

содержание индия, вычисленное для халькопирита с учетом всех типов месторождений, равно $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ (см. табл. 264), то содержание индия в халькопирите из этих типов руд в 10—100 раз ниже. Коэффициент индиеносности [1] k халькопирита для этих типов руд равен 0,1—0,2.

Характер поведения индия в процессе образования гранитоидов, вероятно, еще более сложен. Если подойти к этому вопросу в самом общем виде, то можно сказать, что связь индия в этих породах с железосодержащими минералами и особенно обладающими листовыми структурами сохраняется и они содержат гораздо более высокие концентрации этого элемента, чем кварц, полевые шпаты и плагиоклазы. Основное количество индия, заключенного в гранитоидах этих пород, в одних случаях приходится на биотит, в других — на полевые шпаты и плагиоклазы, причем в последних содержание его всегда ниже кларкового (табл. 271).

Анализ данных, полученных при изучении индиеносности гранитоидов Якутии, показывает, что содержание индия в гранитоидах малых интрузивных тел и «батолитовых интрузий» довольно близко, тогда как одни и те же породы из различных районов заметно отличаются по средним содержаниям индия ($1{,}9$—$8{,}0 \cdot 10^{-6}$%). При этом содержание индия в отдельных разновидностях пород не остается постоянным: в гранодиоритах оно составляет в среднем $9{,}2 \cdot 10^{-6}$%, в гранитах — $5{,}9 \cdot 10^{-6}$, в аляскитах и аплитах — $2{,}1 \cdot 10^{-6}$, т. е. по мере увеличения «кислотности» пород снижается. Вместе с тем в отдельных массивах (Яна-Борулахский район) наблюдается некоторое увеличение содержания индия в поздних дифференциатах магматической деятельности. В аляскитах и аплитах, секущих граниты некоторых массивов этого района, содержание его составляет $1{,}9$—$3{,}3 \cdot 10^{-6}$%, тогда как в самих гранитах оно не выше $1{,}7 \cdot 10^{-6}$%. Возможно, это связано с тем, что указанные аляскиты и аплиты слегка грейзенизированы.

Во всех случаях увеличение содержания в породе индия находится в прямой зависимости от количества $Fe_2O_3 + FeO$.

Важно подчеркнуть, что в различных разновидностях гранитоидных пород Якутии индий и железо имеют близкий характер изменения содержаний, причем уменьшение содержания индия относительно железа более значительно, и величина Fe/In от гранодиоритов к гранитам и аплитам увеличивается от 420 000 до 740 000.

[1] Здесь и в дальнейшем под коэффициентом индиеносности k понимается отношение среднего содержания индия для минерала из данного типа руд n_x к среднему его содержанию в минерале вообще n_2 (с учетом всех типов месторождений): $k = \frac{n_x}{n_2}$.

Таблица 271

Распределение индия по минералам некоторых массивов кислых изверженных пород Якутии
(по В. В. Иванову)

Массив, порода и минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание In в минерале, %	Среднее взвешенное содержание In в минерале		Содержание In в породе
			%	на породу, %	
Гранодиорит Бургачанского массива	—	—	—	—	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
Кварц	25	Не обн.	—	—	—
Плагиоклаз	35	» »	—	—	—
Калиевый полевой шпат	30	» »	—	—	—
Биотит	6	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	80	—
Итого	96	—	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	80	—
Гранит среднезернистый Арга-Ыннах-Хайского массива	—	—	—	—	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$
Кварц	28	Не обн.	—	—	—
Плагиоклаз и калиевый полевой шпат	60	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-7}$	26	—
Мусковит	5	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	11	—
Биотит	5	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	68	—
Итого	98	—	$3{,}6 \cdot 10^{-6}$	105	—
Аляскит Арга-Ыннах-Хайского массива	—	—	—	—	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$
Альбит, калиевый полевой шпат	60	$2 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	50	—
Кварц	35	$1 \cdot 10^{-6}$	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$	14,5	—
Мусковит	3	$5 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	7,5	—
Итого	98	—	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$	72	—

Среднее содержание индия для всех гранитоидов Якутии, по имеющимся у нас данным, может быть принято как $5{,}7 \cdot 10^{-6}\%$, а с учетом их распространенности — $6{,}7 \cdot 10^{-6}\%$, что примерно в два раза ниже кларка его в кислых породах вообще. Такое низкое содержание индия в гранитоидах Якутии кажется странным, так как с ними генетически связывают гидротермальные месторождения, сильно обогащенные этим элементом. Однако если предположить, что эти руды не имеют непосредственной генетической связи с данными гранитами, то проблема сама собой разрешается. Тем более, что «послеинтрузивные» дайки основного и среднего составов, с которыми мы склонны связывать парагенетически индийсодержащие руды, в два раза богаче индием, чем гранитоиды. Среднее содержание индия в керсантитах составляет $1{,}7 \cdot 10^{-5}\%$, а в диоритовых порфиритах — $1{,}5 \cdot 10^{-5}\%$, причем отношение Fe/In в этих породах такое же, как в гранитоидах (300 000—400 000).

Индий в пегматитовом и пневматолито-гидротермальном процессах

Пегматиты гранитного, щелочного и основного-ультраосновного рядов заметно обеднены индием. Об этом, в частности, свидетельствуют коэффициенты индиеносности основных минералов-концентраторов индия в этих образованиях. Коэффициенты индиеносности для касситерита и халькопирита из гранитных пегматитов соответственно равны 0,3 и 0,01, для халькопирита из пегматитов основных пород — 0,2 и для сфалерита из щелочных пегматитов — 0,1. Во всех случаях средние содержания индия в минералах из пегматитов намного ниже, чем средние его содержания в этих же минералах, вычисленные с учетом всех типов месторождений. Содержания индия в некоторых гидротермальных минералах пегматитов приведены в табл. 272.

Таблица 272

Содержание индия в минералах из пегматитов

Тип пегматита	Минерал	Местонахождение	In, %	Исследователь
Гранитный	Касситерит	Казахстан	$1{,}1\cdot10^{-4}$—$3{,}1\cdot10^{-3}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
»	»	Забайкалье	$2\cdot10^{-5}$	То же
»	»	Африка	$1{,}6\cdot10^{-4}$—$1{,}3\cdot10^{-3}$	» »
»	»	Боливия	$1{,}0$—$1{,}6\cdot10^{-4}$	» »
»	Халькопирит	Кольский п-ов	$1{,}2\cdot10^{-5}$	» »
Щелочной	Сфалерит	» »	Не обн.—$5\cdot10^{-4}$	Данные Е. И. Семенова, ИМГРЭ

В продуктах поздне- и послемагматического метасоматоза изверженных пород индий, по имеющимся данным, накапливается далеко не во всех случаях и обычно в незначительных количествах. Обогащенными индием часто являются продукты кислого метасоматоза, особенно оловосодержащие грейзены, тогда как производные щелочных процессов — альбитизации и микроклинизации — обеднены этим элементом. В грейзеновых месторождениях индий концентрируется в касситерите и в гораздо меньшей степени — в вольфрамите и железистых слюдах: циннвальдите, биотите (табл. 273).

Таблица 273

Содержание индия в минералах грейзеновых месторождений Якутии
(по В. В. Иванову)

Минерал	In, %	Минерал	In, %
Касситерит . . .	$2\cdot10^{-4}$—$4{,}7\cdot10^{-3}$	Халькопирит	$6\cdot10^{-3}$—$4{,}5\cdot10^{-2}$
Вольфрамит . . .	$<2\cdot10^{-6}$—$5\cdot10^{-5}$	Станнин . . .	$5\cdot10^{-4}$—$2{,}1\cdot10^{-2}$
Сфалерит	$1\cdot10^{-3}$—$3{,}5\cdot10^{-2}$	Циннвальдит	$1{,}2$—$2{,}2\cdot10^{-4}$

Коэффициент индиеносности наиболее широко распространенного минерала грейзеновых руд — касситерита равен 1,1.

Отметим, что в грейзеновых месторождениях Якутии отношение Fe/In для относительно обогащенных индием грейзеновых (циннвальдитовых) зон составляет около 100—500 тысяч, что близко к отношению этих элементов в неизмененных гранитоидах.

Таким образом, как и в собственно магматическом процессе, в пегматитовом и послемагматическом метасоматическом процессах индий, за исключением весьма редких случаев (оловянные грейзены), идет по пути рассеяния и повышенных концентраций не образует.

Индий в гидротермальном процессе

Наиболее сложна и интересна геохимия индия в гидротермальном процессе минералообразования, целый ряд производных которого сильно обогащены этим элементом и содержат основные (извлекаемые) его запасы.

Если рассматривать поведение индия в гидротермальном процессе во временной последовательности, то можно убедиться, что подавляющее большинство высокотемпературных и низкотемпературных руд обеднены индием. Ниже рассмотрим последовательно закономерности распределения индия в различных типах гидротермальных месторождений.

Гидротермальные производные гранитоидного магматизма — оловянные, вольфрамовые, молибденовые, бериллиевые кварцево-жильные рудопроявления — не отличаются по содержанию индия от пегматитов, т. е. резко им обеднены. Достаточно сказать, что коэффициент индиеносности касситерита из этих руд равен 0,3, а вольфрамита — около 0,2.

В противоположность этим рудам минерализация, представленная деревянистым касситеритом, известная во многих районах проявления мощной эффузивной деятельности и залегающая в кварцевых порфирах, сильно обогащена индием (табл. 274).

Таблица 274

Содержание индия в деревянистом касситерите из различных районов

Месторождение	In, %	Исследователь
Дальний Восток, Хинган	0,45—1,35	Г. Н. Комарова, Л. Е. Новороссова (1959); данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Северо-Восток СССР	0,15—0,35	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Восточное Забайкалье	0,23	То же
Мексика	0,45	» »

Важно подчеркнуть, что в некоторых месторождениях, представленных кристаллическим касситеритом, залегающих в аналогичных условиях (измененных кварцевых порфирах), содержание индия в касситерите хотя и ниже, чем в его колломорфных разностях, но также сильно повышено (сотые доли %). Коэффициент индиеносности этого касситерита равен 10. Интересно, что обогащенность до десяти крат колломорфного касситерита индием характерна также и для касситерито-силикато-сульфидных месторождений. Именно этот тип минерализации содержит одни из наиболее высоких концентраций индия (табл. 275).

Во многих случаях содержание индия в сфалерите, халькопирите и станнине этих месторождений составляет десятые доли процента. Средние содержания индия в них много выше, чем в других типах месторождений. Так, например, касситерит, сфалерит и халькопирит из этих месторождений характеризуются соответственно следующими средними

Таблица 275

Содержание индия в минералах касситерито-силикато-сульфидных месторождений

Минерал	Месторождение	In, %	Исследователь
Касситерит . .	Якутия	$1{,}8\cdot10^{-4}$—$7{,}6\cdot10^{-3}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
»	Северо-Восток СССР	$5\cdot10^{-4}$—$5\cdot10^{-3}$	То же
»	Дальний Восток	$5\cdot10^{-4}$—$8\cdot10^{-3}$	» »
»	Восточное Забайкалье	Не обн.—$6\cdot10^{-2}$	» »
»	Боливия	$2{,}8$—$4\cdot10^{-3}$	» »
Сфалерит . . .	Якутия	$3\cdot10^{-4}$—$3{,}2\cdot10^{-1}$	» »
»	Северо-Восток СССР	$5\cdot10^{-4}$—$7{,}4\cdot10^{-1}$	Данные В. В. Иванова и В. Л. Мельниковой, ИМГРЭ
»	Дальний Восток	$5\cdot10^{-3}$—$1{,}5\cdot10^{-1}$	Т. В. Забарина и др. (1961); данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
»	Восточное Забайкалье	$5\cdot10^{-3}$—$8\cdot10^{-2}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Халькопирит .	Якутия	$1\cdot10^{-2}$—$1{,}5\cdot10^{-1}$	То же
»	Дальний Восток	$5\cdot10^{-3}$—$1{,}5\cdot10^{-1}$	» »
»	Северо-Восток СССР	$5\cdot10^{-3}$—$8\cdot10^{-2}$	» »
Пирротин . . .	Якутия	$1{,}5\cdot10^{-4}$—$9\cdot10^{-3}$	» »
Станнин . . .	»	$1{,}6\cdot10^{-2}$—$1{,}5\cdot10^{-1}$	» »
Турмалин . . .	»	$8\cdot10^{-5}$—$8\cdot10^{-4}$	» »
Хлорит	»	$3\cdot10^{-5}$—$4\cdot10^{-4}$	» »
Сидерит . . .	»	Не обн.—$6\cdot10^{-4}$	» »

содержаниями: 0,0028; 0,1439; 0,0445% In и следующими значениями коэффициента индиеносности: 1,2; 34; 19. Причем наиболее обогащены этим элементом сфалерит и халькопирит, образовавшиеся в довольно высокотемпературную пирротиновую стадию, в момент наиболее значительного снижения кислотности рудообразующих растворов и при наиболее низких значениях парциального давления кислорода (Иванов, 1962). Заслуживают внимания и широкое распространение, и повышенные концентрации индия в станнине.

Во всех случаях для касситерито-силикато-сульфидных месторождений имеется закономерное уменьшение содержания индия по мере удаления от рудных тел и снижения степени гидротермального изменения вмещающих пород, и уже на расстоянии 0,5—1,5 *м* от зальбанда содержание индия во вмещающих породах приближается к натуральному фону для неизмененных пород. Интересно, что содержание индия и железа снижается симбатно (табл. 276), причем отношение Fe/In увеличивается по мере уменьшения в породе роли сульфидов.

Весьма сходно поведение индия в касситерито-сульфидных скарновых месторождениях и в касситерито-силикато-свинцово-цинковых рудах. И в тех и в других ранние генерации сфалерита, ассоциирующие с пирротином, подчас несут десятые доли процента индия (Иванов, Лизунов, 1960). Коэффициент индиеносности сфалерита из этого типа руд в среднем для всех месторождений СССР равен 7, а для халькопирита 2,1.

В силикато-сульфидных рудах других металлов (вольфрама, золота, меди) характер распределения индия остается тем же, но концентрация его в минералах заметно снижается. Так, в вольфрамовых рудах коэффициент индиеносности сфалерита равен 1,3, халькопирита — 1,6; в золоторудных — халькопирита — 2, сфалерита — 4.

Таблица 276

Содержание индия и отношение Fe/In в измененных породах, вмещающих касситерито-силикато-сульфидное оруденение
(по В. В. Иванову)

Пробы	Интервал от жилы, *м*	In, %	Σ Fe, %	Fe/In
I	>100	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$	6,28	90 000
II	0,2—0,3	$2 \cdot 10^{-4}$	7,56	38 000
III	0,1—0,2	$1 \cdot 10^{-4}$	7,44	74 000
IV	0—0,1	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$	13,35	36 000
V	Жила	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	54,70	25 000
VI	0—0,4	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	13,10	37 000
VII	0,4—0,6	$0{,}7 \cdot 10^{-4}$	14,80	210 000

Интересно отметить, что индиеносность руд во всех рудных провинциях находится в зависимости от степени их оловоносности. Обычно чем выше в руде концентрация олова, тем в общем выше содержание индия в сульфидах и наоборот. В связи с этим наибольшие коэффициенты индиеносности характерны для оловянных месторождений, а наименьшие — для силикато-сульфидных руд, практически не содержащих олова: свинцово-цинковых, медно-молибденовых, медных и др. (Иванов, 1962). В свинцово-цинковых месторождениях коэффициент индиеносности сфалерита равен 0,3, в медно-молибденовых и медных месторождениях он для халькопирита соответственно равен 0,6 и 0,8.

Наиболее низкие содержания индия характерны для скарново-свинцово-цинковых руд, которые мы также относим к группе силикато-сульфидных месторождений (Иванов, 1962). Лишь в редких случаях здесь содержание индия в главных минералах-концентраторах этого элемента достигает нескольких тысячных долей процента, а обычно — десятитысячные доли процента (табл. 277).

Таблица 277

Содержание индия в минералах скарново-свинцово-цинковых руд, не содержащих олова

Местонахождение	Минерал	In, %	Исследователь
Дальний Восток	Халькопирит	$3—5 \cdot 10^{-5}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
» »	Сфалерит	$2—3 \cdot 10^{-4}$	То же
Средняя Азия	Халькопирит	$5 \cdot 10^{-4}—1 \cdot 10^{-3}$	» »
» »	Сфалерит	$8 \cdot 10^{-5}—7 \cdot 10^{-4}$	Н. В. Нечелюстов и др. (1961)
Мексика и другие зарубежные страны	Халькопирит	$1 \cdot 10^{-5}—8 \cdot 10^{-4}$	Данные К. А. Власова, В. В. Иванова, ИМГРЭ
	Сфалерит	$1 \cdot 10^{-4}—5 \cdot 10^{-4}$	То же

До последнего времени крупнейшие медно-цинково-колчеданные и колчеданно-свинцово-цинковые месторождения считались не перспективными в отношении индия (Прокопенко, 1941; Абрамов, Русанов, 1939). Нами было показано, что этот вывод ошибочен, и указанные месторождения являются носителями больших количеств индия. Детальное химическое изучение индиеносности руд Урала, Рудного Алтая

и других районов СССР, проведенное в последнее время, показало, что содержание индия в минералах не так уже низко, как это предполагалось на основании спектроскопического анализа. Из табл. 278 видно, что лучшим концентратором индия в этих месторождениях является

Таблица 278

Содержание индия в медно- и медно-цинково-колчеданных месторождениях

Район	Минерал	In, %	Исследователь
Урал	Халькопирит	$5 \cdot 10^{-4}$—$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	Данные М. С. Воробьевой, Г. М. Тарасевича, В. В. Иванова, ИМГРЭ
»	Сфалерит	Не обн.—$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	То же
»	Пирит	Не обн.—$2 \cdot 10^{-4}$	» »
»	Теннантит	$6 \cdot 10^{-4}$—$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	» »
»	Халькозин	$2 \cdot 10^{-5}$—$4{,}7 \cdot 10^{-4}$	» »
Рудный Алтай	Халькопирит	$2 \cdot 10^{-4}$—$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	Данные Б. Ф. Зленко, И. М. Юдина, В. В. Иванова, ИМГРЭ
» »	Сфалерит	Не обн.—$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	То же
» »	Пирротин	Не обн.—$9 \cdot 10^{-4}$	» »
» »	Хлорит	$8 \cdot 10^{-5}$	» »
Кавказ	Халькопирит	Не обн.—$1 \cdot 10^{-3}$	Данные Ф. Л. Смирнова, В. В. Иванова, ИМГРЭ
»	Сфалерит	Не обн.—$5 \cdot 10^{-3}$	То же
»	Борнит	1—$4 \cdot 10^{-3}$	» »
»	Пирит	Не обн.—$5 \cdot 10^{-3}$	» »

халькопирит, содержание индия в котором достигает в некоторых случаях 0,01%. Интересно, что, по данным М. С. Воробьевой, в поздних халькопиритах из кварцево-карбонатных прожилков уральских месторождений содержание этого элемента на порядок ниже по сравнению с ранними халькопиритами. Такая же картина намечается для халькопирита медно-колчеданных месторождений Болгарии (Радонова, Бояджиева, 1961).

Таблица 279

Содержание индия в минералах колчеданно-свинцово-цинковых месторождений Рудного Алтая

(по данным А. А. Гармаша и В. Д. Баранова, ИМГРЭ)

Минерал	In, %
Сфалерит . . .	$2 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-3}$
Халькопирит	$4 \cdot 10^{-4}$—$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
Пирит	$8 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-4}$

Минералы-носители индия из колчеданно-свинцово-цинковых руд содержат обычно более низкие и невыдержанные количества индия (табл. 279). Особенно значительно снижается коэффициент индиеносности сфалерита (до 0,4).

Интересно, что для месторождений Рудного Алтая как будто бы намечается прямая зависимость между содержанием в рудах олова и степенью индиеносности минералов (Гармаш, 1960). Эта же особенность распределения индия особенно четко проявлена на Буронском месторождении Северного Кавказа.

В заключение укажем, что наиболее правдоподобное среднее содержание индия в халькопирите колчеданных месторождений составляет 0,00180% (Иванов и др., 1962), т. е. довольно высоко, и что эти месторождения стоят на одном из первых мест по запасам индия.

Как известно, крупные скопления халькопирита особенно характерны для медно-молибденовых месторождений, однако распространение

индия в них практически не изучалось. По результатам нескольких химических анализов, частично заимствованных у С. Т. Бадалова по Средней Азии и А. С. Фарамазяна по Армении, наиболее правдоподобное среднее содержание индия в халькопирите этого типа руд равно 0,0013%. Коэффициент индиеносности халькопирита равен 0,6, а сфалерита — 0,2.

До сих пор речь шла об индиеносности довольно высокотемпературных типов рудных гидротермальных месторождений. На этом можно было бы и закончить характеристику руд, представляющих практический интерес в отношении индия, так как все имеющиеся в настоящее время данные указывают на значительную обедненность им сфалеритов и халькопиритов из телетермальных свинцово-цинковых и медных руд. При этом во всех других минералах, кроме халькозина, индий вообще ни разу не отмечался. Несмотря на это, главные рудные минералы указанных руд все же содержат, хотя и низкие, количества индия (табл. 280).

Таблица 280

Содержание индия в минералах телетермальных свинцово-цинковых и медных месторождений СССР

(по В. В. Иванову)

Район	Тип минерализации	Минерал	In, %
Южный Казахстан	Свинцово-цинковый вкрапленный в известняках и доломитах	Сфалерит	$2—4 \cdot 10^{-4}$
Северный Кавказ	Свинцово-цинковый жильный и метасоматический в порфиритах	»	$1—4 \cdot 10^{-4}$
Средняя Азия	Свинцово-цинковый флюоритовый	»	До $8 \cdot 10^{-4}$
Центральный Казахстан	Медистые песчаники	Халькопирит	$2 \cdot 10^{-4}$
Забайкалье	То же	»	$1—1{,}8 \cdot 10^{-4}$

Заканчивая рассмотрение эндогенной геохимии индия, отметим, что в низкотемпературных ртутных, сурьмяных и мышьяковых рудах содержание индия в главных минералах не превышает десятитысячных долей процента независимо от рудной провинции.

Индий в экзогенном процессе

В гипергенных условиях поведение индия почти совершенно не изучено (Goldschmidt, 1933; Shaw, 1952; Краускопф, 1959).

В зоне окисления обогащенные индием сульфидные руды обедняются им, и их окисленные разности содержат его на порядок и более ниже, чем первичные. Особенно низкие содержания индия ($n \cdot 10^{-5}—n \cdot 10^{-4}\%$) характерны для сульфатов, что хорошо объясняется высокой растворимостью сульфата индия. Наименьшей растворимостью обладает $In(OH)_3$ ($1 \cdot 10^{-15}$ *моль/л* при 25°; Краускопф, 1959); вероятно, в связи с этим наиболее часто в гипергенных условиях индий приурочен к гидроокисным осадкам и особенно к гидроокислам железа (Щербина, 1956; Вишневский, 1958; Куликова, 1962). В некоторых случаях концентрация индия в гидроокислах железа достигает десятых долей процента (до 0,59%; Вишневский, 1958) и связана с высокой сорбционной способностью гидроокислов железа.

Довольно часто индий обнаруживается в бедантите и особенно в биндгеймите, что, по-видимому, объясняется способностью его в присутствии пятивалентного мышьяка образовывать в кислой среде слабо растворимый арсенат — $InAsO_4 \cdot H_2O$.

Интересно, что во всех случаях содержание индия во вторичных минералах цинка (смитсоните, госларите и др.) в 10—100 раз ниже, чем в сфалерите.

Распространение индия в осадочных породах практически не изучалось, все имеющиеся в настоящее время количественные определения индия в этих породах сведены в табл. 281. Во всех осадочных породах содержание его находится в пределах $n \cdot 10^{-6} — n \cdot 10^{-5}$ %.

Таблица 281

Содержание индия в осадочных породах

Порода, местонахождение	Количество проанализированных образцов	In, %	Исследователь
Сланцы (среднее)	—	$5 \cdot 10^{-5}$	Preuss (1940); Rankama, Sahama (1950)
» »	—	$1 \cdot 10^{-5}$	Turekian, Wedepohl (1961)
» глинистые, США . .	2	$<2 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
» диктионемовые, Эстония	1	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	То же
» глинистые метаморфизованные, США .	2	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$	» »
» песчано-глинистые, Кейп-Таун	1	$2{,}7 \cdot 10^{-6}$	Brooks, Ahrens (1961)
» Северная Якутия . .	4	$5 \cdot 10^{-6}$—$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	В. В. Иванов (1963)
Алевролит » » . .	1	$7 \cdot 10^{-5}$	То же
Глины из соленосных отложений различных районов СССР	9	$2 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-5}$	Данные Т. Ф. Бойко, ИМГРЭ
Глина, Финляндия	1	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
» р. Мга, СССР . . .	1	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	То же
» ленточная	1	$5{,}3 \cdot 10^{-6}$	» »
Глины глубоководные . . .	3	$<2 \cdot 10^{-6}$	» »
» » . . .	3	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$—$2{,}8 \cdot 10^{-5}$	» »
Аргиллит, США	1	$<2 \cdot 10^{-6}$	» »
Филлит, Финляндия	1	$<2 \cdot 10^{-6}$	» »
Шунгит » . .	1	Сл.	» »
Антрацит, США	1	$<2 \cdot 10^{-6}$	» »
Песчаники (среднее)	—	$3 \cdot 10^{-5}$	Preuss (1940); Rankama, Sahama (1950); Green (1953)
» »	—	$n \cdot 10^{-6}$	Turekian, Wedepohl (1961)
» Северная Якутия	3	$2{,}7$—$6 \cdot 10^{-5}$	В. В. Иванов (1963)
» США и Финляндия	3	$<2 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Граувакки, США	3	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$—$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	То же
Известняки (среднее)	—	$<2 \cdot 10^{-6}$	» »
» »	—	$n \cdot 10^{-6}$	Turekian, Wedepohl (1961)
Лёсс, США	1	$5{,}1 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Латерит, о-в Мадейра . . .	1	$5{,}8 \cdot 10^{-6}$	То же
Бокситы, США	1	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	» »
Бокситы, СССР	3	$2{,}9$—$8{,}6 \cdot 10^{-6}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Фосфориты, СССР	5	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$—$4{,}7 \cdot 10^{-5}$	Данные В. Н. Холодова, В. В. Иванова, ИМГРЭ
Марганцевое глубоководное стяжение	1	Сл.	То же
Угольная зола	—	$2 \cdot 10^{-4}$ (максимальное)	Rankama, Sahama (1950

Несмотря на большой разброс цифр у различных исследователей, можно сказать, что наиболее высокие содержания индия отвечают глинистым, песчано-глинистым сланцам и, вероятно, в некоторых случаях песчаникам, тогда как для хемогенных карбонатных осадков индий совершенно не типичен, что связано с высокой степенью гидролизуемости его в растворе. Большой интерес представляет обогащенность индием диктионемовых сланцев и антраксолита, что, по Шоу (Shaw, 1952), видимо, связано с органическими процессами.

Еще хуже изучено поведение индия в процессе диагенеза и осадочного рудообразования. Особенно это относится к железным рудам, которые, как указывали Гольдшмидт (Goldschmidt, 1937) и В. В. Щербина (1956), могут концентрировать индий.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Индий к настоящему времени обнаружен в довольно большом количестве типов месторождений, причем в некоторых случаях его концентрации настолько велики, что руды должны рассматриваться как собственно индиевые (табл. 282). К последним относятся многие касситерито-силикато-сульфидные сфалеритсодержащие месторождения и минерализация, представленная деревянистым касситеритом. В большинстве случаев характер поведения индия в месторождениях зависит от многих геологических факторов. В связи с этим при поисках повышенных концентраций индия в гидротермальных месторождениях необходимо учитывать следующие условия.

Наиболее часто обогащенные индием месторождения располагаются в окраинных частях геосинклиналей, на стыке с выступами срединных массивов, глыб и платформ. Обычно они приурочены к крупным региональным разломам, а иногда к местам резкого перегиба региональных структур и возникают в конечные послескладчатые, полуплатформенные этапы развития структур.

В районах распространения обогащенных индием месторождений обычно развиты слабо дифференцированные интрузии трещинного типа, близповерхностные и небольших глубин, связанные с долгоживущими разломами и зонами дробления глубинного заложения. Такие интрузии местами образуют цепочки, вытянутые в пояса, часто являющиеся секущими по отношению к общему направлению складчатости.

Наиболее высокие содержания индия характерны для сформировавшихся на небольшой глубине, обогащенных оловом месторождений, образующихся в полуплатформенных условиях. В них часто олово ассоциирует с медью, цинком и железом.

Довольно четко наблюдается изменчивость масштабов проявления и величины концентрации индия во времени (Иванов, 1960):

с каледонским металлогеническим циклом связаны весьма незначительные по масштабам индиеносные образования, характеризующиеся невысокими содержаниями индия;

с герцинским металлогеническим циклом связаны месторождения крупные по масштабам индиеносности, но обычно отличающиеся незначительными концентрациями индия;

в мезо-кайнозойский металлогенический цикл образовались месторождения, часто несущие исключительно высокие концентрации индия.

Таким образом, от древних эпох к молодым происходит заметное нарастание концентрации индия в индийсодержащих месторождениях. Относительно общих масштабов индиеносности можно отметить, что резко увеличиваясь в герцинскую эпоху, они продолжают оставаться значительными в месторождениях мезо-кайнозойского возраста.

Основные генетические типы месторождений, концентрирующих индий
(Иванов, Лизунов, 1960)

Процесс минералообразования	Месторождения с высокими и повышенными содержаниями индия	Характерные ассоциации элементов	Примеры	Месторождения с низкими содержаниями индия	Характерные ассоциации элементов	Примеры
Магматический	—	—	—	Касситеритоносные граниты	Sn, Ta, Nb	Африка
Пегматитовый	—	—	—	Касситеритоносные пегматиты	Sn, Ta, Nb	СССР; Африка
Гидротермальный	1. Касситеритоносные скарны	Zn, Sn, Fe, Cd	Северо-Восток СССР	1. Скарны со свинцово-цинковым оруденением	Fe, Zn, Cd	Средняя Азия
	2. Касситерито-сульфидные	Zn, Cu, Sn, Fe	Дальний Восток	2. Оловоносные грейзены и касситерито-кварцевые жилы	Sn, W, Sc, Ta, Nb	Северо-Восток СССР
	3. Касситерито-свинцово-цинковые	Zn, Sn, Pb, Cd, Ag	То же	3. Медно-колчеданные, колчеданно-полиметаллические, медно-молибденовые и медно-никелевые	Zn, Cu, Fe	Урал, Кавказ, Кольский п-ов
	4. Оловосодержащие полиметаллические с сульфосолями олова, свинца и серебра	Zn, Sn, Ag, Cd, Ge, Sb	Средняя Азия, Восточное Забайкалье, Южный Китай	4. Свинцово-цинковые разных типов, обедненные оловом	Zn, Pb	Казахстан, и др.
	5. Рудопроявления деревянистого касситерита в риолитах и кварцевых порфирах	Sn, As	Дальний Восток	—	—	—

Интересно распределение месторождений, содержащих повышенные концентрации индия, в пространстве. Единичные каледонские индийсодержащие месторождения встречаются на различных континентах. Довольно редкие концентрации индия герцинского металлогенического цикла также обычно рассредоточены, однако в некоторых случаях удается все же выделить относительно обогащенные индием структурно-металлогенические единицы. В отличие от месторождений каледонского и герцинского металлогенических циклов весьма многочисленные месторождения с высокими концентрациями индия мезо-кайнозойского возраста (подавляющее большинство) четко приурочены к областям внешней зоны Тихоокеанского пояса, образуя огромную по протяженности дугу. Участки максимальной концентрации индия в пределах Тихоокеанского пояса разделены безиндиевыми районами, так что выделяется несколько изолированных мезо-кайнозойских индиевых провинций (Иванов и др., 1960).

Если в пределах Тихоокеанского пояса концентрации индия проявились необычайно широко, то в Средиземноморской зоне альпийской складчатости они встречаются несравненно реже (Иванов, 1961). Характерно, что в регионально обогащенных индием рудных провинциях (Восточное Забайкалье, Дальний Восток, Северо-Восток) проявление индиеносности, как правило, связано с несколькими металлогеническими циклами, причем во всех случаях отмечается явное возрастание содержания индия к концу процесса как от ранних циклов к поздним, так и в пределах каждого цикла.

Вместе с изменением во времени масштабов индиеносности и величины концентрации индия меняются и типы месторождений, аккумулирующих этот элемент. В древние металлогенические циклы (каледонский, герцинский) известны единичные случаи концентрации индия в самых различных типах гидротермальных, главным образом сульфидных, полиметаллических месторождений. Для этого времени не выделяется четко выраженных типов месторождений, обогащенных индием. В мезо-кайнозое практически все наиболее обогащенные индием месторождения относятся к касситерито-силикатной, касситерито-сульфидной и олово-полиметаллической формациям.

Наличие в сульфидных рудах большого количества сильно железистого сфалерита (марматита), в котором микроскопически обнаруживается эмульсионная вкрапленность пирротина и халькопирита, ассоциирующих с кубанитом, валлериитом и халькопирротином, является благоприятным признаком для обнаружения высоких концентраций индия независимо от типа месторождения. Не менее важными концентраторами индия в высоко-среднетемпературных месторождениях являются халькопирит и станнин, содержащие до десятых долей процента этого элемента. Надежным морфологическим поисковым признаком, как правило, указывающим на повышенные концентрации индия в халькопирите, является наличие в нем многочисленных продуктов распада твердого раствора в виде «коробчатых» и «звездчатых» скелетных кристаллов сфалерита. Не менее часто халькопирит, содержащий повышенные концентрации индия, ассоциирует с пирротином ранних стадий минералообразования.

Таким образом, основными природными источниками индия в настоящее время являются свинцово-цинковые и оловянные руды, причем индий может извлекаться как попутно, при производстве других металлов, так и непосредственно из обогащенных им руд (Иванов, Лизунов, 1960).

ТАЛЛИЙ

Таллий был открыт в 1861 г. Круксом при спектроскопическом исследовании на селен продуктов сернокислотной установки в Гарце по ярко-зеленой (Thallus — лат.) линии спектра. В 1862 г. Лами, независимо от Крукса, обнаружил аналогичную спектральную линию в шламмах сернокислотного производства в Лоосе. Он первым получил незначительное количество нового вещества и доказал, что оно обладает удивительными свойствами: сходно, с одной стороны, со свинцом, а с другой — с щелочными металлами. Вследствие этого место таллия в периодической системе Д. И. Менделеева оставалось несколько лет спорным, пока он не был помещен в третью группу, в подгруппу галлия.

Первым ученым, выяснившим основные черты геохимии таллия, был В. И. Вернадский, работы которого (1909—1915 гг.) не потеряли своего значения и в настоящее время. На сегодняшний день геохимия таллия изучена довольно полно, хотя и недостаточно.

Атомный номер таллия 81, атомный вес 204,39. В природе известны два стабильных изотопа — Tl^{203} и Tl^{205}, а также ряд искусственных радиоактивных изотопов (Сиборг, 1956). Распространенность Tl^{203} составляет 29,46%, а Tl^{205} — 70,54%. Строение атома таллия: $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ (3s)^2\ (3p)^6\ (3d)^{10}\ (4s)^2\ (4p)^6\ (4d)^{10}\ (4f)^{14}\ (5s)^2\ (5p)^6\ (5d)^{10}\ (6s)^2\ (6p)^1$. Высшая положительная валентность таллия — три. Однако связь последнего валентного электрона (p) у таллия значительно слабее, чем прочность двух электронов подгруппы s, и поэтому в природных эндогенных процессах он ведет себя преимущественно как одновалентный элемент и лишь в процессах гипергенеза в сильно окислительных условиях возможно его трехвалентное состояние. Радиус иона Tl^{1+} 1,49 Å; Tl^{3+} 1,05 Å; атомный радиус 1,71 Å. Ковалентный радиус таллия, рассчитанный для тетраэдрической координации, 1,47 Å. Атомный объем — 17,29. Электроотрицательность Tl^{1+} 140, ионный потенциал Tl^{1+} 0,68, потенциал ионизации Tl^{1+} 6,08, Tl^{3+} 29,68 эв (Кей и Лэби, 1949).

Таллий представляет собой мягкий, ковкий серебристо-белый металл, напоминающий по цвету, твердости, удельному весу и точке плавления свинец. Известны две модификации металлического таллия: α-таллий с гексагональной решеткой, устойчивый при температуре ниже 226—235°, и более высокотемпературный β-таллий с кубической гранецентрированной решеткой.

Наибольшее сходство по физическим, химическим и кристаллохимическим свойствам одновалентный таллий обнаруживает, с одной стороны, с K, Rb и Cs, а с другой — с Pb и Ag. Подобно щелочным металлам, таллий образует хорошо растворимый в воде гидрат закиси, представляющий собой сильное основание. Соли одновалентного таллия легко летучи, соли слабых кислот в водных растворах гидролизуются.

Известен полисульфид таллия. С щелочными металлами таллий особенно сильно сближают близкие величины ионных потенциалов, потенциалов ионизации и ионных радиусов (табл. 283).

Таблица 283

Основные физические и кристаллохимические свойства таллия и близких к нему элементов

Свойства	K	Rb	Cs	Zn	Hg	Tl	Pb
Порядковый номер . . .	19	37	55	30	80	81	82
Атомный вес	39,10	85,48	132,91	65,38	200,61	204,39	207,21
Плотность	0,86	1,53	1,9	7,20	14,19	11,85	11,34
Атомный объем	45,4	55,8	71,0	9,08	14,14	17,25	18,27
Радиус иона, Å	1,33	1,59	1,65	0,8 (II)*	1,12 (II)	1,05 (III) 1,49 (I)	0,76 (IV) 1,26 (II)
Температура плавления, K°	336	311	299	692	234	575	600
Температура кипения, K°	1035	688	670	1183	630	1730	2020
Термическая стойкость	7,3	5,6	4,3	75	16	33	33
Удельная электропроводность	15	8	5	17,4	1,06	5,7	5,1
Электроотрицательность, *ккал/г-атом*	100	97	89	208	215	230 (III) 140 (I)	245 (IV) 170 (II)
Потенциал ионизации, *эв*	4,32	4,16	3,88	27,2	29,06	29,63 (III) 6,08 (I)	42,46(IV) 14,91 (II)
Ионный потенциал . . .	0,75	0,67	0,61	2,41	1,79	2,86 (III) 0,67 (I)	1,51 (II)
Валентность	I	I	I	II	I	I (III)	II (IV)

* В скобках римскими цифрами дана валентность элементов.

Однако ряд свойств таллия характеризуют его как типичный халькофильный элемент: предпоследняя оболочка его атома состоит из 18 электронов; металлический таллий так же, как свинец и другие халькофильные элементы, диамагнитен. Таллий сходен со свинцом по плотности, температуре плавления, удельной электропроводности, атомным объему и радиусу, термической устойчивости. Сближает их и некоторое химическое сходство. Например, малая растворимость хлоридов, бромидов и иодидов свинца и таллия, окислительные свойства, проявляемые при максимальной валентности, и т. п. Большое химическое сходство проявляет одновалентный таллий и с серебром.

Несмотря на свои уникальные по сочетанию свойства, таллий до настоящего времени применяется в незначительных количествах в некоторых специальных областях техники. Его мировое потребление составляет всего несколько тонн. Основными потребителями таллия являются: военная промышленность, сельское хозяйство, машиностроение и медицина. Применение таллия в известной мере сдерживается сильной его токсичностью. Соединения таллия используются в фотоэлементах, фотоэкспонометрах и других приборах, работающих в инфракрасной части спектра. Широко применяется таллий в качестве катализатора в химии, а также в селеновых выпрямителях и в качестве активатора в сцинтилляционных аппаратах. Ценными, а во многих случаях уникальными свойствами обладают различные сплавы и соединения таллия (Иванов и др., 1960).

Сульфид таллия давно известен как очень сильный ядохимикат против грызунов, особенно на кораблях.

В последнее время таллий становится материалом и полупроводниковой техники. Фотоэлементы и фотосопротивления из сернистого таллия (таллофидные фотоэлементы) оказались весьма эффективными в инфракрасной (ИК) технике. Они применяются в различных автоматических устройствах, в ИК-спектроскопии, в телефонии и телеграфии с помощью ИК-лучей. Таллофидные фотоэлементы особенно важны в авиации (невидимые ИК-прожекторы указывают место посадки самолетам на затемненном аэродроме), а также в различных видах ИК-фотографии (ИК-аэросъемка и др.).

Отмечается возможность использования таллия в полупроводниковых приборах для промышленного выпрямления переменного тока. В селеновых выпрямителях таллий вводится в качестве добавки к катодному сплаву. Выпрямительные элементы, изготовленные с присадкой в катодный сплав 0,01—0,015% таллия, имеют повышенный коэффициент выпрямления.

Отмечается также возможность применения таллия и его соединений в светотехнике (производство люминофоров), в антифрикционных и легкоплавких сплавах для металлопокрытий в качестве катализатора.

Основными источниками таллия являются руды цветных и черных металлов, причем он может получаться как попутно при производстве некоторых широко распространенных металлов, так и непосредственно из обогащенных этим элементом руд (Иванов, 1959).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Таллий принадлежит к малораспространенным элементам земной коры и считается рассеянным, в понимании В. И. Вернадского, элементом. Вопрос о среднем содержании его в земной коре имеет длительную историю и дискутируется в настоящее время (Shaw, 1952; Виноградов, 1956; Воскресенская, 1961_1), а сведения о распространении таллия в метеоритах практически отсутствуют (табл. 284).

Таблица 284

Содержание таллия в метеоритах

Метеориты	Tl, %	Исследователь
Троилит . .	$3 \cdot 10^{-5}$	I. a. W. Noddack (1930)
Хондрит . .	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	То же
» . .	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	Ehmann, Huizeng (1959)

Эволюция взглядов различных исследователей на величину кларка таллия довольно показательна. С 1889 (Vogt) по 1948 г. (Ahrens) кларк таллия увеличился более чем в 100 000 раз. После этого наметилась тенденция к стабилизации величины его кларка при незначительном разбросе цифр у различных исследователей (табл. 285).

Исходя из вычисленных значений средних содержаний таллия в различных типах изверженных пород, среднее содержание таллия в земной коре, пересчитанное по методу А. П. Виноградова (1956), оказалось равным $1{,}1 \cdot 10^{-4}\%$ ($1{,}0985 \cdot 10^{-4}\%$). Интересно, что эта же величина, подсчитанная по методу, применявшемуся ранее Шоу (1952), оказалась довольно близкой к только что приведенной и составила около $1 \cdot 10^{-4}\%$ ($9{,}71 \cdot 10^{-5}\%$). Такое же среднее содержание таллия ($1 \cdot 10^{-4}\%$) характерно для изверженных пород СССР, вместе взятых, вычисленное нами с учетом их распространенности по С. П. Соловьеву (1952). По данным Н. Т. Воскресенской (1961), оно составляет $0{,}75 \cdot 10^{-4}\%$.

Таблица 285

Среднее содержание таллия в земной коре

Tl, %	Исследователь	Tl, %	Исследователь
$n \cdot 10^{-9}$	Vogt (1898)	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	Shaw (1952, 1957)
$n \cdot 10^{-8}$	Clarke, Waschingfon (1924)	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	А. П. Виноградов (1956)
$n \cdot 10^{-6}$	В. И. Вернадский (1925—1930—в изб. тр. 1954)	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	Mason (1958)
$1 \cdot 10^{-5}$	I. и. W. Noddack (1930, 1934)	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1960)
$3 \cdot 10^{-5}$	Goldschmidt (1937)	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$*	Н. Т. Воскресенская (1961)
$3 \cdot 10^{-4}$	Ahrens (1948)	$1 \cdot 10^{-4}$	А. П. Виноградов (1962)
$6 \cdot 10^{-5}$	Rankama, Sahama (1950)	$1{,}0—1{,}1 \cdot 10^{-4}$	В. В. Иванов

* Среднее содержание для пород СССР.

Низкое содержание таллия в земной коре и геохимическое сходство его с широко распространенными элементами (калием и, вероятно, железом) благоприятствуют широкому рассеиванию этого элемента в процессах эндогенного породо- и рудообразования. В связи с этим основное количество таллия в природе находится в виде примеси в других минералах и лишь ничтожная его часть входит в состав чрезвычайно редких таллиевых минералов: лорандита, врбаита, гутчинсонита, крукезита и авиценнита (табл. 286).

Таблица 286

Минералы таллия

Минерал	Формула	Содержание Tl, %	Характерный парагенезис
Лорандит	$TlAsS_2$	58,46—59,76	Реальгар, аурипигмент, колломорфный пирит
Врбаит	$TlAs_2SbS_5$	29,56—32,16	То же
Гутчинсонит	$(Rb, Tl)_2 (Cu, Ag)\ As_5S_{10}$	18—25	Сульфиды мышьяка, цинка, свинца, железа и сульфоарсениты
Крукезит	$(Cu, Tl, Ag)_2 Se$	16,27—16,89	Селениды
Авиценнит	$7\,Tl_2O_3 \cdot Fe_2O_3^*$	79,52	Гематит, кальцит

* Наличие железа возможно за счет посторонних примесей.

Все минералы таллия образуются в самые поздние низкотемпературные стадии гидротермального процесса или в условиях гипергенеза. Лорандит, врбаит и гутчинсонит относятся к классу сульфосолей. Как показывают экспериментальные данные (Алимарин и др., 1955), соединение, отвечающее по составу наиболее распространенному из всех таллиевых минералов — лорандиту, образуется в кислой среде в присутствии As_2S_3. По-видимому, в таких же условиях, но в присутствии большого количества Sb_2S_3 кристаллизуется врбаит. Что касается условий выделения гутчинсонита, крукезита и авиценнита, то они экспериментально не изучены; наблюдение же за парагенетическими ассоциациями этих минералов показывают, что первый и второй, по-видимому, образовывались в восстановительных условиях, а третий — авиценнит, наоборот, в сильно окислительных.

Собственные минералы таллия в связи с малой их распространенностью играют небольшую роль в его геохимической истории, которая

Содержание таллия в главных минералах-носителях

Минерал	Количество проанализированных образцов	Tl, %	Исследователь
Калиевые полевые шпаты	74	$4 \cdot 10^{-5}$—$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	Ahrens (1948)
То же	3	$2{,}1$—$8{,}4 \cdot 10^{-3}$	Shaw (1957)
» »	2	$2{,}0$—$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	Н. Т. Воскресенская (1959)
» »	3	$1{,}7$—$4{,}2 \cdot 10^{-4}$	Л. В. Таусон, Н. Н. Бузаев (1957)
» »	3	$1{,}0$—$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	Г. М. Мейтув (1962)
Ортоклаз	2	$2{,}0$—$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	Ottemann (1940)
»	9	1—$5 \cdot 10^{-3}$	В. В. Иванов и др. (1960)
»	3	$1{,}2$—$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	Б. И. Злобин, В. И. Лебедев (1960)
Микроклин	5	$n \cdot 10^{-4}$—$5 \cdot 10^{-3}$	И. П. Новохатский, С. К. Калинин (1947)
»	12	$n \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	В. В. Иванов и др. (1960)
»	26	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$—$6{,}1 \cdot 10^{-2}$	Т. Ф. Боровик-Романова, А. Ф. Соседко (1960)
»	4	$1{,}9$—$5 \cdot 10^{-4}$	Г. Л. Одикадзе (1960)
»	2	$5 \cdot 10^{-4}$—$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	Ю. С. Слепнев (1961)
»	10	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$—$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	И. Г. Ганеев, Н. П. Сечина (1962)
»	13	$3 \cdot 10^{-4}$—$7{,}9 \cdot 10^{-3}$	Данные Н. А. Солодова и Н. Г. Сретенской, ИМГРЭ
Плагиоклазы	3	Сл. —$2{,}9 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
»	47	Не обн.—$1 \cdot 10^{-3}$	В. В. Иванов и др. (1960)
Альбит	28	$8 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-2}$	Ottemann (1940)
»	3	$4 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-4}$	Аренс (1952)
»	1*	$1 \cdot 10^{-3}$	А. А. Ситнин (1960)
»	1*	$3 \cdot 10^{-4}$	Ю. С. Слепнев (1961)
»	1*	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	И. Г. Ганеев, Н. П. Сечина (1962)
»	3	2—$4 \cdot 10^{-4}$	Данные Н. А. Солодова, ИМГРЭ
Биотит	2	1—$3 \cdot 10^{-4}$	И. П. Новохатский, С. К. Калинин (1947)
» (литиевый)	2	$8 \cdot 10^{-3}$—$3{,}8 \cdot 10^{-2}$	Ahrens (1948)
»	1	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	Shaw (1952)
»	1	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$	Г. Л. Одикадзе (1960)
»	2	$4 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-2}$	Ottemann (1940)
»	2	1—$3 \cdot 10^{-4}$	В. В. Иванов и др. (1960)
»	3	$3{,}2$—$7{,}6 \cdot 10^{-4}$	Б. И. Злобин, В. И. Лебедев (1960)
»	3	$5{,}2$—$6 \cdot 10^{-4}$	Л. В. Таусон, Н. Н. Бузаев (1957)
»	3	$4{,}8$—$8 \cdot 10^{-5}$	А. М. Демин, Д. Н. Хитаров (1958)
»	—	$5{,}1 \cdot 10^{-4}$	Brooks, Ahrens (1961)
Мусковит	37	$1{,}9 \cdot 10^{-4}$—$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	Ahrens (1948)
»	2	$1{,}6$—$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	Shaw (1952)
»	?	$1 \cdot 10^{-4}$—$3 \cdot 10^{-3}$	Goldschmidt (1937)
»	5	1—$3 \cdot 10^{-3}$	И. П. Новохатский, С. К. Калинин (1947)
»	12	1—$5 \cdot 10^{-3}$	В. В. Иванов и др. (1960)
»	3	$4 \cdot 10^{-4}$—$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	Ю. С. Слепнев (1961)
»	3	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$—$2{,}8 \cdot 10^{-2}$	Т. Ф. Боровик-Романова, А. Ф. Соседко (1960)
»	5	$1{,}4$—$2 \cdot 10^{-3}$	Г. М. Мейтув (1962)
»	9	$1{,}1$—$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	Данные Н. А. Солодова и Н. Г. Сретенской, ИМГРЭ
Лепидолит	24	$1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-2}$	В. В. Иванов и др. (1960)
»	31	$4 \cdot 10^{-3}$—$2{,}3 \cdot 10^{-2}$	Аренс (1952)
»	1	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	Shaw (1952)

* Средняя проба.

Таблица 287 (продолжение)

Минерал	Количество проанализированных образцов	Tl, %	Исследователь
Лепидолит	4	$1{,}7—5{,}2 \cdot 10^{-2}$	Т. Ф. Боровик-Романова, А. Ф. Соседко (1960)
»	6	$1{,}7—7{,}2 \cdot 10^{-3}$	Данные Н. А. Солодова, Н. Г. Сретенской, ИМГРЭ
Циннвальдит	3	$6{,}5—7{,}5 \cdot 10^{-3}$	Ahrens (1948)
»	1*	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	А. А. Ситнин (1960)
»	5	$2—7{,}5 \cdot 10^{-3}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Хлорит	6	$n \cdot 10^{-4}—1 \cdot 10^{-3}$	И. П. Новохатский, С. К. Калинин (1947); В. В. Иванов и др. (1960); В. В. Иванов (1961)
»	2	$6 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская (1961_2)
Серицит	5	Не обн. $— 1 \cdot 10^{-3}$	В. В. Иванов и др. (1960), А. А. Гармаш (1960)
»	12	$1{,}0—2{,}7 \cdot 10^{-3}$	Г. М. Мейтув (1962)
»	1	$1 \cdot 10^{-4}$	Э. А. Дунин-Барковская (1961)
Роговая обманка	2	$3{,}1—6{,}5 \cdot 10^{-5}$	Shaw (1952)
» »	2	Не обн. $— 8 \cdot 10^{-5}$	Л. В. Таусон, Н. Н. Бузаев (1957)
» »	1	$7 \cdot 10^{-5}$	Б. И. Злобин, В. И. Лебедев (1960)
Турмалин (шерл)	1	$4 \cdot 10^{-4}$	Ю. С. Слепнев (1961)
» »	3	$1{,}0—1{,}5 \cdot 10^{-3}$	В. В. Иванов (1961)
Рубеллит	3	$1{,}3—1{,}7 \cdot 10^{-3}$	Данные Н. А. Солодова, ИМГРЭ
Галенит	>1000	Не обн. $— 1 \cdot 10^{-1}$	В. В. Иванов и др. (1960)
»	>30	$1 \cdot 10^{-3}—3 \cdot 10^{-2}$	И. П. Новохатский, С. К. Калинин (1947)
»	46	Не обн. $— 1 \cdot 10^{-2}$	Schroll (1955)
»	>20	Не обн. $— 1 \cdot 10^{-2}$	А. А. Гармаш (1960)
»	>20	Не обн. $— 5 \cdot 10^{-4}$	В. Д. Баранов (1962)
»	6	Не обн. $— 3 \cdot 10^{-4}$	Н. Т. Воскресенская (1961_2)
»	5	Не обн. $— 1 \cdot 10^{-2}$	И. М. Юдин (1961)
»	50	Не обн. $— n \cdot 10^{-2}$	Т. В. Иваницкий, Н. Д. Гварамадзе (1960)
		$(5{,}3 \cdot 10^{-3})$*	
»	>500	Не обн. $— 1 \cdot 10^{-1}$	К. Ф. Кузнецов и др. (1958, 1959); Г. М. Мейтув (1962)
»	7	Сл. $— 5 \cdot 10^{-3}$	Э. А. Дунин-Барковская (1961)
Дисульфиды железа (пирит, марказит)	>100	Не обн. $— 2 \cdot 10^{-1}$	В. В. Иванов и др. (1960); В. В. Иванов (1958_1)
То же	>50	Не обн. $— 4{,}5 \cdot 10^{-1}$	Haraňczyk (1956)
		До $1 \cdot 10^{-2}$	Schroll (1953)
» »	>30	Не обн. $— 3 \cdot 10^{-3}$	А. А. Гармаш (1960); В. Д. Баранов (1962)
» »	>50	Сл. $— 3{,}06 \cdot 10^{-1}$	Э. А. Дунин-Барковская (1961)
	>50	$6 \cdot 10^{-5}—2{,}71 \cdot 10^{-1}$	Н. Т. Воскресенская (1961_2)
	>50	Не обн. $— 3{,}21 \cdot 10^{-1}$	Т. В. Иваницкий, Н. Д. Гварамадзе (1960)
		$(2{,}1 \cdot 10^{-2})$*	
» »	>30	Не обн. $— 5{,}3 \cdot 10^{-3}$	Т. Г. Радонова, Р. Бояджиева (1961)
» »	13	$2 \cdot 10^{-3} — 7 \cdot 10^{-2}$	В. Ю. Волгин, А. С. Великий (1962)
» »	>50	Не обн. $— 3{,}6 \cdot 10^{-1}$	А. С. Великий, В. Ю. Волгин (1962)
Сфалерит	>100	Не обн. $— 5 \cdot 10^{-3}$	В. В. Иванов и др. (1960)
»	>100	$3 \cdot 10^{-4} — 1\%$	Schroll (1953)
»	>50	$5 \cdot 10^{-4} — 7{,}5 \cdot 10^{-2}$	Haraňczyk (1956)
»	9	$7 \cdot 10^{-4} — 2{,}5 \cdot 10^{-3}$	В. В. Иванов (1958_1)
»	>10	$2 \cdot 10^{-4} — 4{,}5 \cdot 10^{-4}$	А. А. Гармаш (1960); В. Д. Баранов (1962)

* Среднее значение

Таблица 287 (окончание)

Минерал	Количество проанализированных образцов	Tl, %	Исследователь
Сфалерит	27	Не обн. — $n \cdot 10^{-2}$	Т. В. Иваницкий, Н. Д. Гварамадзе (1960)
»	>30	Не обн. — $1{,}6 \cdot 10^{-3}$	Н. Т. Воскресенская (1961$_2$)
»	8	$6 \cdot 10^{-4}$ — $5{,}5 \cdot 10^{-3}$	Э. А. Дунин-Барковская (1961)
Халькопирит . . .	11	$1 - 9 \cdot 10^{-4}$	В. В. Иванов (1958$_4$)
» . . .	5	$3 - 5 \cdot 10^{-4}$	А. А. Гармаш (1960)
» . . .	>10	Не обн. — $6 \cdot 10^{-4}$	В. Д. Баранов (1962)
» . . .	7	$1 - 8 \cdot 10^{-4}$	Данные И. М. Юдина
» . . .	>10	$3 \cdot 10^{-4}$ — $3{,}3 \cdot 10^{-3}$	Т. Г. Радонова, Р. Бояджиева (1961)

в гораздо большей степени определяется рассеянной формой этого элемента.

В настоящее время известно более 500 минералов-носителей таллия, содержащих большие или меньшие количества этого элемента (Иванов и др., 1960), причем число их по мере увеличения чувствительности анализа быстро возрастает.

Широким распространением таллий пользуется в некоторых главных породообразующих и рудообразующих минералах (табл. 287). Несмотря на недостаточное количество определений таллия в породообразующих минералах, можно считать установленным, что наилучшим концентратором этого элемента среди них является биотит. Мало уступает ему по величине концентрации таллия и «магматический» мусковит. Однако образование мусковита часто связано с более поздними метасоматическими процессами, и в этом случае содержание в нем таллия находится в прямой зависимости от степени таллиеносности замещаемого им минерала и изменяется в широких пределах. Не менее широким распространением таллий пользуется в калиевых полевых шпатах (Аренс, 1952; Таусон, Бузаев, 1957; Иванов, Волгин и др., 1960; Злобин, Лебедев, 1960 и др.), причем намечается увеличение его содержания от санидина к ортоклазу и микроклину.

Следующей группой минералов, которая по широте распространения таллия конкурирует с предыдущей, а по величине его концентрации несколько уступает ей, являются плагиоклазы. Характерно, что наиболее часто и в относительно повышенных концентрациях таллий содержится в альбитах (Аренс, 1952; Иванов и др., 1960).

Во всех перечисленных минералах таллий изоморфно замещает калий и тесно ассоциирует с рубидием, на что впервые обратил внимание Аренс и что подтверждено всеми последующими исследованиями. Отношение Rb/Tl в этих минералах изменяется в широких пределах, но, по-видимому, наиболее часто составляет 100—400.

Отмеченный выше характер распределения таллия в главных породообразующих минералах в общем случае связан с их кристаллохимическими особенностями и степенью обогащенности калием. Более крупный, чем K^{1+} ($R = 1{,}33$ Å), ион Tl^{1+} ($R = 1{,}49$ Å) легче входит на место калия в минералы с наиболее высокой его координацией. Этим, в частности, объясняется относительная обогащенность таллием слюд (Таусон, Бузаев, 1957; Злобин, 1958; Злобин, Лебедев, 1960; Иванов и др., 1960).

Во всех остальных таллийсодержащих породообразующих минералах (см. табл. 287) координация калия имеет более низкий порядок.

Другими словами, упаковка ионов в этих структурах более «жесткая» и условия для замещения калия таллием в них менее благоприятны. Особенно затруднителен изоморфизм таллия в плагиоклазах и роговых обманках. В согласии с Б. И. Злобиным и В. И. Лебедевым (1960) мы считаем, что вхождение таллия в структуры цепочечных и каркасных алюмосиликатов осуществляется соответственно степени обогащенности их калием.

Изовалентный изоморфизм калия и таллия распространен в природе очень широко и хорошо известен. Достаточно сказать, что все изученные к настоящему времени калийсодержащие минералы оказались носителями бо́льших или меньших количеств таллия (Иванов и др., 1960).

Довольно типичен также изоморфизм таллия и цезия, о чем свидетельствует высокое содержание таллия в поллуцитах, достигающее в ряде случаев сотых и десятых долей процента (Аренс, 1952; Новохатский, Калинин, 1947; Иванов и др., 1960).

Наличие повышенных содержаний таллия в других силикатах также в большинстве случаев удается связать с примесью щелочных металлов (турмалин, берилл). Кроме того, указанные минералы имеют структуру, построенную из кольцевых радикалов, как бы образующих каналы, что значительно облегчает вхождение в них крупных катионов, в том числе и таллия.

Среди окислов таллий наиболее часто устанавливается в марганцевых минералах (Иванов и др., 1960; Воскресенская, Усевич, 1957). Причем характер изоморфизма в них таллия может трактоваться поразному. С одной стороны, можно предположить, что таллий в сильно окислительных условиях может входить в марганцевые окислы в виде Tl^{3+} и накапливаться в них за счет сорбции, что подтверждено экспериментальными работами. С другой стороны, Н. Т. Воскресенская и Т. Д. Усевич (1957) в результате детального изучения обогащенных таллием марганцевых руд пришли к заключению, что таллий в них находится в основном в одновалентной форме и замещает в марганцевых минералах калий.

Весьма интересно наличие таллия в первичных окислах железа. Недавно Н. Т. Воскресенской (1961_2) установлено, что содержание таллия в магнетите может достигать 0,03%. Этот факт еще не нашел объяснения. Однако он является весьма примечательным, так как говорит о возможной связи таллия с железом. Последнее, в частности, весьма характерно для сходных с таллием галлия и индия. Можно предположить, что в условиях повышенной щелочности рудообразующих растворов образуется Tl^{3+}.

Из сульфидов таллий наиболее обычен для галенитов, в которых его концентрации чаще всего составляют 0,0005—0,005%. Таллий также встречается в пирите, марказите, сфалерите, халькопирите, пирротине и других сульфидных минералах. В наиболее низкотемпературных и особенно колломорфных разностях таких минералов, как пирит, марказит, иногда сфалерит, антимонит, реальгар, аурипигмент, содержание таллия доходит до нескольких десятых долей процента и, по-видимому, связано с процессом сорбции.

Изоморфизм таллия во всех сульфидных минералах изучен очень слабо. Относительно механизма вхождения его в галенит, на основании постоянного парагенезиса Tl, Bi или Sb в PbS, было высказано предположение о компенсационном изоморфизме (Иванов и др., 1960) $2Pb^{2+} \leftarrow Tl^{1+} + Bi^{3+}$ или $2Pb^{2+} \leftarrow Tl^{1+} + Sb^{3+}(As^{3+})$.

Кроме того, Н. В. Нечелюстовым и др. (1962) показано, что в некоторых месторождениях имеется четкая корреляция между Bi(Tl), с

одной стороны, и Se(Te) — с другой. Произведенные ими расчеты свидетельствуют о том, что наиболее благоприятно одновременное вхождение в галенит селена и теллура на место серы, а $Tl^{1+}+Bi^{3+}$ ($Tl^{1+}+Sb^{3+}$) на место свинца.

В других сульфидных минералах таллий образует повышенные концентрации только в специфических условиях, главным образом при выпадении их из коллоидных растворов (сфалерит, дисульфиды железа, антимонит, халькопирит, молибденит и др.). На первое место, как уже отмечалось, в этом случае выступают не кристаллохимические особенности минералов и элементов, а явления соосаждения (Руднев, Мазур, 1957).

Также не выяснен механизм вхождения таллия в сульфосоли, особенно в случаях высоких его концентраций в них. Ниже будет показано, что в некоторых сульфосолях свинца содержание таллия достигает нескольких десятых долей процента (геокронит и др.). Харанчиком отмечалось даже 1,56% Tl в иорданите.

Минералы-носители таллия можно подразделить на две большие группы: первая — таллий ассоциирует с K, Rb и Cs и вторая — с As, Sb, Ag, иногда с Bi. В первую попадают таллиеносные силикаты (мусковит, лепидолит, биотит, циннвальдит, ортоклаз, микроклин, амазонит, поллуцит и др.), отчасти сульфаты (ярозит, алунит, полигалит) и галоиды (сильвин, карналлит, вулканогенный галит). Ко второй группе относятся таллийсодержащие сульфиды, сульфосоли, отчасти гидроокислы и сульфаты (Иванов и др., 1960).

В одном и том же минерале из разных типов месторождений содержание таллия колеблется в широких пределах (см. табл. 287) и зависит в первую очередь от физико-химических условий минералообразования.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Таллий в магматическом процессе

В самое последнее время в связи с внедрением высокочувствительных методов определения таллия (Shaw a. oth., 1950; Розбианская, 1957; Воскресенская, 1958; Edde a. oth., 1959 и др.) появился большой цифровой материал, характеризующий распределение этого элемента в различных типах и разновидностях изверженных пород (табл. 288). Все имеющиеся на сегодняшний день данные указывают, что содержание таллия увеличивается от ультраосновных пород к кислым и несколько менее — к щелочным.

Среднее содержание таллия в различных типах пород, вычисленное на основании данных последних лет (см. табл. 288), характеризуется следующими значениями (%):

Ультраосновные	$1 \cdot 10^{-5}$
Основные	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$
Средние	$8{,}3 \cdot 10^{-5}$
Кислые	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$
Щелочные	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$

Приведенные значения средних содержаний таллия отличаются от полученных Шоу (1952) и Н. Т. Воскресенской (1961_1) (табл. 289). Такое расхождение, вероятно, объясняется тем, что Шоу располагал ограниченным количеством анализов, а Н. Т. Воскресенская в

Таблица 288

Среднее содержание таллия в изверженных породах

Порода	Местонахождение	Количество проанализированных образцов	Tl, %	Исследователь
Ультраосновные	СССР, Финляндия, США, Алеутские о-ва	4	$6 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Серпентинит	Кавказ	4	$4 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская (1961_1)
Дунит серпентинизированный	Урал	5	$7 \cdot 10^{-6}$	То же
Оливинит	Кольский п-ов	1	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	» »
Перидотит	» »	10	$7 \cdot 10^{-6}$	» »
Перидотит серпентинизированный	» »	5	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	» »
Пироксенит полевошпатовый	» »	10	$7 \cdot 10^{-6}$	» »
Пироксенит	Восточный Саян	10	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	» »
»	Полярный Урал	1 *	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Габбро	Финляндия, Канада, США	5	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	Shaw (1952)
»	Западная Европа	11	$3 \cdot 10^{-5}$	Preuss (1940)
»	Япония	1	$6 \cdot 10^{-5}$	Ishimori, Takashima (1955)
»	Юго-Западная Африка	1	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
Габбро-норит	Северная Карелия	10	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская (1961_1)
Габбро-амфиболит	Казахстан	15	$7 \cdot 10^{-5}$	То же
Габбро	Урал	1	$2 \cdot 10^{-5}$	» »
»	Полярный Урал	1	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
»	Якутия	1	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	То же
Габбро-амфиболиты	Кавказ	2	$5 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская (1961_1)
Диабаз оливиновый	Финляндия	1	$7{,}3 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Диабазы интрузивные	Кавказ	7	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская (1961_1)
Диабаз W-1	Стандарт международный	—	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
»	То же	—	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$	Morris, Killick (1959)
» W-1	» »	—	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
Диабазовые порфириты	Кавказ	13	$6 \cdot 10^{-6}$	Н. Т. Воскресенская (1961_1)
Лампрофиры	Канада, Финляндия	2	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	Shaw (1952)
Диабазы эффузивные	» »	12	$3 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская (1961_1)
Спилиты	» »	9	$2 \cdot 10^{-5}$	То же
Долерит	» »	—	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
Базальты	Алеутские о-ва и др.	4	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	Shaw (1952)
» (диабазы)	Сибирская платформа	2	$2{,}2 \cdot 10^{-5}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
»	—	—	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская, А. П. Виноградов (1961)
» »	—	—	$7 \cdot 10^{-6}$	Brooks, Ahrens (1961)
Андезито-базальты	Кавказ	12	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская и др. (1960)
Андезиты	»	2	$8 \cdot 10^{-5}$	То же
Андезито-дациты	»	27	$7 \cdot 10^{-5}$	» »
Габбро-диориты	»	2	$3 \cdot 10^{-5}$	» »
» »	Казахстан	5	$3 \cdot 10^{-5}$	» »
Диориты, габбро-диориты	Киргизия	4	$7 \cdot 10^{-5}$	Л. В. Таусон, Н. Н. Бузаев (1957)

Таблица 288 (продолжение)

Порода	Местонахождение	Количество проанализированных образцов	Tl, %	Исследователь
Монцонит	США	1	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	Shaw (1952)
Диорит	»	1	$3 \cdot 10^{-5}$	То же
Диорит	Кавказ	2	$5 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская (1961_1)
Гранодиорит	Забайкалье	1	$1 \cdot 10^{-4}$	В. В. Иванов и др. (1960)
»	Япония	—	$9 \cdot 10^{-5}$	Ishimori, Takashima (1955)
»	Урал	9	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$	Л. Н. Когарко (1959)
»	Рудный Алтай	3	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$	В. В. Иванов и др. (1960)
Адамеллит	Тянь-Шань	1 *	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	Л. В. Таусон, Н. Н. Бузаев (1957)
Гранодиорит	Якутия	3	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
Гранит-липарит	Средняя проба	—	$5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-4}$	Goldschmidt (1937)
Гранит (грейзенизированный)	Западная Европа	4	1—$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	Ottemann (1940)
Гранит (измененный)	То же (средняя проба)	14	$3 \cdot 10^{-4}$	Preuss (1940)
Гранит	Англия (Корнуэлл)	3	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	Batler (1953)
» (рапакиви)	Финляндия	3	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	Shaw (1952)
Граниты разные	»	5	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	То же
Гранит (двуслюдяной)	Саяны	1	$3 \cdot 10^{-4}$	Ю. С. Слепнев (1961)
Гранит (биотитовый)	Забайкалье	2	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	В. В. Иванов и др. (1960)
» (двуслюдяной)	»	4	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	То же
Гранит	Япония	2	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	Ishimori, Takashima (1955)
Граниты биотитовые (эльджуртинские)	Кавказ	6	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	Н. Т. Воскресенская (1959)
Гранит двуслюдяной	»	1 *	$5 \cdot 10^{-5}$	А. М. Демин, Д. Н. Хитаров (1958)
» биотитовый	»	6	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	Н. Т. Воскресенская (1961_2)
» мусковитовый	»	2	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	То же
»	Тянь-Шань	1 *	$9 \cdot 10^{-5}$	Л. В. Таусон, Н. Н. Бузаев (1957)
Плагиогранит	Рудный Алтай	2	$7 \cdot 10^{-5}$	В. В. Иванов и др. (1960)
Микрогранит	» »	5	$7 \cdot 10^{-5}$	То же
Гранит биотитовый	» »	3	$6 \cdot 10^{-5}$	» »
» »	Восточное Забайкалье	1 *	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	А. А. Ситнин (1960)
» »	Урал (Тургоякский массив)	11	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	Л. Н. Когарко (1959)
» G—1	Международный стандарт	—	$1{,}27 \cdot 10^{-4}$	Brooks, Ahrens (1961)
» »	То же	—	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	Morris, Killick (1960)
» »	» »	—	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	Brooks et. al (1960)
» »	» »	—	$1{,}27 \cdot 10^{-4}$	Adams, Vincent (1960)
»	Южная Африка	1	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	Brooks, Ahrens (1961)
»	» »	1	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	Brooks et. al. (1960)
»	Казахстан (Кара-Оба)	1	$3{,}9 \cdot 10^{-4}$	И. Г. Ганеев, И. П. Сечина (1962)
Граниты лейкократовые	Урал (Тургоякский массив)	6	$3 \cdot 10^{-5}$	Л. Н. Когарко (1959)
Граниты микроклинизированные	Восточное Забайкалье	1	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	А. А. Ситнин (1960)

Таблица 288 (окончание)

Порода	Местонахождение	Количество проанализированных образцов	Tl, %	Исследователь
Граниты лейкократовые микроклиновые	Кавказ (Мушт)	4	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	Н. Т. Воскресенская (1961_2)
Граниты микроклинизированные	»	5	$2 \cdot 10^{-4}$	То же
Граниты альбитизированные	Казахстан (Кара-Оба)	—	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	И. Г. Ганеев, Н. П. Сечина (1962)
Гранит порфировидный	Рудный Алтай (Калба)	1	$5 \cdot 10^{-4}$	В. В. Иванов и др. (1960)
Граниты разные	Северный Кавказ	300	$1 \cdot 10^{-4}$	Н. Т. Воскресенская (1961_1)
Гранит	Центральный Казахстан (Текели)	4	$1 \cdot 10^{-4}$	То же
»	То же (Джезды)	4	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	» »
»	Якутия, Яна-Адычанский район	10	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	» »
»	Енисейский кряж	10	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	» »
»	Рудный Алтай (Змеиногорский массив)	12	$7 \cdot 10^{-5}$	» »
»	Украина, Кировоградский р-н	4	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	» »
»	Рудные горы	4	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$	» »
» рапакиви	Украина (Шпола)	2	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	» »
» »	Карелия	1	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	» »
» »	Западная Европа	1	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	» »
Липариты	Кавказ	33	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	» »
Риолит	—	—	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
Кварцевые порфиры, кератофиры, альбитофиры	Кавказ	14	$9 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская (1961_1)
Гранит-порфиры	Кавказ (Тырны-Ауз)	—	$2 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская (1959)
»	КМА	24	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	Н. Т. Воскресенская и др. (1962)
Граносиенит-порфиры	»	57	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	То же
Щелочные породы	Северная Киргизия	39	$2 \cdot 10^{-4}$	Б. М. Злобин (1958)
» »	Кольский п-ов, Хибинский массив	4	$7 \cdot 10^{-5}$	То же
Нефелиновые »	США	3	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	Shaw (1952)
Щелочные »	»	2	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	То же
» »	Канада	2	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$	» »
» »	Кольский п-ов, Ловозерский массив	35	$8{,}2 \cdot 10^{-5}$	В. И. Герасимовский, В. С. Рассказова (1962)
Сиенит	—	—	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
Нефелиновый сиенит	Кольский п-в, Кейвы	5	$2 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская (1961_1)
» »	» » Хибины	4	$9 \cdot 10^{-5}$	То же
» »	Урал, Вишневые горы	5	$6 \cdot 10^{-5}$	» »
» »	Енисейский кряж	25	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	» »
» »	Якутия	2	$9 \cdot 10^{-5}$	Данные В. В. Иванова, ИМГРЭ
» »	Тува	10	Не обн.	Н. Т. Воскресенская (1961_1)
» »	Центральный Казахстан	10	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	То же
Трахит	Кавказ	5	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	» »
Фойяит	—	—	$8 \cdot 10^{-6}$	Brooks, Ahrens (1961)
Сиенит-порфир кварцевый	Кавказ	25	$3 \cdot 10^{-4}$	То же

Таблица 289

Среднее содержание таллия (%) в различных типах пород по Н. Т. Воскресенской (I) и Шоу (II)

Породы	I *	II
Ультраосновные	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Основные:		
габбро	—	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$
базальты	—	$1{,}24 \cdot 10^{-5}$
Средние	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$	—
диориты, андезиты	—	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
гранодиориты и пр.	—	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$
Кислые интрузивные	$1 \cdot 10^{-4}$	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$
Кислые эффузивные	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$

* Для пород СССР.

основу полученных ею цифр положила главным образом данные по Кавказу, среднее содержание таллия в изверженных породах которого ниже, чем в других районах СССР, и составляет $5{,}2 \cdot 10^{-5}$% (Воскресенская, 1961_1). Очень высокое среднее содержание таллия в кислых изверженных породах, которое, учитывая их преобладающее распространение, в значительной мере определяет кларк таллия в земной коре, Шоу (1952) получено в основном на материале древних гранитов Финляндии (рапакиви и др.). Последние, как справедливо отмечала Н. Т. Воскресенская, не являются представительными, так как образовались метасоматическим путем (Sederholm, 1930).

Известно, что таллий и калий, а особенно таллий и рубидий тесно связаны в магматических процессах (Аренс, 1952; Shaw, 1952; Воскресенская, 1959, 1960, 1961_1). Предположение о постоянстве отношения Rb/Tl даже было использовано Аренсом (1948) для подсчета среднего содержания таллия в земной коре. Более поздние работы Шоу, Н. Т. Воскресенской и др. показали, что это отношение не остается постоянным и меняется даже в пределах комагматичных серий пород, что связано с условиями их образования. В связи с этим интересно выяснить, каковы средние отношения K/Tl и Rb/Tl для каждого типа изверженных пород, исходя из вычисленных нами значений средних содержаний таллия и данных А. П. Виноградова (1956) по калию и рубидию. Подсчет показывает, что величины этих отношений не остаются постоянными и составляют[1]:

Породы	K : Tl	Rb : Tl
Основные	30700	170
Средние	27800	84
Кислые	20900	250

В настоящее время трудно объяснить причину такого изменения этих величин. Возможно оно связано, как это предположил Шоу (1952), с различными источниками и условиями образования разных типов пород. Не исключено также, что средние содержания Rb и Tl требуют уточнения.

В процессе магматической кристаллизации при высоких температурах, облегчающих изоморфные замещения между элементами, и

[1] Средние содержания элементов в ультраосновных породах наиболее спорны.

Таблица 290

Среднее содержание таллия в главных минералах из различных типов неизмененных изверженных пород

Минерал	Породы			Исследователь
	кислые (I)	щелочные (II)	основные и ультраосновные (III)	
Биотит	$6 \cdot 10^{-4}$ (2) * $6 \cdot 10^{-5}$ (5) $5{,}9 \cdot 10^{-4}$ (3)	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$ (3)	—	I—Н. Т. Воскресенская (1959); Л. В. Таусон, Н. Н. Бузаев (1957); А. М. Демин, Д. Н. Хитаров (1957); II—Б. И. Злобин, В. И. Лебедев (1960)
Калиевый полевой шпат	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$ (2)	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$ (3)	—	I—Н. Т. Воскресенская (1959); II—Б. И. Злобин, В. И. Лебедев (1960)
Пироксен	—	—	Сл. (3)	Shaw (1952)
Роговая обманка	—	—	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$ (3)	То же
Магнетит	—	—	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$ (2)	» »

* В скобках показано количество проанализированных проб.

почти полном отсутствии или небольшом количестве халькофильных элементов таллий захватывается породообразующими калиевыми минералами и большая его часть в них рассеивается. Содержание таллия в минералах магматического происхождения обычно не превышает нескольких десятитысячных долей процента (табл. 290).

Недостаточное количество анализов не дает возможности судить об отличии главных породообразующих минералов кислых и щелочных пород в отношении содержания таллия, а из имеющихся данных (см. табл. 290) скорее вытекает, что эти минералы в общем характеризуются близкими концентрациями этого элемента.

Так как в кварце таллий практически не содержится ($<2 \cdot 10^{-6}$% Tl), то основное количество его в кислых, а также в щелочных породах заключено в калиевых полевых шпатах (60—95%) и иногда в биотите (1—40%) (табл. 291). В основных породах бóльшее количество таллия, вероятно, сконцентрировано в роговых обманках и полевых шпатах.

Весьма примечательно, что среднее содержание таллия в «средней магматической породе», подсчитанное с учетом распространения таллия в минералах (минералогический состав приводится по М. С. Швецову), оказалось почти таким же ($1 \cdot 10^{-4}$%), как вычисленное нами другими методами ($1{,}0—1{,}1 \cdot 10^{-4}$) (табл. 292). Это, вероятно, указывает на правильность выведенной выше цифры среднего содержания таллия в земной коре.

Если теперь проследить поведение таллия в процессе формирования различных типов пород, то можно сделать следующие выводы. В момент образования ультраосновных и основных пород таллий не задерживается, так как в этом случае, как правило, отсутствуют условия, благоприятные для его вхождения в главные породообразующие минералы, в связи с чем логично предположить, что поздние производные ультраосновных и основных магм будут заметно обогащены таллием (Иванов, 1962). Это тем более вероятно, что летучесть TlCl, в виде которого можно предполагать миграцию таллия в процессе кристаллизации основных пород, гораздо выше (температура кипения 806°C), чем летучесть TlF (655° C), который должен быть более типичен для кислых магм.

В процессе образования гранитоидов таллий относительно легко входит в калийсодержащие минералы, особенно обладающие

Таблица 291

Распределение таллия по минералам некоторых массивов кислых (по Л. В. Таусону и Н. Н. Бузаеву, 1957) **и щелочных пород** (по Б. И. Злобину, 1958)

Порода, минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание таллия в минерале, %	Среднее взвешенное Tl в минерале		Содержание таллия в породе, %
			вес. %	относит. %	
Лейкократовый гранит . . .	—	—	—	—	2,8
Кварц	33,6	Не обн.	—	—	—
Полевые шпаты и плагиоклаз	63,3	0,00042	0,00026	93	—
Биотит	2,8	0,00058	0,00002	7	
Итого . . .	99,7	—	0,00028	100	—
Порфировидный адамеллит	—	—	—	—	1,2
Кварц	23,4	Не обн.	—	—	—
Плагиоклаз	38,8	То же	—	—	—
Калиевый полевой шпат	29,7	0,00024	0,000071	59	—
Биотит	7,9	0,0006	0,000048	40	—
Роговая обманка	1,1	0,00008	0,000001	1	—
Итого . . .	100,9	—	0,000120	100	—
Нефелиновый сиенит	—	—	—	—	2,7
Ортоклаз	75,0	0,00034	0,000255	94,4	—
Нефелин	15,6	Не опр.	—	—	—
Роговая обманка	1,3	То же	—	—	—
Биотит	4,3	0,00053	0,000023	8,5	
Итого . . .	96,2	—	0,000278	102,9	—

Таблица 292

Распределение таллия в минералах «средней магматической породы» (%)

Минерал	Содержание в „средней" магматической породе *	Среднее содержание Tl в минерале	Среднее взвешенное Tl в породе
Оливин	2,65	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-8}$
Биотит	3,86	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$
Роговая обманка	1,60	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-7}$
Авгит	12,90	$3 \cdot 10^{-6}$	$3{,}9 \cdot 10^{-7}$
Анортит	9,80	$5 \cdot 10^{-5}$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$
Альбит	25,60	$9 \cdot 10^{-5}$	$2{,}30 \cdot 10^{-5}$
Ортоклаз	14,85	$3 \cdot 10^{-4}$	$4{,}44 \cdot 10^{-5}$
Магнетит	3,15	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-7}$
Титанит, ильменит . . .	1,45	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-7}$
Кварц	20,40	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-8}$
Мусковит	3,85	$3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
Итого . . .	100,11	—	$1{,}07 \cdot 10^{-4}$

* Гранит 65%+базальт 35 %.

высокой координацией калия (12, 10), в связи с чем его содержание в этих породах гораздо выше, чем в продуктах основного — ультраосновного магматизма. При этом в близповерхностных и излившихся разновидностях гранитоидов содержание таллия выше, чем в их глубинных аналогах (Иванов и др., 1960). К такому же выводу пришли Л. В. Таусон, Н. Н. Бузаев (1957), А. И. Демин, Д. Н. Хитаров (1958) и Н. Т. Воскресенская (1959), показавшие, что таллий накапливается в наиболее поздних производных гранитоидных интрузий. Так, по данным Л. В. Таусона и Н. Н. Бузаева, содержание таллия в аплитах оказалось в семь раз выше, чем в соответствующих диоритах, а И. Г. Ганеев и Н. П. Сечина (1962) установили двухкратное обогащение аплитов по сравнению с гранитами Кара-Обинского массива.

Н. Т. Воскресенская (1959) для некоторых гранитоидных пород Кавказа показала, что поведение таллия в них более сложно и зависит от ряда причин: степени гибридизма, времени отщепления от магматического очага, характера остывания. Установлена также тенденция к обогащению таллием краевых фаций массивов (Когарко, 1959; Воскресенская, 1959).

Данные о содержании таллия в щелочных породах малочисленны. Б. И. Злобиным (1958) показано, что при дифференциации крупной щелочной интрузии (Северная Киргизия), сложенной породами сиенитового состава, наблюдается концентрация таллия в породах поздней (II) интрузивной фазы, представленных роговообманковыми щелочными сиенитами и нефелиновыми сиенитами, и в породах жильной серии этой фазы.

Прямо противоположная картина наблюдается в породах Ловозерского массива (Герасимовский, Рассказова, 1962). Наиболее высокое содержание таллия имеется в породах первой интрузивной фазы ($1{,}18 \cdot 10^{-4}$), меньше оно в породах второй фазы ($8{,}1 \cdot 10^{-5}$) и еще меньше — в породах третьей ($6{,}7 \cdot 10^{-4}$). На отсутствие концентрации таллия к концу процесса в этом случае указывает также увеличение от первой фазы к третьей отношения K/Tl ($3{,}4 \cdot 10^{-4}$—$5{,}76 \cdot 10^{-4}$). Однако в наиболее поздних производных магматической деятельности таллий и здесь накапливается. Так, например, в тавитах среднее содержание таллия составляет $1{,}02 \cdot 10^{-4}$, а в пойкилитовом содалитовом сиените — $1{,}27 \cdot 10^{-4}$%.

Как свидетельствуют все новейшие данные, таллий в поздних фазах магматической деятельности обычно накапливается в большей степени, чем калий и рубидий. Такое разделение в магматическом процессе Tl и K, а также Tl и Rb весьма важна для понимания дальнейшей геохимической судьбы таллия и, вероятно, объясняется большим радиусом иона, большей летучестью таллия, чем калия, а также разницей в величинах электроотрицательности этих элементов.

Таким образом, в процессе главной кристаллизации, при общей тенденции таллия к рассеянию, часть его концентрируется в самых последних фазах и производных магматической деятельности.

Таллий в пегматитовом процессе

Пегматитовый процесс, связанный с гранитоидами, знаменуется значительным накоплением таллия, который наиболее характерен для литиевых и цезиевых типов гранитных пегматитов. В то же время, как указывают К. А. Власов и др. (1959), таллий не типичен для щелочных пегматитов Ловозерского массива, где он обнаружен в относительно повышенном количестве (около 0,001%) только в составе галенита.

Также нехарактерен таллий для десилицированных пегматитов, где он содержится только в флогопитах и фукситах (К. А. Власов, Е. И. Кутукова, 1960). Сведений о распространении таллия в габбро-пегматитах не имеется, если не считать одного определения в диабазовом пегматите, показавшем $4{,}7 \cdot 10^{-5}$% таллия (Shaw, 1952).

Как показало изучение гранитных пегматитов из различных районов СССР, преимущественное накопление таллия происходит на самых последних стадиях формирования пегматитовых тел — в пневматолито-гидротермальные стадии их образования. В стадию замещения накопившийся в остаточных растворах таллий попадает в минералы альбит-кварц-лепидолитового замещающего комплекса. При этом концентрация его в минералах по сравнению с ранними их генерациями возрастает в несколько раз, а пути калия и таллия несколько расходятся. На это, в частности, указывает наличие наиболее высоких содержаний таллия в лепидолите (0,01—0,05%) и особенно в некоторых образцах поллуцита (0,05—0,1%). Сказанное наглядно иллюстрируется табл. 293, составленной по материалам Ю. С. Слепнева (1961)

Таблица 293

Распределение таллия по различным генерациям минералов гранитных пегматитов Саян

Минерал	Содержание Tl, %	K/Tl	Rb/Tl	Минерал	Содержание Tl, %	K/Tl	Rb/Tl
Мусковит I . .	$4 \cdot 10^{-4}$	19000	120	Микроклин I	$5 \cdot 10^{-4}$	10660	290
» II . .	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	4470	1025	» II	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	5350	350

по пегматитам Саян. Аналогичные факты приводятся Т. Ф. Боровик-Романовой и А. Ф. Соседко (1960) по пегматитам Кольского п-ва. Они указывают, что микроклины и мусковиты наиболее дифференцированных редкометальных пегматитов обогащены таллием по сравнению с этими же минералами более ранних стадий пегматитообразования. Однако в отличие от пегматитов Саян в пегматитах Кольского п-ва от ранних генераций минералов к поздним величина отношения Rb/Tl снижается, а не увеличивается. Для них характерны также гораздо более низкие значения отношений Rb/Tl и K/Tl, соответственно от 115 до 19 и от 9300 до 205.

Как подчеркивали Т. Ф. Боровик-Романова и А. Ф. Соседко (1960), содержание таллия в зональных жилах увеличивается от контакта к центру. Такое распределение таллия, по-видимому, обычно для зональных пегматитов, так как отмечается и другими исследователями (Сосколов, 1962). В согласии с Н. А. Солодовым считаем, что такое распределение таллия свидетельствует о более позднем образовании центральных зон пегматитовых тел.

Еще необходимо отметить, что в процессе альбитизации пегматитов таллий в отличие от калия и рубидия не выносится за пределы пегматитовых тел, а перераспределяется в альбите и других поздних минералах: микроклине, мусковите и др. (Слепнев, 1961).

Кроме перечисленных минералов, таллий в пегматитах, по данным Н. А. Солодова, содержится в сподумене — $2—4 \cdot 10^{-4}$, берилле — $4—6 \cdot 10^{-4}$, трифилине — $4 \cdot 10^{-4}$, петалите — $5 \cdot 10^{-4}$, амблигоните — $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ и турмалинах — до $1{,}75 \cdot 10^{-3}$%.

Вместе с тем, как показала Н. Г. Сретенская (1962) на примере микроклинов из пегматитов Калбинского хребта, накопление таллия

к концу процесса пегматитообразования идет до определенных пределов. По ее данным, оно типично только для микроклина, кристаллизующегося непосредственно из расплава-раствора, тогда как поздние микроклины, образовавшиеся за счет перекристаллизации этого более раннего микроклина под действием гидротермальных растворов, и самые поздние микроклины из пустот значительно обеднены таллием. В них его содержание снижается до 0,0014%. В ранних генерациях этого минерала оно достигает 0,0036%.

В процессе пегматитообразования, особенно в самые поздние (гидротермальные) стадии, таллий, помимо литофильных, проявляет свои халькофильные свойства. Он обнаружен в галените (0,001—0,005%) и некоторых сульфосолях свинца и висмута — казолите, галенобисмутите (иногда до нескольких сотых долей процента).

Таллий в послемагматических метасоматических процессах

Наибольшие концентрации таллия, достигающие местами нескольких тысячных долей процента, в высокотемпературную послемагматическую стадию связаны с метасоматическими процессами изменения изверженных пород и, в частности, с грейзенизацией и амазонитизацией. В месторождениях грейзенового типа, связанных с кислыми разностями изверженных пород (оловянных, вольфрамовых), таллий содержится в поздних минералах: лепидолите, циннвальдите, жильбертите, мусковите (0,0001—0,005%), сериците (~0,001%), хлорите и турмалине (Иванов, 1959), т. е. основная масса таллия вместе с другими щелочами входит в минералы заключительной стадии процесса грейзенизации.

На Джидинском месторождении (Восточное Забайкалье) происходит накопление таллия в зонах мусковитизированного гранит-порфира и особенно в флюорит-мусковитовых грейзенах, где концентрация таллия в три — пять раз выше, чем в неизмененных и слабоизмененных гранит-порфирах, содержащих 0,0003% Tl.

Увеличение содержания таллия к поздним стадиям отмечалось Н. Е. Залашковой в связи с процессами грейзенизации гранитоидов Дурулгуевского массива (Восточное Забайкалье), а нами наблюдалось почти десятикратное обогащение слюдистых грейзенов одного из аляскитовых массивов Якутии. Высокие содержания таллия установлены А. А. Ситниным (1960) для альбитизированных и грейзенизированных гранитов Ачиканского и Этыкинского массивов (до 0,0013%). Наиболее высокие содержания таллия характерны для тонкослюдистого экзоконтактового грейзена Этыкинского массива, уменьшающиеся по мере удаления от контакта (табл. 294).

Таблица 294

Содержание таллия в различных зонах грейзенизации экзоконтакта Этыкинского массива

Порода	Расстояние в *м* от контакта массива	Tl, %
Тонкослюдистый грейзен	5	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
Кварц-топазовый »	10—15	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
Грейзенизированный песчаник . . .	100	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$
Алевролит	200	$5 \cdot 10^{-4}$

Интересно, что тенденция таллия выноситься в экзоконтактовые части массивов иногда проявляется и в случае отсутствия грейзенов. Так, Н. Т. Воскресенской (1959) установлено, что известняки и мраморизованные известняки на контакте с Тырны-Аузским массивом более чем в тысячу раз обогащены таллием по сравнению со средним содержанием его в этой породе. Причем вынос таллия из гранитов проявлен очень отчетливо (табл. 295).

Таблица 295

Содержание таллия в породах эндо- и экзоконтактов Тырны-Аузского массива

Порода	Tl, %	Отношение Rb/Tl
Известняки	$4 \cdot 10^{-5}$	2,5
Мраморизованные известняки	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	Очень мало
Граниты на контакте с известняками	$7 \cdot 10^{-5}$	9
Граниты в 1—2 *м* от контакта	$9 \cdot 10^{-5}$	28
» в 5—6 *м* » »	$9 \cdot 10^{-5}$	83
» в 50—70*м* » »	$1{,}55 \cdot 10^{-4}$	—

Хорошо видно также уменьшение отношения Rb/Tl в гранитах по мере приближения к контакту интрузива, что позволило Н. Т. Воскресенской сделать вывод о более интенсивном выносе из гранитов таллия по сравнению с рубидием.

Следует подчеркнуть, что не только грейзенизация, но и другой тип калиевого метасоматоза — микроклинизация сопровождается обогащением пород таллием. Это отмечалось нами для ряда массивов СССР (Иванов и др., 1960) и Н. Т. Воскресенской (1961_1) для Мало-Лабинского массива. Особенно наглядно это показано Н. Т. Воскресенской на примере последнего массива (табл. 296).

Таблица 296

Содержание таллия в микроклинизированных и неизмененных гранитах Мало-Лабинского массива

Порода	Tl, %
Неизмененные гранодиориты	$5 \cdot 10^{-5}$
Микроклинизированные порфировидные граниты	$9 \cdot 10^{-5}$
Микроклиновые граниты	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$

Еще в большей степени увеличивается содержание таллия в процессе микроклинизации муштинских гранитов (Кавказ), где, по данным Н. Т. Воскресенской (1961_1), содержание таллия в микроклинизированных гранитах в четыре раза выше, чем в неизмененных, и составляет $3{,}93 \cdot 10^{-4}\%$.

Как не велико стремление таллия накапливаться в образованиях, связанных с микроклинизацией, все же наибольшие его концентрации характерны для процесса амазонитизации (Иванов и др., 1960). Наилучшим примером является Этыкинский массив, таллиеносность которого изучена А. А. Ситниным (1960). Амазонитовые граниты Этыкинского массива содержат таллия приблизительно в пять раз больше, чем неизмененные граниты (табл. 297).

Таблица 297

Распределение таллия по минералам амазонитовых гранитов Этыки
(А. А. Ситнин, 1960)

Минерал	Содержание минерала в граните, %	Содержание Tl, %		Относительное содержание Tl за счет каждого минерала, %	Rb/Tl
		в минерале	в граните за счет минерала		
Кварц	20	Не обн.	—	—	—
Амазонит	21	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$	$9{,}2 \cdot 10^{-4}$	57	197
Альбит	56	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	35	25
Циннвальдит	2,8	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	8	271
Топаз и др.	0,2	—	—	—	—
Итого по минералам		—	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	—	—
Среднее содержание в пробе амазонитового гранита		—	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	—	—

Из табл. 297 видно, что наиболее высокие концентрации таллия характерны для циннвальдита, а основное количество его в породе заключено в амазоните. Наблюдается непостоянство отношения Rb/Tl.

Примечательно, что очень высокие концентрации таллия установлены в метасоматическом альбите.

В то же время в большинстве других, известных нам случаев альбит содержит гораздо более низкие концентрации таллия ($n \cdot 10^{-4}$—$n \cdot 10^{-5}$%). В связи с этим процесс натриевого метасоматоза, если не имеется условий для перераспределения таллия в минералах-новообразованиях (микроклине, мусковите), должен приводить к уменьшению концентрации таллия в исходной породе. По-видимому, именно об этом говорят материалы И. Г. Ганеева и Н. П. Сечиной (1962), свидетельствующие о том, что в неизмененных порфировидных гранитах Кара-Обы содержание таллия ($3{,}9 \cdot 10^{-4}$) несколько выше, чем в альбитизированных гранитах ($3{,}1 \cdot 10^{-4}$). На то же указывает Н. Т. Воскресенская (1959), которая отмечает, что в процессе серицитизации и альбитизации гранитов Тырны-Ауза содержание в них таллия снижается почти в два раза, а отношение Rb/Tl возрастает с 420 до 670. Такие же факты приводил Аренс (1952), установивший обеднение таллием флогопита в процессе выноса из него калия (вермикулитизации).

Поведение таллия в процессе метасоматического изменения основных и ультраосновных пород не изучено. В связи с этим особый интерес представляют факты относительно повышенных концентраций таллия ($4 \cdot 10^{-5}$) в серпентинитах по сравнению с неизмененными основными — ультраосновными породами (Воскресенская, 1961_1).

Таллий в гидротермальном процессе

Сравнительно с предыдущими процессами количество щелочей, особенно калия и летучих, здесь становится менее значительным, и главная роль принадлежит так называемым халькофильным элементам и их соединениям, образование которых часто происходит в восстановительных условиях при высоком значении потенциала серы. В связи с этим именно в гидротермальном процессе наиболее отчетливо проявляются халькофильные свойства таллия и двойственный его харак-

тер — присутствие, с одной стороны, в калиевых силикатах, а с другой — в различных сульфидах. Как будет показано далее, кроме калиевых слюд, в отношении таллия особый интерес представляют здесь сульфиды свинца, железа, отчасти цинка и меди, сульфосоли свинца, серебра и других элементов. Содержание таллия в гидротермальных минералах обычно невелико ($5 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-3}$%) и колеблется как для одного месторождения, так, особенно, для разных типов гидротермальных месторождений. Среди гидротермальных месторождений известно наибольшее число типов, в которых установлены повышенные концентрации таллия (Иванов, 1959). Все месторождения, являющиеся в настоящее время источником таллия, относятся именно к этому типу.

Как уже отмечалось, в гидротермальных месторождениях таллий находится по крайней мере в двух формах: а) входит в кристаллические решетки сульфидов, сульфосолей и калиевых минералов и б) образует собственные минералы. Роль собственно таллиевых минералов в изученных месторождениях незначительна, но поиски их имеют первостепенное значение, так как содержащие их руды могут явиться источником непосредственного получения таллия.

Так как все галоидные комплексы таллия сильно летучи, а связь с кислородом у него более ковалентная, чем, например, у калия и рубидия, таллий имеет четкую тенденцию накапливаться в поздних производных различных геологических процессов. В связи с этим на ранних высокотемпературных этапах гидротермальной деятельности таллий не образует существенных концентраций. Он не является элементом, типичным для высокотемпературных кварцево-редкометальных (оловянных, вольфрамовых, молибденовых) месторождений. Основными минералами-носителями таллия в этих рудах являются полевые шпаты и слюды. В ряде случаев содержание таллия в этих минералах даже выше, чем в таковых из пегматитовых тел. Согласно И. Г. Ганееву и Н. П. Сечиной (1962), в Кара-Обинском массиве микроклин из пегматитов содержал в среднем $8 \cdot 10^{-4}$%, а из гидротермальных жил — $9{,}6 \cdot 10^{-4}$% Tl. Однако преимущественное распространение в рудах этих типов месторождений кварца делает среднее содержание таллия очень низким. Не отмечалось высоких концентраций таллия и в переходных силикато-сульфидных оловянных, вольфрамовых и молибденовых месторождениях. Характер распределения таллия в основных минералах-носителях этого типа месторождений показан в табл. 298.

Таблица 298

Распределение таллия в силикато-сульфидных рудах Депутатского месторождения

(Якутия)

Минерал	Стадии минерализации	Среднее содержание Tl, %
Мусковит	I — кварцево-силикатная	$1 \cdot 10^{-3}$
Хлорит	II + III — касситерито-силикато-кварцевые	$1 \cdot 10^{-2}$
Турмалин	III — то же	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
Пирротин	IV — сульфидная	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
Галенит	V + VI — карбонатно-сульфидные	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$
Буланжерит	VI — сульфосольная	$2 \cdot 10^{-2}$
Франкеит	VI — то же	$2 \cdot 10^{-3}$
Пирит, марказит	VII — карбонатная	$1 \cdot 10^{-2}$

Обращают на себя внимание довольно равномерное распределение таллия между алюмосиликатами и сульфидами и очень низкие содержания его в галените. Кроме того, повышенные содержания таллия обнаружены в пирротине. О некотором накоплении таллия к концу процесса минералообразования свидетельствуют лишь его высокие концентрации в буланжерите. Отношение Rb/Tl в рассматриваемом случае от ранних стадий к поздним резко снижается. Так, в мусковите ранней стадии оно составляет 115, в хлорите II и III стадий — 3 и в галените V и VI стадий — 1.

Весьма сходный характер поведения таллия установлен для довольно высокотемпературных силикато-свинцово-цинковых месторождений, залегающих в скарнах и изверженных породах. В качестве примера могут быть приведены изученные Г. М. Мейтувом (1962) месторождения Восточного Забайкалья (табл. 299).

Таблица 299

Распределение таллия в силикато-свинцово-цинковых месторождениях Кличкинского района Восточного Забайкалья

Минерал	Tl, %	Минерал	Tl, %
Калиевый полевой шпат	$1{,}0—1{,}2 \cdot 10^{-3}$	Флогопит	$1—2 \cdot 10^{-3}$
Альбит	$1 \cdot 10^{-4}$	Серпентин	Не обн.
Аксинит	$1—7 \cdot 10^{-4}$	Серицит	$1—2{,}7 \cdot 10^{-3}$
Мусковит	$1{,}4—2 \cdot 10^{-3}$	Галенит	$4 \cdot 10^{-4}—1{,}9 \cdot 10^{-3}$

Поведение таллия в силикато-сульфидных месторождениях является наилучшим свидетельством двойственных геохимических особенностей этого элемента. Наиболее четко борьба литофильных и халькофильных тенденций таллия проявлена в силикато-свинцово-цинковых месторождениях, где образование силикатов и сульфидов часто происходит одновременно. По данным Г. М. Мейтува (1962), в этих случаях таллий в значительно большей степени проявляет литофильные, чем халькофильные свойства, накапливаясь предпочтительно в сериците и калиевом полевом шпате. При этом им установлена четкая обратная зависимость концентраций таллия в галенитах различных месторождений от степени обогащенности руд K_2O (табл. 300, фиг. 46). Последняя, в свою очередь, определяется литологическим составом вмещающих пород. Причем наиболее отчетливо двойственный характер таллия обычно проявляется в относительно высокотемпературных гидротермальных месторождениях, образовавшихся метасоматическим путем в силикатных породах из истинных растворов (Иванов и др., 1960).

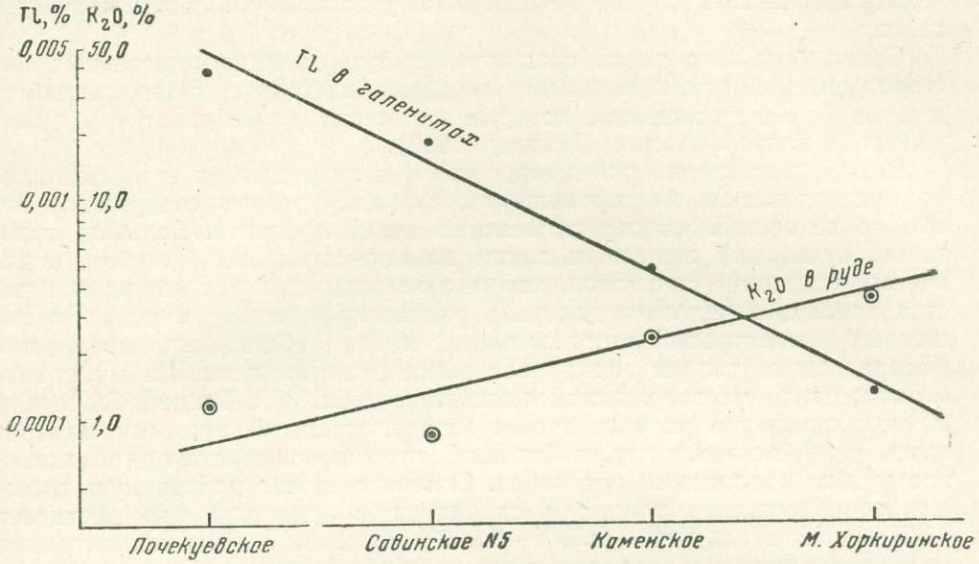
Таблица 300

Зависимость концентрации таллия в галените от количества присутствующего в руде K_2O

Месторождение	K_2O	Tl, %	Месторождение	K_2O	Tl, %
Савинское № 5 . .	0,71	$5 \cdot 10^{-3}$	Каменское	2,23	$5 \cdot 10^{-4}$
Почекуевское . . .	1,21	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	Мало-Хоркиринское	3,12	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$

В скарновых свинцово-цинковых месторождениях, которые по валовому составу руд также могут быть отнесены к силикато-сульфидному

типу (Иванов, 1963), литофильные свойства таллия не изучены, а халькофильный характер проявлен весьма слабо, что, по-видимому, находится в связи с низким содержанием его в образующих эти месторождения гидротермальных растворах. Как правило, концентрация таллия в этих месторождениях даже в его минералах-концентраторах не превышает тысячных долей процента, что было показано ранее для месторождений различных районов (Oftedal, 1941; Иванов, 1959, 1960)



Фиг. 46. Зависимость содержания таллия в галенитах различных месторождений от количества присутствующего в руде K_2O (шкала логарифмическая)

и подтверждено последующими работами (Нечелюстов и др., 1962). Содержание таллия в главных сульфидных минералах скарновых месторождений Средней Азии, как правило, составляет десятитысячные доли процента (табл. 301).

Таблица 301

Содержание таллия в минералах некоторых скарновых месторождений Средней Азии

Месторождение	Минерал	Tl, %		Количество анализов
		от — до	наиболее обычное содержание	
Перевальное	Галенит	$1{,}9\cdot10^{-4}$—$2{,}6\cdot10^{-3}$	$2{,}3\cdot10^{-4}$	3
Курусай I	»	$1{,}9\cdot10^{-4}$—$3{,}2\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	3
» »	Пирит	$5\cdot10^{-4}$	—	1
Туранглы	Галенит	$1{,}6\cdot10^{-4}$—$6\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	3
»	Пирит	Не обн.—$2{,}5\cdot10^{-4}$	—	2
Орлиная горка	Галенит	$1{,}8\cdot10^{-4}$—$1{,}1\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-4}$	3

Скарновые месторождения меди еще более обеднены таллием (Иванов и др., 1960), а железорудные совершенно не изучены в этом отношении. Однако широкое распространение таллия в различных железосодержащих минералах и намечающиеся в последнее время

сидерофильные тенденции этого элемента (Иванов, 1961) заставляют заняться специальным изучением геохимии таллия в железорудных месторождениях. Это тем более необходимо в связи с появлением данных, свидетельствующих о значительном накоплении таллия в магнетите. В одном случае в магнетите, образующемся в зоне скарнированных известняков на контакте с массивом гранитоидов, Н. Т. Воскресенской (1961_2) обнаружено 0,0157—0,03% Tl (в среднем 0,0219%). Причем гранат в этом случае не содержал уловимых анализом количеств таллия.

Среди большого числа среднетемпературных гидротермальных месторождений цветных металлов выделены несколько типов таллийсодержащих месторождений, которые не всегда укладываются в общепринятые классификации (Иванов, 1959).

Весьма характерно поведение таллия в колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождениях, в рудах которых содержание его обычно не превышает десятитысячных долей процента. Большое количество сульфидов железа, а также железо-магниевых (хлорит) и калиевых (серицит) силикатов, которые захватывают небольшие количества таллия, определяет довольно редкое присутствие в рудах повышенных концентраций этого элемента и его собственных минералов. Распределение таллия между главными рудообразующими минералами этого типа месторождений показано в табл. 302. Таллий более или менее равномерно распределяется между главными рудными минералами, чему, по-видимому, в большой степени способствует образование руд из коллоидных растворов. Особенно важно подчеркнуть повышенное содержание таллия в силикатах. В сериците оно достигает 0,001—0,002, в хлорите — 0,0002—0,002%. В связи с этим концентрация таллия в слюдистых сланцах нередко в пять — восемь раз превышает таковую в руде и достигает местами 0,0038% (Березовское рудное поле). Как видно из табл. 302, в колчеданных месторождениях Урала таллий заключен в сфалерите — 0,0003—0,0025, халькопирите — 0,0001—0,0009, пирите — 0,0001—0,0009 и сериците — 0,0001—0,0009%.

Изучение таллиеносности некоторых колчеданных месторождений Урала, произведенное М. С. Воробьевой и Г. М. Тарасевичем (ИМГРЭ), показало, что таллием относительно обогащены колломорфные пириты из сфалерит-халькопирит-пиритового парагенезиса. Содержание в них таллия обычно составляет тысячные доли процента, достигая в некоторых случаях 0,014%. Повышенные концентрации его также типичны для серицита — 0,00048—0,0023 и хлорита — 0,0002—0,0016%. В связи с этим содержание таллия в гидротермально измененных (серицито-хлоритовых) породах выше, чем в неизмененных вулканогенных толщах. Хлорито-серицитовые сланцы, приуроченные к висячему боку рудных тел, относительно обогащены таллием по сравнению с аналогичными породами лежачего бока.

Характерно, что сульфидные минералы поздней кварцево-карбонатной ассоциации колчеданных месторождений различных районов обеднены таллием по сравнению с более ранними парагенезисами. Это установлено М. С. Воробьевой и Г. М. Тарасевичем для месторождений Среднего Урала и Т. Г. Радоновой и Р. Бояджиевой (1961) для колчеданных месторождений Болгарии.

По данным А. А. Гармаша (1960_1), в Золотушинском колчеданно-полиметаллическом месторождении (Рудный Алтай) таллий между главными рудными минералами распределяется следующим образом: в пирите его 0,0003—0,0024, в халькопирите — 0,0005—0,0012, иногда он встречается в сфалерите — до 0,0007 и очень редко в галените —

Таблица 302

Распределение таллия в минералах колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений СССР

Местонахождение	Месторождения	Минерал	Tl, %	Исследователь
Урал	Им. III Интернационала, Левиха, Сибай, Блява, Учалы и др. (колчеданные и медно-цинково-колчеданные)	Серицит	$5 \cdot 10^{-4}$—$9 \cdot 10^{-4}$	В. В. Иванов (1958)
		Пирит	Не обн.—$9 \cdot 10^{-4}$	То же
		Сфалерит	$3 \cdot 10^{-4}$—$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	» »
		Халькопирит	$1 \cdot 10^{-4}$—$9 \cdot 10^{-4}$	» »
		Пирит	Не обн.—$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	Данные М. С. Воробьевой и Ю. М. Тарасевича, ИМГРЭ
		Сфалерит	Не обн.—$2{,}9 \cdot 10^{-3}$	
		Халькопирит	Не обн.—$4{,}9 \cdot 10^{-3}$	
		Серицит	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$—$2{,}3 \cdot 10^{-3}$	То же
		Хлорит	$2 \cdot 10^{-4}$—$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	» »
		Галенит	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	» »
Рудный Алтай	Змеиногорского и Золотушинского районов (колчеданно-полиметаллические)	Серицит	$\sim 1 \cdot 10^{-3}$	А. А. Гармаш (1960$_{1,2}$)
		Пирит	$5 \cdot 10^{-4}$—$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	То же
		Сфалерит	$3 \cdot 10^{-4}$— $7 \cdot 10^{-4}$	» »
		Халькопирит	$3 \cdot 10^{-4}$—$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	» »
		Галенит	$2 \cdot 10^{-4}$— $1 \cdot 10^{-2}$	» »
	Зыряновского р-на (колчеданно-полиметаллические и медные)	Пирит	Не обн.— $5 \cdot 10^{-4}$	В. Д. Баранов (1962)
		Сфалерит	$2 \cdot 10^{-4}$—$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	То же
		Халькопирит	$7 \cdot 10^{-5}$— $6 \cdot 10^{-4}$	» »
		Галенит	Не обн.— $5 \cdot 10^{-4}$	» »
		Хлорит	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$—$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	Данные И. М. Юдина
Кавказ	Северо-Кавказские колчеданные	Пирит	$5 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-4}$	Н. Т. Воскресенская (1961$_1$)
		Сфалерит	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$—$8 \cdot 10^{-4}$	
	Северо-Кавказские колчеданно-полиметаллические	Пирит	Не обн.	То же
		Пирротин	» »	» »
		Халькопирит	» »	» »
		Галенит	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$—$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	» »
Болгария	Радка, Елшица	Пирит	Не обн.—$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	Т. Г. Радонова, Р. Бояджиева (1961)
		Халькопирит	$3 \cdot 10^{-4}$—$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	То же

0,0005%. Кроме того, таллий содержится в сериците (0,001%). В этом и многих других месторождениях Рудного Алтая обращает на себя внимание отсутствие геохимической связи таллия со свинцом. Вместе с тем в целом ряде месторождений колчеданно-полиметаллического типа (Николаевское, Семеновское, Белоусовское, Лениногорское — Рудный Алтай, Текели, Джунгарский Ала-Тау) таллий накапливается в галените (0,001—0,002%), а в некоторых случаях (Текели) его концентрация в этом минерале достигает 0,01—0,05% (Иванов, 1959; Гармаш, 1960$_1$). Об этом же свидетельствуют данные Н. Т. Воскресенской по Буронскому месторождению (см. табл. 302).

В некоторых случаях в рассматриваемых месторождениях высокие концентрации таллия (0,03—0,05%) устанавливаются в колломорфных дисульфидах железа поздних стадий минералообразования (Лениногорское, Николаевское). По-видимому, наиболее высокие концентрации таллия в этом типе гидротермальных месторождений заключены в наиболее близповерхностных образованиях, а также в рудах,

формировавшихся при участии коллоидов. Особенно нагляден в этом отношении пример Ново-Золотушинского месторождения, где одновременно присутствуют колломорфные и зернистые руды (табл. 303).

Таблица 303

Распределение таллия по различным типам руд и минералам Ново-Золотушинского месторождения

(по данным И. М. Юдина)

Руда	Преобладающая текстура	Минеральная ассоциация и рудный минерал	Tl, %
Колчеданная	Колломорфная	Существенно пиритовая	0,0021—0,0065
		» пирито-сфалеритовая	0,0076
	Зернистая	Пирит	0,0001—0,0003
		Халькопирит	0,0003—0,001
Колчеданно-полиметаллическая	Колломорфная	Существенно халькопирито-сфалеритовая	0,006
		Существенно сфалеритовая	0,001
	Гнездово-вкрапленная зернистая	» сфалерито-галенитовая	0,002
		Халькопирит	0,0004—0,0005
		Пирротин	0,0002
		Пирит	Не обн.—0,0001

Поведение таллия в многочисленных типах свинцово-цинковых месторождений изучено еще недостаточно. Имеющиеся данные свидетельствуют о более или менее четкой геохимической связи в них таллия со свинцом, причем содержание таллия в галените и особенно в других минералах обычно довольно низкое и не превышает десятитысячных, реже тысячных долей процента (Иванов и др., 1960). Особенно характерно это для жильных кварцевых и баритовых свинцово-цинковых месторождений. Хорошим примером сказанному являются месторождения Центрального Казахстана (Иванов и др., 1960) и Северного Кавказа (Воскресенская, 1961_1). Из табл. 304, составленной по данным Н. Т. Воскресенской, видно, что в одном из наиболее типичных месторождений этого типа — Садонском — таллий содержится в низких концентрациях, причем наибольшие его количества заключены в галените.

Таблица 304

Распределение таллия по минералам Садонского месторождения

Минерал	Количество проанализированных образцов	Tl, %	Минерал	Количество проанализированных образцов	Tl, %
Галенит . . .	7	$7 \cdot 10^{-5}$—$3 \cdot 10^{-4}$	Халькопирит	2	$8 \cdot 10^{-5}$
Сфалерит . .	8	$4 \cdot 10^{-5}$—$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	Пирротин . . .	3	Не обн.
Пирит . . .	3	$6 \cdot 10^{-5}$—$8 \cdot 10^{-5}$	Хлорит . . .	2	$6 \cdot 10^{-5}$

В поздних, наиболее низкотемпературных порциях гидротермальных растворов значение таллия часто резко возрастает. Во многих случаях наблюдаются специфические сульфоантимонитовые, сурьмяно-мышьяково-ртутные и дисульфидно-железные таллиеносные образования. Содержание таллия в минералах этих руд (сульфосолях, колломорфных

FeS_2, ZnS) достигает в некоторых случаях десятых долей процента. Здесь иногда встречаются собственно таллиевые минералы. Так, в ассоциации с дисульфидами железа, реальгаром и др. установлены лорандит и врбаит (Югославия, США, СССР; Иванов и др., 1960); в ассоциации с сульфоантимонитами и сульфоарсенитами свинца и серебра, галенитом, сфалеритом, дисульфидами железа и реальгаром найден гутчинсонит (Западная Европа, СССР; Seeliger, 1954; Боришанская и др., 1958).

Поведение таллия в сульфоантимонитовом типе таллийсодержащих руд (Восточное Забайкалье) было детально изучено К. Ф. Кузнецовым и др. (1959). В некоторых месторождениях, залегающих в карбонатных породах, он концентрируется (сотые доли процента, иногда до 0,5%) в геокроните, менегените и других сульфоантимонитах свинца и в поздних генерациях галенита (табл. 305).

Таблица 305

Распределение таллия по минералам различных стадий минерализации Екатерино-Благодатского месторождения

(К. Ф. Кузнецов и др., 1959)

Стадия минерализации	Минерал	Наиболее обычное содержание Tl, %
I — кварцево-пиритовая	—	—
II — сфалеритовая	Галенит I	0,001—0,003
III — галенитовая	» II	0,01
IV — кварцево-арсенопиритовая	?	?
V — геокронито-галенитовая	Геокронит	0,1 —0,3
	Галенит III	0,01—0,1
VI — кварцево-карбонатно-сульфоантимонитовая	» IV	0,01—0,1
	Буланжерит	0,01—0,1
	Геокронит	0,1 —0,3

Собственных минералов таллия в месторождениях Восточного Забайкалья пока не обнаружено, несмотря на весьма высокие концентрации его в рудах, тогда как в сходных с ними месторождениях Западной Европы — Бинненталь и Заген-Готтес — известны находки гутчинсонита (Иванов и др., 1960).

Несколько по другому распределен таллий в низкотемпературных месторождениях, состоящих из колломорфных дисульфидов железа или сфалерита. В этих месторождениях в целом ряде случаев весьма высокие концентрации таллия отвечают колломорфным разностям пирита, марказита и иногда сфалерита (сотые — десятые доли процента). Показательно, что в галените из этих месторождений концентрация таллия так же, как и в колчеданных рудах, обычно более низкая. В литературе описаны довольно многочисленные случаи такого распределения таллия (Schroll, 1955; Harańczyk, 1956; Иванов и др., 1960; Воскресенская, Карпова, 1958; Иванов и др., 1960; Дунин-Барковская, 1961). Характер парагенетических ассоциаций, обогащенных таллием, указывает, что они в большинстве случаев образуются в слабокислых условиях (марказит, колломорфный сфалерит). Часто в таллийсодержащих минералах устанавливается повышенное содержание сурьмы (в галените) и мышьяка (в сфалерите, дисульфидах железа и иногда в галените), что дает основание некоторым исследователям (Schroll, 1953; Harańczyk, 1957) связывать присутствие таллия в этих минералах с наличием собственных

его минералов. Во многих случаях в парагенезисе с дисульфидами железа, содержащими большое количество таллия (десятые доли процента), а также реальгаром установлены минералы таллия—лорандит, врбаит (СССР, Югославия), а в ассоциации с колломорфным сфалеритом и галенитом — гутчинсонит (Боришанская и др., 1958).

Анализ данных по гидротермальным месторождениям, для которых характерно такое поведение таллия (как при очень высоких, так и при обычных его содержаниях), показывает, что все они, по-видимому, образовались из коллоидных растворов: колчеданные руды Урала, Кавказа и Казахстана, колчеданно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая, Салаира, Джунгарского Ала-Тау, галлийсодержащие полиметаллические месторождения Кавказа и Западной Европы. Таллий в этих месторождениях либо более или менее равномерно распределяется между главными рудообразующими минералами, либо входит в повышенных концентрациях в колломорфные дисульфиды железа или сфалерит, не отдавая предпочтения минералам свинца. Такое поведение таллия указывает на сорбцию его сульфидами, образовавшимися из коллоидных растворов, и главным образом дисульфидами железа.

В ряде случаев концентрация таллия в колломорфных пирите и сфалерите достигает нескольких десятых долей процента (Иванов, 1959, Иванов и др., 1960; Иваницкий, Гварамадзе, 1957; Нагańczyk, 1956; Великий, Волгин, 1962). В этом случае руды должны рассматриваться как собственно таллиевые. Примеры таких месторождений будут подробно охарактеризованы в III томе «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов» и здесь нами не рассматриваются. Отметим только, что собственно таллиевая минерализация, с одной стороны, связана генетически с телетермальными свинцово-цинковыми месторождениями силезского типа, а с другой — с сурьмяно-мышьяково-ртутными и урановыми месторождениями. В связи с этим важно подчеркнуть, что в большинстве случаев главный минерал телетермальных свинцово-цинковых вкрапленных руд, залегающих в известняках,— галенит содержит 0,0001—0,002% Tl (Южный Казахстан). Примерно в таком же количестве таллий находится в главных минералах сурьмяно-ртутных месторождений (табл. 306). Интересно, что кол-

Таблица 306

Содержание таллия в минералах Джижикрутского сурьмяно-ртутного месторождения (по данным А. С. Великого, В. Ю. Волгина, А. В. Плеско и В. В. Тихомировой)

Минерал	Количество проанализированных образцов	Tl, %	Минерал	Количество проанализированных образцов	Tl, %
Антимонит кристаллический	13	Не обн.—0,004	Киноварь	4	Не обн.—0,006
			Реальгар	5	Не обн.—0,0002
То же, колломорфный	11	Не обн.—0,0043	Аурипигмент	4	Не обн.—0,0017

ломорфный антимонит содержит таллий гораздо чаще, чем кристаллический. Причем в одном и том же месторождении, если антимонит ассоциирует с дисульфидами железа, характеризующимися высокой таллиеносностью, он не содержит таллия. Приведенное в качестве примера Джижикрутское месторождение заметно обогащено таллием за счет таллиеносных дисульфидов железа (Иванов и др., 1960; Великий, Волгин, 1962). В случае, если последние, являющиеся лучшими концент-

раторами таллия, в этих условиях обеднены им, то такие минералы, как антимонит и киноварь, не содержат или почти не содержат таллия. Это, например, наблюдается в некоторых ртутных и ртутно-мышьяковых месторождениях Северного Кавказа (Воскресенская, 1961_2).

Высокие концентрации таллия известны в низкотемпературных гидротермальных месторождениях, залегающих в самых различных породах: в карбонатных (Восточное Забайкалье, Силезия и др.), в песчаниках и известняках (Средняя Азия, Югославия), в различных изверженных породах (Кавказ). Таким образом, создается впечатление, что состав вмещающих пород не является решающим фактором, определяющим концентрацию или рассеяние таллия в гидротермальных рудах. Тем не менее во многих случаях, как это показано К. Ф. Кузнецовым и Г. М. Мейтувом, для Восточного Забайкалья с несомненностью устанавливаются факты влияния вмещающих пород на распределение таллия. Они выражаются в том, что в сульфидах месторождений, залегающих в карбонатных породах, содержание этого элемента обычно выше, чем в тех же минералах из месторождений, находящихся в пространственной связи с алюмосиликатными породами. Примером этому могут служить также некоторые колчеданные и полиметаллические месторождения, залегающие в эффузивных и других силикатных породах. Под воздействием на эти породы гидротерм (особенно на ранних высокотемпературных стадиях процесса) обычно образуется большое количество калиевых и железо-магниевых алюмосиликатов (серицит, хлорит и др.), которыми таллий интенсивно поглощается из растворов. В результате этого сульфидные минералы таких месторождений обычно обеднены таллием (Урал, Рудный Алтай). Сульфиды аналогичных месторождений, в которых роль гидротермальных калиевых силикатов менее значительна (Джунгарский Ала-Тау), характеризуются несколько большими концентрациями таллия.

В то же время известны случаи, когда сульфидные руды, образовавшиеся метасоматическим путем по таллийсодержащим силикатным породам (серицитовым), оказываются относительно обогащенными таллием. Так, в частности, склонен объяснять А. А. Гармаш (1960) повышенную таллиеносность галенитов из некоторых месторождений Рудного Алтая.

Среди гидротермальных месторождений, содержащих небольшое количество таллия, имеется группа так называемых метаморфизованных месторождений, в которых, очевидно, поведение таллия зависит от степени и характера метаморфизма руд. Наиболее сильно метаморфизованные месторождения при прочих равных условиях обеднены таллием за счет самоочистки руд от примесей, имеющей место при их перекристаллизации (Иванов, 1961). К такому же выводу пришла Н. Т. Воскресенская (1961_2) для колчеданно-полиметаллических месторождений Кавказа. Этим мы объясняем тот факт, что высокие концентрации таллия и таллиевые минералы установлены в месторождениях наиболее молодого возраста (Иванов, 1959).

Большое значение на поведение таллия оказывают и общие металлогенические особенности рудной провинции, в которой формировались месторождения. Часто однотипные таллийсодержащие месторождения, развитые в различных рудных районах, характеризуются различным поведением таллия (Иванов и др., 1960). Примером могут служить колчеданно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая и Джунгарского Ала-Тау или, например, обогащенные сульфоантимонитами свинца месторождения Восточного Забайкалья и Кавказа; сурьмяно-ртутные месторождения Средней Азии и Кавказа и т. д.

Наибольший интерес в отношении масштабов таллиеносности и суммарных запасов таллия в СССР представляют месторождения верхнепалеозойского возраста — многочисленные полиметаллические и колчеданные месторождения Урала, Средней Азии и Казахстана. Все мезокайнозойские таллийсодержащие месторождения имеют меньшие размеры, но обычно отличаются более высокими содержаниями таллия, почему и представляют наибольший интерес для поисков собственно таллиевого оруденения. В этих месторождениях образовались руды с собственными минералами таллия и наиболее высокими его содержаниями в сульфидах, главным образом коллоидного происхождения. Наибольшее количество рудопроявлений с высокими концентрациями таллия известно в районах средиземноморской складчатости, в частности, к этой территории приурочено подавляющее большинство находок собственно таллиевого оруденения (Швейцария, Югославия, Кавказ, Средняя Азия). В то же время для эндогенной металлогении Тихоокеанского пояса таллий не является характерным элементом (Иванов, 1962).

Таллий в экзогенном процессе

В гипергенных условиях часть таллия, перешедшего в процессе окисления сульфидных месторождений в раствор (растворимость Tl_2SO_4 48 *г/л* при $t=20°$), тут же фиксируется. Минералами-носителями таллия в этих условиях являются главным образом различные гели, гидроокислы марганца, сульфаты щелочных металлов и свинца и некоторые другие менералы (табл. 307).

Наибольшие концентрации таллия в зоне окисления отвечают ярозиту, плюмбоярозиту и гидроокислам марганца, т. е. в этом процессе

Таблица 307

Содержание таллия в минералах зоны окисления таллийсодержащих месторождений

Минерал	Количество проанализированных образцов	Tl, %	Исследователь
Ярозит	6	$1\cdot10^{-3}$—$6\cdot10^{-1}$	В. В. Иванов и др. (1960)
»	2	$1{,}3\cdot10^{-1}$—$5{,}5\cdot10^{-1}$	Т. П. Новикова (1957)
»	10	$1\cdot10^{-4}$—$7{,}9\cdot10^{-3}$	Э. А. Дунин-Барковская (1961)
»	2	1,75—2,04	В. В. Могаровский (1961)
»	4	$1{,}5\cdot10^{-2}$—$1{,}3\cdot10^{-1}$	А. С. Великий, В. Ю. Волгин (1962)
Плюмбоярозит	7	$6\cdot10^{-4}$—$2{,}2\cdot10^{-2}$	Э. А. Дунин-Барковская (1961)
Алунит	2	Сл.—$2\cdot10^{-4}$	То же
Гидроокислы марганца	5	$5\cdot10^{-3}$—$3\cdot10^{-2}$	И. П. Новохатский, С. К. Калинин (1947)
» »	4	$5\cdot10^{-3}$—$1\cdot10^{-2}$	В. В. Иванов и др. (1960)
» »	>10	$1\cdot10^{-3}$—$2{,}3\cdot10^{-1}$	М. Ф. Куликова (1962)
» »	1	$9{,}5\cdot10^{-3}$	Э. А. Дунин-Барковская (1961)
Гидроокислы железа	>10	$6\cdot10^{-4}$—$5\cdot10^{-3}$	М. Ф. Куликова (1962)
» »	18	$2\cdot10^{-4}$—$1{,}8\cdot10^{-3}$	Э. А. Дунин-Барковская (1961)
Галлуазит, аллофан	2	$1{,}2\cdot10^{-3}$—$2{,}5\cdot10^{-3}$	То же
Церруссит	>10	Не обн.—$4\cdot10^{-3}$	М. Ф. Куликова (1962)
»	2	Сл.	Э. А. Дунин-Барковская (1961)
Халькантит, госларит	2	$2\cdot10^{-4}$—$5\cdot10^{-4}$	То же
Кермезит	>10	$1{,}4\cdot10^{-3}$—$7\cdot10^{-3}$	В. Ю. Волгин, А. С. Великий (1962), данные В. В. Тихомировой

таллий ассоциирует с калием, свинцом и марганцем. Необходимо подчеркнуть, что железные шляпы таллийсодержащих месторождений обеднены этим элементом относительно первичных руд. Особенно бедны таллием продукты первых этапов процесса окисления — простые сульфаты (Дунин-Барковская, 1961; Могаровский, 1961; Куликова, 1962). На более поздних этапах при образовании ярозита и гидроокислов марганца часть таллия входит в их состав, однако в дальнейшем при развитии по ярозиту гидроокислов железа таллий снова выносится. Во вторичных минералах свинца таллий не накапливается, его содержание в них не превышает тысячных долей процента, составляя обычно десятитысячные и менее. Небольшая концентрация таллия происходит в конечных продуктах окисления, в таких минералах, как биндгеймит, миметезит, что по М. Ф. Куликовой (1962) может быть связано с образованием плохо растворимых в воде соединений таллия с мышьяковистой и метамышьяковистой кислотами —$TlAsO_3$ и $TlAsO_2$. Этим же исследователем для свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья показано, что в месторождениях, залегающих в алюмосиликатных породах, миграция таллия в зоне окисления происходит более интенсивно по сравнению с месторождениями, залегающими в карбонатных породах. Вместе с тем наибольшие содержания таллия (десятые доли процента) в других районах устанавливаются в ярозитах, образующихся при окислении богатых таллием руд, залегающих в алюмосиликатных породах (Средняя Азия, Кавказ). Эти, ярко окрашенные (красные, оранжевые, желтые) «таллийсодержащие охры» могут быть использованы как поисковый признак на собственно таллиевое оруденение (Иванов, 1958_2; Могаровский, 1961).

Часть таллия, перешедшего в зоне окисления в раствор, может проникнуть в зону вторичного сульфидного обогащения и, отложившись в зоне низких кислородных потенциалов, произвести обогащение руд таллием, вероятно, вплоть до образования собственных его минералов — гутчинсонита, лорандита или врбаита. Первые два, видимо, будут образовываться в том случае, если первичные руды были представлены таллийсодержащими дисульфидами железа и содержали небольшие количества меди и серебра.

Как уже отмечалось, большая часть таллия выносится водами из зоны окисления и либо рассеивается в общем кругообороте грунтовых вод, либо адсорбируется по пути глинистыми минералами. В случае заметного накопления таллия в водоемах и в сильно окислительных условиях он может переходить в $Tl(OH)_3$, который быстро дегидратируется и при наличии марганца в виде Tl_2O_3, вероятно, изоморфно входит в аналогичный по структуре Mn_2O_3, либо сорбируется марганцевыми окислами (Воскресенская, Усевич, 1957), содержащими двуокись марганца. В этом случае также могут образовываться концентрации таллия, а в некоторых случаях и крупные скопления этого элемента.

Распространение таллия в осадочных породах изучено очень слабо (Краускопф, 1959; Холодов, 1959; Иванов и др., 1960). А. П. Виноградов (1956) среднее содержание таллия для осадочных пород принимает равным 0,0002%. Однако в большинстве случаев содержание его в осадочных породах не превышает $n \cdot 10^{-5}$, причем наибольшие концентрации таллия отмечаются в глинистых породах (табл. 308). В известняках Шоу таллия не обнаружил.

По данным И. и В. Ноддаков, концентрация таллия в морской воде составляет менее $1 \cdot 10^{-6}$%. Гольдшмидт (1954) обнаружил следы этого элемента в солях, выпаренных из морской воды.

Таблица 308

Содержание таллия в осадочных породах

Порода	Местонахождение	Количество проанализированных образцов	Tl, %	Исследователь
Песчаники	Западная Европа	23	$2 \cdot 10^{-4}$	Preuss (1940)
»	США, Финляндия, Эстония	3	$8 \cdot 10^{-5}$	Shaw (1952)
Песчано-глинистые соленосные отложения	Казахстан	5	$2 \cdot 10^{-4}$	В. В. Иванов и др. (1960)
Песчано-глинистые сланцы	Африка	1	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	Brooks, Ahrens (1961)
Песчаники	Северный Кавказ	2	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	Н. Т. Воскресенская и др. (1960)
Песчано-глинистые сланцы	Африка	1	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	Brooks et al. (1960)
Глины	Северный Кавказ (майкопские отложения)	2	$7 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская и др. (1962)
»	СССР, Финляндия, США	3	$3 \cdot 10^{-5}$	Shaw (1952)
» железистые	США	1	$7 \cdot 10^{-4}$	То же
Лёсс	»	1	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	» »
Сланцы	Западная Европа	36	$2 \cdot 10^{-4}$	Preuss (1940)
»	Забайкалье	1	$6 \cdot 10^{-4}$	А. А. Ситник (1960)
Глины, глинистые сланцы	Разные районы	18	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	Shaw (1957)
Сланцы	Саяны	1	$2 \cdot 10^{-4}$	Ю. С. Слепнев (1961)
Глинистые породы	Разные районы	323	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	Canney (1952)
Алевролиты	Забайкалье	1	$5 \cdot 10^{-4}$	А. А. Ситник (1960)
Мергель глинистый	Северный Кавказ	2	$2{,}2 \cdot 10^{-4}$	Н. Т. Воскресенская и др. (1962)
» известковистый	» »	2	$8 \cdot 10^{-5}$	То же
Известняк глинистый	» »	2	$7 \cdot 10^{-5}$	» »
Диктионемовые сланцы	Эстония	1	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	Shaw (1952)
Известняк	Кавказ »	1	$4 \cdot 10^{-5}$	Н. Т. Воскресенская (1959)
Известняк мраморизованный	» »	1	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	То же
Карбонатная порода и известковистый ил	Разные районы	3	$5 \cdot 10^{-6}$	Shaw (1952)
Ил Fe-Mn, глубоководный	Тихий и Атлантический океаны	5	$3 \cdot 10^{-5}$	То же
Марганцевые конкреции	То же	1	$30—100 \cdot 10^{-4}$	» »

Еще хуже изучено поведение таллия в процессе диагенеза и осадочного рудообразования. В. В. Щербиной (1956) и нами (Иванов и др., 1960) указывалось, что наиболее перспективными для нахождения таллия являются марганцевые месторождения. В настоящее время уже известно несколько марганцевых месторождений, в составе которых установлена примесь таллия. Наибольшими содержаниями этого элемента (тысячные—сотые доли процента) характеризуются пиролюзит-браунитовые руды марганцевого месторождения Джезды (Центральный Казахстан). Таллий в нем в основном концентрируется в псиломелане (Воскресенская, Усевич, 1957). Однако генезис таллиевых концентраций здесь не ясен. А. А. Максимов (1958) и Н. Т. Воскресенская и др.

(1961), исходя из четкой корреляции в рудах таллия со свинцом и приуроченности наибольших скоплений этих элементов к тектоническим нарушениям, пришли к выводу об инфильтрационном их происхождении.

В связи со сказанным большой интерес представляет наличие таллия в современных железо-марганцевых конкрециях, образующихся в больших количествах на дне Тихого и Атлантического океанов. Спектральный анализ этих колломорфно-концентрических образований показывает повышенные содержания таллия (около 0,001—0,01%), а также присутствие свинца, висмута, цинка, молибдена, фосфора и других элементов.

В месторождениях калийных солей, бокситах и углях таллий присутствует обычно в десятитысячных долях процента и ниже.

Сведений о нахождении таллия в животных и растительных организмах также очень мало (Rankama, Sahama, 1950), и все они свидетельствуют о весьма низких его содержаниях — $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-7}$%.

Таблица 309

Основные генетические типы концентраций таллия
(Иванов, 1959)

Процесс минералообразования	Минералого-геохимическая ассоциация	Основные минералы-носители таллия	Примеры
	Эндогенные		
Метасоматический магматический	1. Таллий-цезий-рубидиевые амазонитовые граниты	Амазонит, слюды	Казахстан
Пегматитовый и пневматолито-гидротермальный	2. Таллий-литий-рубидиевые замещенные пегматиты натро-литиевого ряда	Слюды, поллуцит, микроклин (амазонит)	Европейская часть СССР
	3. Таллий-рубидий-литиевые грейзены	Слюды	Сибирь
Гидротермальный	4. Сфалерито-халькопирито-(галенито)-колчеданная	Сфалерит, халькопирит, дисульфиды железа, галенит, серицит, хлорит	Николаевское, Лениногорское, Учалинское и др. (Урал, Рудный Алтай)
	5. Галенито-сфалеритовая	Галенит, дисульфиды железа	Кавказ, Казахстан
	6. Сульфоантимонито-таллиевая	Геокронит, буланжерит, менегенит, галенит	Ивановское, Екатерино-Благодатское и др. (Восточное Забайкалье)
	7. Собственно таллиевое оруденение	Марказит, пирит, лорандит, врбаит, гутчинсонит, галенит, сфалерит	Кавказ, Западная Европа
	8. Сурьмяно-мышьяково-ртутно-таллиевая	Пирит, марказит, лорандит	Югославия, Средняя Азия
	Экзогенные		
Осадочный (возможно эпигенетический)	9. Таллийсодержащее марганцевое оруденение	Марганцевые минералы (псиломелан)	Джезды и др. (Казахстан)

* *
*

Заканчивая краткий обзор основных геохимических особенностей таллия, можно заключить, что в различных концентрациях и в ассоциации с разными элементами он присутствует в довольно большом числе генетических типов месторождений. В табл. 309 приведены главные генетические типы месторождений, в которых к настоящему времени обнаружены повышенные концентрации таллия.

К факторам, благоприятствующим нахождению повышенных концентраций таллия в гидротермальных образованиях, относятся: а) наличие в рудном комплексе сульфидов свинца, цинка, дисульфидов железа и сульфосолей свинца; б) низкие температуры образования и малые глубины формирования месторождений; в) повышенная роль мышьяка и сурьмы в низкотемпературном рудном комплексе; г) образование руд из коллоидных растворов; д) относительно молодой возраст месторождений (Иванов, 1958).

Удачное сочетание благоприятных факторов приводит к образованию повышенных концентраций этого элемента в гидротермальных месторождениях и наоборот.

Намечаются три основные геохимические природные ассоциации таллия:

1) в высокотемпературных магматических, метасоматических и пегматитовых образованиях он ассоциирует с калием, рубидием и цезием;

2) в средне- и низкотемпературных гидротермальных месторождениях — со свинцом, железом, цинком, медью, мышьяком и сурьмой;

3) в гипергенных образованиях в связи с марганцевыми месторождениями.

Совершенно не изучены, но могут представить интерес железорудные образования, особенно с наложенной сульфидной минерализацией.

Основными источниками попутной добычи таллия являются продукты и отходы переработки гидротермальных колчеданных, колчеданно-полиметаллических и свинцово-цинковых руд, содержащих низкие концентрации таллия (десятитысячные — тысячные доли процента). Месторождения с высокими содержаниями таллия (см. табл. 309—6, 7, 8) представляют интерес для селективного его извлечения.

ГЕРМАНИЙ

Германий был открыт в 1886 г. Винклером. Он оказался тождественным элементу «экасилицию», существование и свойства которого были предсказаны Д. И. Менделеевым в 1870 г.

Германий расположен в четвертой группе периодической системы Д. И. Менделеева, в подгруппе углерода, между кремнием и оловом. Его атомный номер 32, атомный вес 72, 60. В настоящее время известно пять природных устойчивых изотопов германия: Ge^{70}, Ge^{72}, Ge^{73}, Ge^{74} и Ge^{76}. Наиболее распространены из них изотопы с массовыми числами 74 (36,5%), 72 (27,4%) и 70 (20,5%); встречаются реже Ge^{73} (7,8%) и Ge^{76} (7,8%). Помимо природных изотопов, у германия известно девять искусственных короткоживущих изотопов: Ge^{65}, Ge^{66}, Ge^{67}, Ge^{68}, Ge^{69}, Ge^{71}, Ge^{75}, Ge^{77}, Ge^{78}.

Структура атома германия: $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ (3s)^2\ (3p)^6\ (3d)^{10}\ (4s)^2\ (4p)^2$. Радиус атома 1,39 Å, атомный объем 13,2 *см*^{3}*/г · атом*[1] (Джонсон, 1956). Потенциал ионизации для первого электрона 8,09; второго — 15,86; третьего — 34,07; четвертого — 45,5 *эв*; ионный потенциал Ge^{4+} — 9,09; ЭК — 10,53; электроотрицательность Ge^{4+} — 265 *ккал/г · атом*. Кристаллическая решетка металлического германия кубическая, типа алмаза с параметром 5,65 Å.

Металлический германий имеет светло-серый цвет, сравнительно высокую твердость и очень хрупкий. Плотность его 5,36 (при 20°), температура плавления 937,2° С; температура кипения ~2700° С. Устойчив на воздухе, вода и растворы щелочей на него не действуют.

Германий обладает свойствами металла и металлоида. Характерным и практически важным свойством его является высокое удельное электросопротивление, достигающее 50—60 *ом/см*.

В соответствии со строением наружной электронной оболочки атома германий может быть двух- и четырехвалентным положительным ионом. Обе валентности его проявляются как в гипогенных, так и в гипергенных процессах. Более характерны и устойчивы соединения четырехвалентного германия.

С кислородом германий образует два окисла: двуокись GeO_2 и окись GeO. Двуокись германия и ее гидрат амфотерны с преобладанием кислотных свойств. Известны две модификации двуокиси германия. Одна из них имеет структуру рутила, другая (более распространенная) — структуру низкотемпературной модификации кварца. Окись германия хорошо растворяется в галоидоводородных кислотах с образованием солей. Гидроокись двухвалентного германия обладает слабо выраженными основными свойствами.

---

[1] По А. Е. Ферсману (1934), атомный объем германия 13,41 *см*^{3}*/г · атом*.

С водородом германий образует гидриды (германоводороды), близкие по строению к соответствующим угле- и кремневодородным соединениям, а также металлоорганические соединения.

Германий, как и все элементы второй подгруппы четвертой группы, легко реагирует с галогенами, образуя большое количество соединений типа RX_4 и RX_2. Одним из наиболее важных галогенидов германия является тетрахлорид германия, свойства которого широко используются в технологии и аналитической практике.

Германий образует соединения с серой: дисульфид — GeS_2 и моносульфид — GeS. Они могут быть получены действием сероводорода на кислые растворы, содержащие ионы Ge^{4+} и Ge^{2+}. Для дисульфида германия характерно растворение в сернистых щелочах с образованием солей сульфогерманиевой кислоты (сульфогерманатов типа Na_2GeS_3). Аналогичные соединения известны и для олова (сульфостаннаты). Для получения дисульфида германия в растворе необходим избыток свободной кислоты, чтобы избежать образования растворимых сульфогерманатов. Следует отметить, что если по свойствам кислородных соединений германий близок к кремнию, то по свойствам своих сернистых соединений он резко отличается от него. Сульфогерманаты — соединения очень прочные и разлагаются только концентрированными кислотами, а SiS_2 — соединение непрочное, разлагается водой. В сернистых соединениях германий больше всего напоминает мышьяк, отчасти — олово и сурьму.

Германий имеет способность к образованию комплексных соединений. Обладая внешней 18-электронной оболочкой, ионы четырехвалентного германия являются сильными поляризаторами и легко поляризуются сами (Меерсон, Зеликман, 1955; Джонсон, 1956 и др.).

В природных процессах германий тесно связан с элементами, имеющими сходное с ним расположение в периодической системе Д. И. Менделеева (по группе и горизонтальному ряду): кремнием, оловом, свинцом, цинком, медью, мышьяком, галлием.

В подгруппе углерода, к которой принадлежит германий, геохимическая связь германия с другими элементами уменьшается в направлении книзу и слабо проявлена с самым нижним элементом — свинцом. Это согласуется с указанием А. Е. Ферсмана (1937) о роли и значении вертикального направления менделеевской таблицы в химии и геохимии, в частности, в процессах изоморфного замещения элементов в природных образованиях: ионные радиусы элементов почти во всех группах закономерно растут книзу и это обусловливает ограниченную изоморфную смесимость элементов в вертикальном направлении.

Менее отчетливо проявляется связь германия с элементами другой подгруппы четвертой группы: титаном, цирконием и гафнием.

В таблице Д. И. Менделеева германий располагается в сульфидном или металлическом поле (по А. Е. Ферсману). Элементы этого поля дают с S, As, Se более прочные и более экзотермические постройки, чем с кислородом. Потенциал ионизации у них выше, чем у элементов соседнего кислотного поля, вследствие чего они труднее переходят в ионизированное состояние и охотнее дают атомные или металлические постройки, чем ионные. В соответствии с этим А. Е. Ферсман считает, что именно атомные, а не ионные радиусы предопределяют геохимические черты элементов металлического поля менделеевской таблицы.

Германий расположен в самой верхней части металлического поля и у него, благодаря родству с кислородом, характерные черты элементов металлического поля проявлены в меньшей степени. Он может входить в атомные и ионные структуры. По величине атомного радиуса

Таблица 310

Кристаллохимические свойства германия и некоторых близких к нему элементов

	Ge		Li	Mg	Si	Ti	Fe		Cu	Zn	Ga	As		Zr	Mo	Sn	Исследователь
Порядковый номер . . .	32		3	12	14	22	26		29	30	31	33		40	42	50	—
Атомный вес	72,60		6,940	24,32	28,09	47,90	55,85		63,54	65,38	69,72	74,91		91,22	95,95	118,70	—
Атомный радиус, Å (при коорд. 12)	1,39		1,57	1,60	1,30	1,45	1,27		1,28	1,36	1,37	1,45		1,60	1,40	1,59	Green (1959)
Заряд	2	4	1	2	4	4	2	3	2	2	3	3	5	4	4	4	—
	—	0,44	0,78	0,74	0,39	0,64	0,83	0,67	—	0,83	0,62	0,69	0,47	0,87	0,68	0,74	Гольдшмидт
Ионный радиус, Å . . .	0,73	0,53	0,68	0,66	0,42	0,68	0,74	0,64	0,72	0,74	0,62	0,58	0,46	0,79	0,70	0,71	Ahrens (1952)
	0,65	0,44	0,68	0,74	0,39	0,64	0,80	0,67	0,80	0,83	0,62	0,69	0,47	0,82	0,68	0,67	Н. В. Белов и Г.Б.Бокий (1959)
Координационное число .	6	4	6	6	4	6	6	6	6	6	6	6	4	6—8	6	6	—
Потенциал ионизации *, *эв*	15,86	45,50	5,39	14,97	44,95	44,66	16,24	—	20,28	17,89	30,58	28,19	62,4	33,83	—	40,57	Green (1959)
Электроотрицательность, *ккал/г·атом*	—	265	125	174	270	260	185	245	235	208	235	220	310	200	—	235	А. С. Поваренных (1955); Green (1959)
Коэффициент ионного замещения	—	0,46	0,48	0,14	0,48	0,28	0,14	0,22	0,14	0,14	0,22		0,60	0,20	0,28	0,14	То же
Коэффициент энергии решетки	—	2320	155	590	2500	2150	580	1280	630	610	1300	1265	3735	1980	2170	2080	» »
ВЭК	5,26	2,63	0,55	1,05	2,15	2,10	1,06	1,71	1,05	1,10	1,80	—	—	1,96	2,12	1,98	А. Е. Ферсман (1937)

* Величины потенциалов ионизации по Аренсу несколько отличаются от приводимых, в частности, Ge^{4+} 45,7*эв*; Si^{4+} 45,1*эв*.

германий ближе всего стоит к галлию, цинку, мышьяку и молибдену, в меньшей мере — к кремнию и титану (табл. 310). По размеру ионного радиуса четырехвалентный германий наиболее близок к кремнию и пятивалентному мышьяку. Двухвалентный германий при значении $R_i = 0{,}65$ Å (по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию) близок только к элементам другой валентности: Li^{1+}, Sn^{4+}, Fe^{3+}, Mo^{4+}, Ti^{4+}, в меньшей степени — к As^{3+}, Ga^{3+}. Если принять величину радиуса иона Ge^{2+} равной 0,73 Å (по Аренсу), то среди изовалентных ионов германию будут близки Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} (а также Ni^{2+} и Co^{2+}, кристаллохимические параметры которых очень сходны с Fe^{2+} и не приведены в табл. 310 вследствие ее загруженности). Сходство ионных радиусов Ge^{2+} и указанных элементов вполне допускает изоморфизм между ними и, возможно, этим (в некоторой мере) объясняется частое нахождение германия в минералах железа, меди и цинка. Среди гетеровалентных ионов Ge^{2+} (при значении R_i по Аренсу) имеет сходство с Sn^{4+} и Mo^{4+} и в меньшей степени — с Ti^{4+}, Li^{1+} и Mg^{2+} (см. табл. 310).

Ионы германия относятся А. Е. Ферсманом (1937) к типу купро (или тип 18-электронных оболочек) и входят в группу никеля совместно с Cu, Zn, Ga, As, Se.

Общие данные по геохимии германия впервые были изложены Гольдшмидтом и Петерсом в 1933 г. в небольшой работе, которая в течение более чем двух десятилетий являлась основным источником сведений по этому вопросу. Отдельные черты геохимии германия кратко освещались в работах других исследователей (Papish, 1928, 1929; Goldschmidt, 1930; Гольдшмидт, 1937; I. u. W. Noddack, 1930; Сауков, 1934; Боровик, Прокопенко, 1938; Ферсман, 1933—1939; Абрамов, Русанов, 1939; Rankama, Sahama, 1950; Kimura a. oth., 1952; Harris, 1954 и др.).

В последние годы в связи с возросшим интересом к германию со стороны промышленности оживились работы по геохимии этого элемента, что нашло отражение во многих печатных сообщениях (Onishi, 1956; El Wardani, 1957, 1958; Frondel, Ito, 1957; Эфендиев, 1958; Жукова, 1959; Burton, Culkin, 1959 и др.). Однако до настоящего времени изученность геохимии германия остается еще слабой.

Германий как полупроводник широко применяется в качестве кристаллических детекторов, выпрямителей и усилителей (диоды, триоды), используемых в радиотехнике, радарных установках, телемеханике, счетных машинах и других областях полупроводниковой электроники. Он применяется также для изготовления термистеров, фотоэлементов и термоэлементов. В небольших количествах германий используется при производстве оптического стекла, в металлургической промышленности в сплавах (с Au, Al, Mg, Cu) и в медицине для изготовления лекарств при лечении малокровия и сонной болезни.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Германий относится к числу малораспространенных рассеянных элементов. Он обладает сидерофильными, литофильными и халькофильными свойствами.

Спектроскопически линии германия были обнаружены Роуландом (Rowland, 1891) в атмосфере солнца. В настоящее время содержание этого элемента в солнечной атмосфере оценивается в $0{,}08 \cdot 100$ *мг/м*$^{-2}$ (Rankama, Sahama, 1950).

Многочисленными исследованиями (I. u. W. Noddack, 1930; Heide, 1933; Гольдшмидт, 1930, 1938 и др.) установлено, что германий в метеоритах концентрируется в основном в никелистом железе — 0,02—0,03,

в меньшем количестве в троилите — примерно 0,003 и в незначительном количестве в каменных метеоритах — 0,001—0,0005%. Исследования последних лет (Onishi, 1956; El Wardani, 1956 и др.) подтверждают преимущественное обогащение германием железистой фазы метеоритов, что свидетельствует о явном преобладании у германия сидерофильных свойств в космических условиях.

По аналогии с характером распределения германия в метеоритных фазах можно предполагать значительную концентрацию германия в глубинных никель-железных зонах Земли.

Германий в течение длительного периода времени после его открытия считался одним из редчайших химических элементов земной коры. Вначале кларк его оценивался очень низкими величинами — $n \cdot 10^{-10}$ и $n \cdot 10^{-9}$% (Vogt, 1898; Clarke, Washington, 1924). Это казалось отклонением от общих геохимических закономерностей, так как, обладая четным и относительно низким порядковым номером, германий должен был бы отличаться значительно большей распространенностью в природе. В результате дальнейших исследований и по мере совершенствования методов определения германия кларк его неуклонно повышался (табл. 311).

Таблица 311

Среднее содержание германия в земной коре

Год	Ge, %	Исследователь	Год	Ge, %	Исследователь
1898	$n \cdot 10^{-10}$	Vogt	1937	$7 \cdot 10^{-4}$	Goldschmidt
1924	$n \cdot 10^{-9}$	Clarke, Washington	1933—1939	$4 \cdot 10^{-4}$	А. Е. Ферсман
1924—1930	$2 \cdot 10^{-8}$	Berg	1949	$7 \cdot 10^{-4}$	А. П. Виноградов
1925—1930	$<10^{-8}$	В. И. Вернадский	1956	$2 \cdot 10^{-4}$	»
1932	$1 \cdot 10^{-6}$	I. u. W. Noddack	1958	$2 \cdot 10^{-4}$	Mason
1932	$1 \cdot 10^{-4}$	Berg			

До недавнего времени, согласно подсчетам Гольдшмидта (1937) и А. П. Виноградова (1949), весовой кларк германия в земной коре принимался равным $7 \cdot 10^{-4}$%. Результаты исследований, проведенных в последние годы (Onishi, 1956; El Wardani, 1957; Виноградов, 1956; Burton, Culkin, 1959), показали, что эта цифра является несколько завышенной и в действительности кларк германия соответствует значению $1{,}5 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-4}$%. А. П. Виноградов (1956) и Мезон (Mason, 1958) принимают кларк германия в настоящее время равным 0,0002%. Однако для получения более точной величины кларка необходимо проведение исследований на более обширном материале, чем это имело место до сих пор.

Германий, вследствие незначительности содержания в земной коре и геохимического сродства к некоторым широко распространенным элементам, обнаруживает ограниченную способность к образованию собственных минералов, рассеиваясь в решетках других минералов.

В настоящее время известно девять собственных минералов этого элемента с содержанием 1,82—29,0% Ge (табл. 312). В собственно германиевых минералах сконцентрирована незначительная часть этого элемента, так как, несмотря на высокие содержания в них германия, они немногочисленны и редки в природе.

Большинство минералов германия относится к группе сложных сульфидов (сульфосолей), недавно открыты единичные представители гидроокислов и сульфатов. Принадлежность германиевых минералов

Таблица 312

Минералы германия

Минерал	Формула	Содержание Ge, %	Примечание
Германит	$Cu_3(Ge, Fe)S_4$	6—10	
Реньерит	$Cu_3(Fe, Ge)S_4$	5,5—7,7	
Аргиродит	Ag_8GeS_6	3,6—7	
Канфильдит	$Ag_8(Sn, Ge)S_6$	До 1,82	
Ультрабазит	$Pb_{28}Ag_{22}Sb_4Ge_3S_{51}$	2,20	
Неназванный минерал	$(Ni, Cu)_2GeS_4$	?	Минерал открыт недавно в рудах месторождения Тзумеб (Strunz 1959). Формула предварительная, содержание Ge неизвестно
Флейшерит	$Pb_3Ge^{2+}[(OH)_4(SO_4)_2]\cdot 4H_2O$	6,70 (8,18 GeO)	Первоначально описан (Frondel, Ito, 1957) как основной сульфат свинца и германия. Более детально исследован Фронделем и Штрунцем (Frondel, Strunz, 1960)
Итоит	$Pb_3[GeO_2(OH)_2(SO_4)_2]$	?	Открыт недавно; представляет собой продукт изменения флейшерита (Frondel, Strunz, 1960)
Стоттит	$Fe[Ge(OH)_6]$	29,0	

к сульфосолям, по-видимому, находится в связи со способностью его к образованию комплексных сульфоанионов.

Все первичные минералы германия образуются в условиях гидротермального сульфидного процесса предположительно при средних и низких температурах. Характерной для основных германиевых минералов — германита и реньерита — является ассоциация сложных сульфидов: теннантита, борнита, энаргита, люцонита, идаита, галлита и др. Гипергенные минералы германия — стоттит, флейшерит и итоит — обнаружены пока только на одном месторождении (Тзумеб, Юго-Западная Африка), в зоне окисления, в ассоциации с вторичными минералами: церусситом, миметезитом, плюмбоярозитом и др.

В природных условиях рассеянный германий встречается в различных породах, рудах, горючих ископаемых (углях, сланцах, торфе, нефти), водах и растениях. Формы нахождения германия в этих природных образованиях еще недостаточно изучены. Основная масса его находится в виде изоморфной примеси в различных минералах, главным образом в силикатах и сульфидах, реже — в окислах, арсенатах, сульфатах, карбонатах и других минеральных образованиях (табл. 313). В углях германий находится, по-видимому, в виде металлоорганических соединений, а в природных сорбентах (в глинах, в гидроокислах железа и др.) — в сорбированном состоянии.

В настоящее время германий определен более чем в 70 минеральных видах. Это в основном минералы Si, Sn, Pb, Zn, Cu, As, Ga и др. элементов, близких к германию по кристаллохимическим свойствам. Близость кристаллохимических свойств германия и указанных элементов является одним из существенных факторов, обусловливающих совместное нахождение их в минеральных образованиях и широкое рассеяние германия в природе.

Из всех минералов-носителей рассеянного германия примерно половина является силикатами (гранаты, слюды, полевые шпаты и др.), что можно объяснить особенно сильно проявленной кристаллохимической

Таблица 313

Содержание германия в минералах-носителях *

Минерал	Ge, %	Исследователь	Примечание
		Сульфиды	
Халькозин	<0,00005—0,01	Frondel, Ito (1957); Anderson (1953) и др.	Мало данных
Галенит . .	<0,00005—0,001 (кларковые и менее)**	Данные Н. М. Прокопенко, А. С. Жуковой и др., ИМГРЭ; данные С. А. Боровика и др.; Frondel, Ito (1957) и др.	
Сфалерит . .	<0,0005— десятые доли (тысячные и сотые доли)	Ф. И. Абрамов, А. К. Русанов (1939); Stoiber (1940); Evrard (1945); Brewer a. oth. (1955); данные А. С. Жуковой и др., ИМГРЭ и др.	Один из наиболее благоприятных минералов для вхождения германия. Максимальные количества германия отмечаются в колломорфных разностях
Вюртцит . .	0,01—0,1— и менее	Гольдшмидт, Петерс (1938)	Мало данных
Халькопирит	0,00005—0,04 (десятитысячные доли)	Данные А. Лифиренко, И. Ю. Ропец; Ф. Л. Смирнова, ИМГРЭ; Burton, Culkin (1959) и др.	
Станнин . .	0,0006— тысячные доли	Papish (1928); данные П. Б. Вайнермана, А. М. Папа; Burton, Culkin (1959)	Мало данных
Борнит . . .	0,000005—0,01 (десятитысячные доли)	Данные Е. В. Круга; Ф. Л. Смирнова, ИМГРЭ; Burton, Culkin (1959) и др.	
Молибденит	Десятитысячные доли и менее	Гольдшмидт, Петерс (1938); Burton, Culkin (1959) и др.	
Пирит . . .	0,00004—0,01 (десятитысячные доли)	Гольдшмидт, Петерс (1938); данные А. С. Жуковой и др., ИМГРЭ; данные А. Лифиренко, И. Ю. Ропец; Burton, Culkin (1959) и др.	
Марказит . .	0,00008—0,005 (тысячные доли)	Данные Г. И. Бочаровой; Burton, Culkin (1959) и др.	В марказите германий сравнительно с пиритом встречается чаще. Мало данных
Арсенопирит	0,0001—0,005	Данные П. Б. Вайнермана, А. М. Папа; Burton, Culkin (1959) и др.	
Блеклая руда	0,0001—0,05 (тысячные доли)	Frondel, Ito (1957); Schroll (1959); данные А. С. Жуковой, Ф. Л. Смирнова, ИМГРЭ и др.	
Энаргит . .	0,001—0,5 (сотые доли)	Papish a. oth. (1927); данные К. А. Карамяна; Frondel, Ito (1957); Schroll (1959) и др.	Является одним из лучших концентраторов германия
Сульванит	0,0000—0,1	Данные М. А. Ермолаева, Ф. Л. Смирнова, ИМГРЭ и др.	Мало данных
Пираргирит	<0,001—1,0	Papish (1928)	Очень мало данных
Франкеит . .	0,000—0,1	Stelzner (1893); данные В. В. Иванова, ИМГРЭ, Л. М. Скороходова и др.	Мало данных
		Окислы и гидроокислы	
Гематит . .	0,0001—0,008 (десятитысячные доли)	Данные А. С. Жуковой, ИМГРЭ; Burton, Culkin (1959) и др.	
Ильменит . .	0,00008—0,001 (десятитысячные доли)	Гольдшмидт, Петерс (1938); Burton, Culkin (1959) и др.	
Магнетит . .	0,00012— сотые доли	Данные А. С. Жуковой, ИМГРЭ; Burton, Culkin (1959) и др.	Повышенные содержания отмечаются преимущественно в осадочно-метаморфизованных месторождениях
Касситерит	0,0005—0,02 (~0,001)	Данные Л. М. Скороходова, В. Н. Федорчука, А. М. Папа; Papish a. oth. (1927); Гольдшмидт (1938) и др.	Максимальные содержания германия (сотые и десятые доли %) отмечаются в деревянистом олове

* Минералы, содержащие германий в ничтожных количествах (преобладающе <0,0005%) или охарактеризованные единичными анализами, в таблицу не помещены.

** В круглых скобках показано преобладающее содержание германия в данном минерале.

Таблица 313 (продолжение)

Минерал	Ge, %	Исследователь	Примечание
Пиролюзит	0,00012—0,00038 (кларковые и ниже)	Burton, Culkin (1959) и др.	
Кварц . . .	0,000008—0,005 (первые десятитысячные доли)	Данные Тарасевича и др., ИМГРЭ; Burton, Culkin (1959) и др.	
Гетит и лепидокрокит	0,00003—0,022	Данные А. С. Жуковой, ИМГРЭ; Burton, Culkin (1959) и др.	
Лимонит . .	<0,0001— до тысячных долей	То же	
Карбонаты*			
Смитсонит	0,00005—0,01 (десятитысячные доли)	Müller (1924); Frondel, Ito (1957); данные А. С. Жуковой, ИМГРЭ и др.	Мало данных
Церуссит . .	0,000026—0,005	Frondel, Ito, (1957); Burton, Culkin (1959); данные Н. М. Прокопенко, ИМГРЭ и др.	» »
Сидерит . .	0,000012—0,000045	Burton, Culkin (1959)	» »
Стронцианит	0,000044—0,000058	То же	
Сульфаты**			
Барит . . .	0,000028—0,00015	Burton, Culkin (1959)	
Целестин . .	0,00001—0,0001	» » »	
Англезит . .	0,00005—0,05 (первые десятитысячные доли и ниже)	Frondel, Ito (1957)	Высокое содержание германия (0,05) отмечено только в одной пробе с месторождения Тзумеб
Ярозит и плюмбоярозит	<0,001—0,001	Материалы Ф. В. Чухрова; данные А. С. Жуковой, ИМГРЭ и др.	Мало данных
Арсенаты			
Миметезит	0,0005—0,05	Frondel, Ito (1957)	Мало данных, только по месторождению Тзумеб
Оливинит . .	0,0005—0,05	То же	
Адамин . . .	0,0005—0,005	» »	
Байлдонит	0,05—0,5	» »	Минерал, по-видимому, является хорошим концентратором германия
Силикаты			
Оливин и фаялит	0,00013—0,005	Данные Л. М. Скороходова; Harris (1954)	Мало данных
Фенакит . .	0,001—0,01	Данные Е. И. Кутуковой, А. А. Беуса, ИМГРЭ; данные И. Н. Говорова	» »
Циркон . . .	0,00015—0,005	Данные Л. Н. Рудовской и др., ИМГРЭ; Burton, Culkin (1959) и др.	Чаще отмечается в цирколите
Топаз . . .	~0,001—сотые доли (~0,02)	С. А. Боровик (1941); данные Л. М. Скороходова, И. Н. Говорова; А. А. Ситнина, ИМГРЭ и др.	Среди силикатов является лучшим концентратором германия
Дистен . . .	Тысячные и сотые доли	Papish (1929)	Очень мало данных
Андалузит	То же	То же	То же
Гранат . . .	<0,001—сотые доли (последние тысячные доли)	Данные С. К. Калинина, Г. Б. Жилинского, А. В. Плеско и др.	Очень благоприятен для вхождения германия
Сфен	<0,001—0,001	Данные Л. С. Бородина и др., ИМГРЭ; Э. М. Бонштедт-Куплетской и др.	

* В большинстве других карбонатов (по единичным пробам у Бартона и Калкина, 1959) содержание германия еще ниже (миллионные доли процента). Исключение составляют только карбонаты месторождения Тзумеб, где содержание его поднимается до 0,005% (Frondel, Ito, 1957).

** В других сульфатах (ангидрит, гипс, кизерит) содержание германия еще ниже (миллионные доли процента; Burton, Culkin, 1959).

Таблица 313 (окончание)

Минерал	Ge, %	Исследователь	Примечание
Ринколит	<0,001—0,001	Данные И. П. Тихоненкова, Л. С. Бородина, ИМГРЭ	Германий обнаруживается редко
Каламин	Тысячные доли и менее	Papish (1928); данные М. Ф. Куликовой, А. С. Жуковой, ИМГРЭ и др.	
Берилл	0,00022—0,0067	Данные Н. А. Солодова, и др., ИМГРЭ А. Ф. Соседко, С.Г. Шавло, Г. Б. Жилинского и др., Burton, Culkin (1959)	Германий обнаруживается редко
Турмалин	<0,001—0,01 (тысячные доли)	Данные А. А. Беуса и др., ИМГРЭ; Papish (1929) и др.	Очень благоприятен для вхождения германия
Бавенит	<0,001—0,005	Данные Е. И. Кутуковой, ИМГРЭ	Мало данных. Минерал предположительно благоприятен для вхождения германия
Диопсид	<0,001—0,005	Данные С. А. Боровика, Э. М. Бонштедт-Куплетской и др.	
Сподумен	<0,001—0,01	Данные А. А. Беуса Н. А. Солодова и др., ИМГРЭ; Papish (1929) и др.	Среди пироксенов наиболее благоприятен для вхождения германия. Последний чаще отмечается в кунците
Эпидот	<0,000—0,001	Данные А. М. Папа, М. А. Карасика и др.	
Ортит	<0,000—0,005	Данные И. П. Тихоненкова, Л. Н. Рудовской и др., ИМГРЭ	
Рамзаит	<0,000—0,001	Данные Е. И. Семенова, М. В. Кузьменко и др., ИМГРЭ	Германий присутствует редко
Энигматит	<0,000—0,01	Данные И. П. Тихоненкова, Е. И. Семенова, Ю. С. Слепнева и др., ИМГРЭ	Частота встречи германия 50%
Ильваит	<0,000—0,01 (тысячные доли)	Данные В. Ю. Волгина, Л. Н. Хетчикова и др., ИМГРЭ	Мало данных, но минерал, по-видимому, благоприятен для вхождения германия
Мусковит и серицит	0,0002—0,0059 (десятитысячные доли)	Данные А. А. Беуса, Ф. Л. Смирнова и др., ИМГРЭ; С. Г. Шавло; Papish (1929) и др.	
Лепидолит	0,00033—0,01 (тысячные доли)	Данные А. А. Беуса, Н. А. Солодова и др., ИМГРЭ; С. Г. Шавло; Papish (1929); Burton, Culkin (1959) и др.	Благоприятен для вхождения германия
Циннвальдит	<0,000—0,005	Гольдшмидт, Петерс (1938)	Мало данных
Хлорит	<0,000—0,005 (десятитысячные доли)	Данные Л. М. Скороходова и др.	
Эпидидимит	<0,000—0,001	Данные М. В. Кузьменко, Е. И. Семенова и др., ИМГРЭ	» »
Плагиоклазы	0,00011—0,005 (первые десятитысячные доли)	Данные А. А. Беуса, Л. Н. Рудовской и др., ИМГРЭ; С. Г. Шавло; Papish (1929); Burton, Culkin (1959) и др.	Чаще германий отмечается в альбите (клевеландите)
Калиевые полевые шпаты	0,00012—0,005 (десятитысячные доли)	Данные А. А. Беуса и др., ИМГРЭ; С. Г. Шавло; Papish (1929); Burton, Culkin (1959) и др.	Более высокие содержания германия отмечаются в микроклинах (амазонитах)
Лейцит	<0,001—0,001	Papish (1929)	Мало данных
Поллуцит	<0,001—0,01	Данные А. Ф. Соседко, С. Г. Шавло и др.; Papish (1929)	» »
Гакманит	0,001 —<0,01	Данные Г. И. Петрова	» »
Петалит	~0,001	» А. И. Гинзбурга	» »

близостью германия к кремнию (по ионным и атомным радиусам, потенциалу ионизации, вэку, электроотрицательности, параметрам кристаллической решетки). Это обстоятельство определяет одну из характерных черт геохимии германия — замещение им кремния в силикатах.

Викман (Wickman, 1943) считает, что в общем случае электроположительный четырехвалентный германий значительно легче замещает

четырехвалентный кремний в менее связанных силикатных тетраэдрах по сравнению с более связанными. Из этого следует, что топаз и гранат должны содержать больше германия, чем, например, кварц, а гиперстен больше, чем плагиоклаз (что и наблюдается в действительности).

Возможность изоморфного вхождения германия на место Si^{4-} доказана экспериментально. Получены синтетические соединения, в которых германий замещает кремний. Синтезированы: германиевые аналоги полевых шпатов — $NaAlGe_3O_8$ и $KAlGe_3O_8$ (Goldsmith, 1950; Goldsmith, Laves, 1954); германиевые слюды — $KMg_2LiGe_4O_{10}F$ (Mullers, Brasseur, 1956); германиевые гранаты $A_3B_2(GeO_4)_3$ — аналоги уваровита, андрадита, гроссуляра, спессартина и кальдерита (Tauber a. oth., 1958; Strunz u. and., 1960).

Помимо изоморфизма кремния с германием, считается доказанным также изоморфизм германия и Sn^{4+}. Эти элементы образуют совместно собственные минералы ряда аргиродит — канфильдит $Ag_8(Sn, Ge)S_6$, а минералы олова обычно содержат примесь германия (тысячные, сотые доли процента). Подтверждением изоморфизма между этими элементами служат существование в природе минералов указанного ряда, а также недавно полученные гексагидроксостаннаты состава Fe, Mn, Co, Mg, $Ca[Sn(OH)_6]$, изоструктурные с германиевым минералом стоттитом — $Fe[Ge(OH)]_6$ (Strunz, Giglio, 1959, 1960). М. Гунтер (Gunter, 1960) при экспериментальном исследовании оловянных колчеданов и их германиевых аналогов также доказал наличие замещения олова германием в широких пределах. С точки зрения энергии кристаллической решетки замещение олова германием является энергетически выгодным.

Экспериментально получены также германаты с апатитовой структурой типа $Pb_5(GeO_4)(AsO_4)_2$ (Wondratsckek, Merker, 1956), $Ca_2Ce_3Cl \cdot (GeO_4)_3$, $Ca_3Ce_2Cl(GeO_4)(SiO_4)(PO_4)$, $Ca_4CeCl(GeO_4)(PO_4)_2$ (Strunz u. and., 1960). В соединениях с апатитовой структурой германий занимает место фосфора.

Вопросы изоморфизма германия с остальными близкими элементами почти совершенно не изучены и не подтверждены экспериментально. Поэтому в данном случае можно только говорить о геохимическом родстве этих элементов и предположительно об их изоморфизме.

Родство германия к железу проявляется в резком обогащении германием никель-железистой фазы метеоритов, в нахождении повышенных количеств германия в самородном железе, в ряде гипогенных железистых минералов и осадочных железных рудах. Близость к цинку, меди, олову, мышьяку, обусловливает накопление германия в продуктах конечных стадий гидротермального сульфидного процесса (в энаргите, сфалерите, борните и др.).

В меньшей степени кристаллохимически близок германий к титану, цирконию, литию и магнию. Этим, по-видимому, объясняется нахождение германия в некоторых случаях в цирконах (преимущественно в циртолитах), лепидолитах, сподуменах и др. (см. табл. 313).

Нельзя не отметить кристаллохимическое сходство по ряду свойств Ge^{2+} и Mo^{4+} (см. табл. 310), но в природных условиях германий в молибденитах не встречается в сколько-нибудь заметных количествах, хотя отмечается нахождение его в рудах медно-молибденовых месторождений.

В сульфидных рудах германий иногда встречается в парагенезисе с такими элементами, как свинец (в сульфосолях, в флейшерите, итоите, ультрабазите) и серебро (в аргиродите и других сульфосолях), с которыми у него не отмечается сходства по кристаллохимическим свойствам. Катионы этих элементов обладают способностью осаждать гер-

маний из растворов. Экспериментальными работами, проведенными А. Ю. Малевским, в ИМГРЭ установлена возможность образования между германием и свинцом химического соединения (сульфогерманата) типа Pb_4GeS_6 при отсутствии изоморфизма между этими элементами.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Германий в магматическом процессе

Гольдшмидт и Петерс (1938), основываясь на близком кристаллохимическом сходстве германия и кремния и возможности между ними изоморфизма, высказывали предположение о некотором накоплении германия в поздних магматических дифференциатах, обогащенных кремнием.

Исследования последних лет позволяют осветить этот вопрос более детально и внести коррективы в прежние представления. Харрис (Harris, 1954) установил, что в процессе кристаллизации минералов из магмы германием обогащаются оливины и пироксены (0,0002—0,0004%), т. е. силикаты с изолированными тетраэдрами и цепочечные. Обеднены германием (~0,0001%) кварц и полевые шпаты (каркасные силикаты). Степень обогащения германием оливинов и пироксенов повышается с понижением основности магмы, но на среднее содержание германия в породе это почти не оказывает влияния вследствие уменьшения количества этих минералов в кислых дифференциатах. Таким образом, заметного накопления германия в какую-либо стадию магматической дифференциации не происходит. Это подтверждается полученными в последние годы данными о содержании германия в различных типах изверженных пород (табл. 314).

Таблица 314

Содержание германия в изверженных породах

Породы	Onishi (1956)			El Wardani (1957)		Burton, Culkin 1959		
	количество проб	предел колебаний, 10^{-4}, %	среднее, 10^{-4}, %	количество проб	среднее, 10^{-4}, %	количество проб	предел колебаний, 10^{-4}, %	среднее, 10^{-4}, %
Граниты	43	0,7—1,8	1,3	15	1,1	33	0,5—3,2	1,7
Средние	12	0,9—2,0	1,5	6	1,3	—	—	—
Базальты и диабазы	15	1,0—1,7	1,3					
Габбро	20	0,8—1,8	1,2	4	1,1	—	—	—
Основные*	—	—	—	—	—	10	0,7—3,1	1,7
Ультраосновные	8	0,7—1,6	1,0	—	—	—	—	—

* В эту группу включены лампрофиры, долериты, нориты, диабазы и одна проба перидотита.

Отношение германия к кремнию в различных типах пород (по Эль Вардани, 1957) следующее:

Породы	Ge/Si
Граниты	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$
Базальты или диабазы	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$
Габбро	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$

Приведенные фактические данные свидетельствуют о том, что содержание германия в основных, средних и кислых изверженных породах практически одинаково. В большинстве случаев оно составляет 0,00011—0,00013, редко достигая 0,00017%.

Обобщая данные исследований последних лет, Турекьян и Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) дают следующее значение средних содержаний германия в различных типах изверженных пород (табл. 315).

Таблица 315

Среднее содержание германия в изверженных породах

Породы	Ge, %	Породы	Ge, %
Ультраосновные . . .	0,00015	Граниты	0,00013
Основные	0,00013	Сиениты	0,00010
Гранодиориты	0,00013		

Изучение распределения германия в продуктах дифференциации крупного комагматического очага гранитоидного состава, проведенное Л. В. Таусоном (1961), также показало, что существенного увеличения содержания германия в кислых дифференциатах не происходит. При этом отношении Ge/Si в ряду дифференциации остается довольно постоянным. Лишь в незначительном количестве германий накапливается здесь в лейкократовых гранитах и жильных аплитах.

В рудах магматического происхождения содержание германия ничтожно. В медно-никелевых сульфидных рудах месторождений Европейской части СССР и Сибири, спектрально исследовавшихся в ИМГРЭ АН СССР (более 100 проб), германий не обнаружен [1]. Гольдшмидт и Петерс (1938) оценивают содержание германия в магматических рудах следующими величинами: магнетитовые руды — 0,0002; ильменито-магнетитовые — 0,0007; пирротино-пентландитовые — 0,0003; пирротино-медноколчеданные — 0,0005%. Среднее содержание германия в магматических сульфидах Гольдшмидт принимает равным ~0,0004%; Бартон и Калкин (Burton, Culkin, 1959) — не более 0,0001%.

Следовательно, ни в одном типе магматических руд накопления германия не происходит. Но в редких случаях, в условиях сильно восстановительной среды и, по-видимому, высоких температур отмечается повышенная концентрация германия (до 0,05—0,1%) в железистых образованиях. Это наблюдалось, например, в самородном железе из базальтов Бюль, Кассель, ФРГ и Диско, Гренландия (Гольдшмидт, Петерс, 1938) и свидетельствует о проявлении у германия сидерофильных свойств. В спектральной лаборатории ИМГРЭ АН СССР исследовался образец самородного железа из габбро-долеритов с р. Курейки (Красноярский край), любезно предоставленный нам геологом Норильской ГРП Е. Н. Сухановой. Германий в нем не был обнаружен.

Таким образом, в магматическом процессе германий проявляет литофильные и, отчасти, сидерофильные свойства, рассеиваясь в различных, преимущественно силикатных минералах. В этом процессе для него характерны ассоциации с Si, Fe, Ti, отчасти с Mg.

[1] Чувствительность применявшегося метода спектрального анализа для германия составляла 0,001%.

Германий в пегматитовом процессе

В пегматитах наблюдается некоторое накопление германия по сравнению с продуктами магматического процесса. Однако значительного обогащения их германием не происходит, судя по содержанию его в общей пегматитовой массе, которое редко устанавливается спектрально, а следовательно, составляет величины $<0{,}001\%$. Например, в пегматитах Калбинского хребта, где германий распространен довольно широко, его концентрация по сравнению с материнскими гранитоидами составляет 1,5.

Проведенное в ИМГРЭ АН СССР спектроскопическое изучение пегматитов из различных районов СССР и данные других исследователей (А. И. Гинзбурга, С. Г. Шавло, Papish, 1929 и др.) свидетельствуют о присутствии германия во многих силикатах как в гранитных (чаще), так и в щелочных пегматитах.

Среди гранитных пегматитов наиболее благоприятны в отношении германиеносности пегматиты, содержащие литиевые, цезиевые и богатые фтором минералы (топаз). Наивысшая концентрация германия отмечается в поздних хорошо дифференцированных пегматитах. Носителями германия здесь являются литиевые (лепидолит, сподумен, петалит) и цезиевые (поллуцит) минералы, а также циркон, гранат, полевые шпаты и некоторые силикаты, содержащие летучие компоненты (топаз, турмалин). Содержание германия в этих минералах составляет десятитысячные, тысячные и сотые доли процента (см. табл. 313).

Одним из лучших концентраторов германия в гранитных пегматитах является топаз. Исследование топазов из различных месторождений СССР, а также из пегматитов Бразилии, Швеции, Японии, Африки, США свидетельствует о почти постоянном присутствии в них германия в количестве 0,02—0,03% (в среднем) (Боровик, 1941; Papish, 1929). Причина обогащения топазов германием еще не ясна. По нашему предположению (Жукова, 1959), это связано с особенностями состава и структуры минерала (фтор- и гидроксилсодержащий ортосиликат).

В щелочных пегматитах германий обнаружен (по данным И. П. Тихоненкова, Е. И. Семенова, Л. С. Бородина, М. В. Кузьменко и др., ИМГРЭ) в энигматите, лопарите, ринколите, сфене, рамзаите, эпидидимите и др. (Европейская часть СССР, Урал) в количестве $\sim 0{,}001$, реже $\sim 0{,}005\%$ (энигматит) (см. табл. 313). Отмечается некоторая склонность германия ассоциировать с минералами, содержащими железо и титан. В связи с этим следует отметить, что одна модификация двуокиси германия имеет структуру рутила. Гольдшмидтом (Goldschmidt, 1954) были получены данные, свидетельствующие о том, что соединения четырехвалентного германия в октаэдрической координации по отношению к кислороду очень сходны с соединениями четырехвалентного титана (и олова).

Таким образом, в пегматитовом процессе германий фиксируется главным образом в силикатах, проявляя литофильные свойства. Намечается тенденция к накоплению его в конечных стадиях процесса, где он ассоциирует с Li, Si, Zr.

Германий в пневматолито-гидротермальном процессе

Летучесть некоторых соединений германия (в частности, галоидных) способствует миграции и концентрации этого элемента в присутствии галогенидов (особенно фтора) в магматогенных газоводных растворах. Кроме того, как это доказано исследованиями Мори (1960), германий в форме GeO_2 обладает исключительно высокой растворимостью в пере-

гретом паре при высоких температурах и давлении. Она составляет $8700 \cdot 10^{-6}$ частей, что почти в три раза выше растворимости SiO_2 ($2600 \cdot 10^{-6}$) и очень сильно превышает растворимость многих соединений, таких как SnO_2 ($3 \cdot 10^{-6}$), Al_2O_3 ($1{,}8 \cdot 10^{-6}$), Fe_2O_3 ($90 \cdot 10^{-6}$), ZnS ($204 \cdot 10^{-6}$) и др. Это свойство GeO_2 способствует легкости переноса германия в парах и газах воды, и отчасти им можно объяснить нахождение повышенных количеств германия в некоторых гидроксилсодержащих минералах (топазе, лепидолите, ильваите и др.— см. табл. 313), хотя форма связи германия в них (как и в большинстве других) пока еще почти не изучена.

Таким образом, пневматолито-гидротермальные процессы ведут к некоторому накоплению германия, который наиболее часто входит в состав силикатов, реже — окислов и очень редко — сульфидов. Значительная его концентрация отмечается в грейзенах, где среднее содержание германия составляет 0,0035% (Rankama, Sahama, 1950). Однако имеются некоторые основания полагать, что эта цифра несколько завышена. Так, для некоторых районов Советского Союза, по данным М. Г. Руб, отмечено более низкое содержание германия в грейзенах ~0,001%; в топазо-кварцево-слюдяных грейзенах Сибири (по данным А. А. Ситнина) установлено 0,0003% германия.

В грейзеновых, скарновых и высокотемпературных кварцево-жильных месторождениях (с оловом и вольфрамом), формирующихся в условиях пневматолито-гидротермального процесса, германий наиболее часто фиксируется в топазах (в среднем 0,02—0,03%), гранатах (0,001 — сотые доли %), турмалинах (<0,001—0,01%). В рудных минералах (касситерите, вольфрамите, халькопирите и др.) германий присутствует редко и в небольшом количестве — тысячные доли процента и менее (Казахстан, Дальний Восток и др. районы).

Исключение составляют скарновые месторождения, обогащенные медью (медные и медно-молибденовые), в рудах которых нередко обнаруживается германий в виде примеси к сульфидам (месторождения Сибири). Однако, несомненно, отложение германиеносных сульфидных руд в этих (медных) месторождениях происходило в позднюю стадию их формирования, когда уже действовали гидротермальные растворы. Основная же масса германия в скарновом процессе фиксируется в ранних, более высокотемпературных минералах — силикатах.

Таким образом, при пневматолитических процессах германий проявляет также, главным образом, литофильные свойства.

Германий в гидротермальном процессе

Наибольшая концентрация германия в условиях его гипогенной миграции происходит в минеральных образованиях гидротермального этапа. Характерная черта геохимического поведения германия в гидротермальном процессе — появление у него халькофильных свойств, которые слабо проявлены на ранних, высокотемпературных стадиях процесса и усиливаются с понижением температуры.

В гидротермальных образованиях германий находится или в рассеянном состоянии — в решетках других минералов, или в виде собственных минералов. Максимальная концентрация германия (до 10%) наблюдается в сложных сульфидах (сульфосолях) меди и серебра, к которым относятся и собственные минералы германия: германит — $Cu_3(Ge, Fe)S_4$, реньерит — $Cu_3(Fe, Ge)S_4$, аргиродит — Ag_8GeS_6, канфильдит — $Ag_8(Sn, Ge)S_6$, ультрабазит — $Pb_{28}Ag_{22}Sb_4Ge_3S_{51}$ и не назван-

ный сульфид $(Ni, Cu)_2GeS_4$. Минералы германия обычно редки, крупные скопления их встречены только в единичных месторождениях (Тзумеб, Юго-Западная Африка; Кипуши, Конго). Главная масса германия в продуктах гидротермального процесса присутствует в виде изоморфной примеси в сульфидах, реже — в окислах и других минеральных образованиях, обычно в ничтожных количествах (тысячные доли процента и менее; см. табл. 313). И только в немногих минералах, преимущественно меди, цинка, олова и мышьяка, германий накапливается в повышенных количествах (до десятых долей процента). Высокие содержания германия (сотые и десятые доли процента) наблюдаются в энаргите, сульваните, пираргирите, среди которых наиболее устойчивым содержанием отличается энаргит (Бьют, Монтана; Потози в Боливии). В меньших количествах (тысячные доли процента, редко до 0,01%) германий присутствует в блеклых рудах, халькопирите, станнине (Сибирь). Предпочтительное вхождение германия в некоторые сульфосоли, возможно, определяется структурой этих минералов и четко выраженной способностью германия образовывать тетраэдрические связи в сульфидах. Как отмечает Г. Х. Эфендиев (1958), этому способствуют соизмеримость ионных радиусов Ge^{4+}, As^{5+}, Sn^{4+} и склонность этих ионов к образованию комплексных тетраэдрических сульфоанионов: $[GeS_4]^{4-}$, $[AsS_4]^{3-}$, $[SnS_4]^{4-}$. Активный поляризацией, по-видимому, объясняется способность указанных элементов входить в качестве центрального атома в комплексные анионы.

Наиболее охотно происходит замещение сульфогерманатным анионом сульфоарсенатного аниона, о чем говорит высокое и почти постоянное содержание германия в энаргитах.

Помимо энаргита, одним из благоприятных минералов для вхождения германия в условиях гидротермального процесса является цинковая обманка, особенно ее низкотемпературные разности (месторождения СССР, США, Мексики, Англии, Бельгии и др.). Содержание германия в ней колеблется от десятитысячных до десятых долей процента. В цинковых обманках высокотемпературных месторождений — кварцево-оловянно-вольфрамовых, кварцево-молибденовых (Сибирь) и скарново-полиметаллических (Казахстан, Средняя Азия) — германий встречается редко и в ничтожных количествах (~0,001%). В мезотермальных месторождениях — медно-колчеданных и колчеданно-полиметаллических (Урал, Казахстан) — частота встречи и содержание германия в цинковых обманках увеличиваются. Наиболее часто и в повышенных количествах (до 0,05—0,1%) германий присутствует в цинковых обманках низкотемпературных (телетермальных) свинцово-цинковых месторождений в карбонатных породах (США; Польша; СССР и др.).

Форма нахождения германия в цинковых обманках не вполне ясна. Наиболее детально изучавшие этот вопрос Брюер, Кокс и Моррис (Brewer, Kox, Morris, 1955) склонны объяснять присутствие германия в сфалеритах изоморфной примесью дисульфида германия (GeS_2). Однако, учитывая условия образования сфалерита (преимущественно восстановительная среда) и кристаллохимическое сходство ионов Zn^{2+} и Ge^{2+}, возможно нахождение германия в сфалеритах в двухвалентной форме в виде сульфида германия (GeS). Касаясь вопроса германиеносности кавказских сфалеритов, Г. Х. Эфендиев (1958) считает, что присутствие в минеральном парагенезисе гипогенных карбонатов, свидетельствующих о щелочной среде рудоотложения, является неблагоприятным признаком для соосаждения германия с сульфидами цинка, так как оно может быть только в сильно кислой среде. Однако это не всегда

согласуется с фактическими данными. Например, на некоторых свинцово-цинковых месторождениях, по данным А. С. Жуковой, высокие содержания германия (до 0,1%) наблюдались именно в сфалерите из карбонатных (существенно кальцитовых) прожилков поздней стадии минералообразования.

По-видимому, когда в щелочной и восстановительной средах Ge^{4+} будет восстанавливаться до Ge^{2+}, могут образоваться слабо растворимые и нерастворимые в щелочах соединения двухвалентного германия.

Таблица 316

Свободная энергия образования сульфидов германия и некоторых других элементов

(по А. Л. Загянскому, 1962)

Сульфиды	Свободная энергия образования, *ккал/моль* (t=298°)	Сульфиды	Свободная энергия образования, *ккал/моль* (t=298°)
GeS	24,6	FeS	23,5
GeS_2	50,1	PbS	22,5
SnS	30,5	CuS	16,8

Следует отметить, что в качестве изоморфной примеси в сульфидах и сульфосолях германий наиболее часто входит в минералы с кристаллической решеткой типа сфалерита и станнина (с тетраэдрической координацией).

Частое совместное нахождение германия в минералах с такими элементами, как Cu, Zn, Sn, Fe, определяется, по-видимому, не только кристаллохимической близостью их по значению радиусов иона (см. табл. 310), но и некоторыми другими физико-химическими факторами. Так, по данным А. Л. Загянского (1962), для изоморфных соединений характерна близость свободных энергий образования соответствующих окислов и сульфидов. Как следует из табл. 316, свободная энергия образования GeS очень близка к таковой SnS, FeS и в несколько меньшей степени к CuS, а также в равной мере к энергии образования CoS_4 и NiS, данные о которых в таблицу не помещены. Отмечается также близость по этой константе GeS и PbS, чем, возможно, объясняется присутствие германия в некоторых сложных сульфидах свинца (ультрабазит и др.).

Садецкий-Кардосс (Szádeczky-Kardoss, 1960) на основании экспериментальных данных Л. Н. Овчинникова (Ovčinnikov, 1958) подчеркивает роль гидратизированных радиусов ионов в процессах рудоотложения. Он указывает, что важнейшие металлические элементы кристаллизуются по ряду их гидратизированных радиусов ионов. Вычисленный им гидратизированный радиус иона составляет для Ge^{2+} 3,3—3,5 Å, для Ge^{4+} 6—6,5 Å. Значение этой константы для Ge^{2+} полностью совпадает с таковыми для Cu^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+} и может обусловливать нахождение германия в минералах меди и цинка.

Группа гидротермальных месторождений с относительной концентрацией германия является более многочисленной сравнительно с германиеносными месторождениями другого генезиса (Жукова, 1960). Это месторождения: 1) касситерито-железисто-силикатные и касситерито-сульфидные; 2) медно-молибденовые; 3) колчеданные; 4) мышьяково-медно-полиметаллические; 5) полиметаллические; 6) свинцово-цинковые в карбонатных породах («миссисипский тип») и 7) олово-серебряные, связанные с субвулканическими интрузиями.

В месторождениях первого типа (восточная часть СССР) германий рассеивается в широкой гамме минералов (силикатах, окислах, сульфидах), в большинстве случаев не образуя повышенных концентраций. Основными носителями германия являются касситерит, станнин, халькопирит, содержащие от десятитысячных до сотых долей процента германия.

В месторождениях второго, третьего и четвертого типов германий встречается как в рассеянном состоянии (преимущественно в сульфидах Cu, Zn и As), так и в виде собственных минералов (германит, реньерит). Характерными минеральными ассоциациями для последних являются: энаргит-теннантитовая (второй тип, Европейская часть СССР), сфалерит-борнитовая (третий тип, Урал), энаргит-теннантит-борнитовая (третий и четвертый типы — Тзумеб).

Собственно полиметаллические месторождения (пятый тип) характеризуются низким содержанием германия, который фиксируется в основном в сфалерите (~0,005% и менее), но в месторождениях с повышенным содержанием меди или серебра концентрация германия обычно повышается. В первом случае это медно-полиметаллические месторождения, в рудах которых существенную роль играет халькозин-борнит-халькопиритовая минеральная ассоциация. В этих месторождениях иногда встречаются собственные минералы германия — реньерит (Кипуши, Конго). В полиметаллических месторождениях с повышенным содержанием серебра (характеризующихся широким развитием сульфосолей серебра) в некоторых случаях также образуются германиевые минералы — аргиродит (рудник Химмельфюрст, Фрейберг).

Свинцово-цинковые месторождения в карбонатных породах (шестой тип) очень благоприятны для нахождения германия. Главным носителем его здесь является цинковая обманка, и поэтому наиболее широким распространением германий пользуется в месторождениях, обогащенных цинком. Содержание германия в цинковых обманках достигает 0,1—0,2%.

Максимально обогащены германием более поздние светлоокрашенные разности этого минерала, по наблюдениям автора,— оранжеватые и красноватые клейофаны, а также колломорфные сфалериты. К месторождениям этого типа относятся Миссисипские, Силезские и др.

Месторождения седьмого типа широкое распространение имеют в Боливии (Потози, Чокайа, Аульягас и др.). В составе руд преобладают минералы серебра и олова (касситерит, станнин, пираргирит и др.), в ассоциации с которыми встречаются собственные минералы германия — аргиродит и канфильдит.

Таким образом, наиболее благоприятными для накопления германия среди гидротермальных месторождений являются: существенно медные месторождения с повышенным содержанием цинка и мышьяка; низкотемпературные свинцово-цинковые месторождения, залегающие в карбонатных породах, и близповерхностные олово-серебряные месторождения.

Максимальная концентрация германия наблюдается в месторождениях мышьяково-медно-полиметаллического (четвертого) типа. Почти единственным его представителем является уникальное месторождение Тзумеб. Оруденение в виде массивных и прожилково-вкрапленных руд, состоящих в главной массе из энаргита, теннантита, халькозина, борнита, сфалерита и галенита, локализовано в карбонатных породах — доломитах. Германий в первичных рудах присутствует в виде собственных минералов (германита, реньерита, неназванного сульфида) и изоморфной примеси в энаргите — 0,05—0,5, теннантите — до 0,05, халькозине — до 0,01, в ничтожном количестве — <0,0005% — в пирите, галените и др. (Frondel, Ito, 1957). Германит находится в тесной парагенетической ассоциации с энаргитом и борнитом. По данным Склэра и Гейера (Sclar, Geier, 1957), германит является одним из ранних

минералов в процессе отложения руд, тогда как реньерит выделялся значительно позже, в результате перераспределения германия в поздние стадии гипогенной минерализации. Образование германиевых минералов, судя по парагенезису, происходило в слабокислых условиях при относительно низком значении окислительного потенциала.

В окисленных рудах, развитых в верхних горизонтах месторождения и на глубине ~900 *м* (вторая зона окисления), наблюдается местами очень высокая концентрация германия (до 29%) в собственном минерале — стоттите. Его отложение происходило на большой глубине (~900 *м*), в нижней зоне окисления, в умеренно кислой окислительной среде, из подогретых до 30—40° германийсодержащих растворов. Высокая концентрация германия отмечается и в верхней зоне окисления — в собственных минералах: флейшерите, итоите (до 6—7% Ge), и в виде примесей к другим минералам, преимущественно арсенатам (байлдонит, оливенит, дуфтит), в количестве до 0,5%. Здесь наиболее благоприятными для концентрации германия являются условия, возникающие в переходной зоне от вторично-сульфидных к окисленным рудам — слабокислая и восстановительная среда.

Специфичность условий, приведших к столь высокой концентрации германия на Тзумебском месторождении (равной которой не имеется в других местах земного шара), пока недостаточно ясна. Рудообразующие растворы, безусловно, отличались повышенным содержанием германия. Кроме того, благоприятными факторами являлись обогащение растворов Cu и As, образующими минералы — концентраторы германия, и карбонатный состав вмещающих пород.

Сульфиды германия, как это уже указывалось выше, образуются в кислой среде. Аргиродит и канфильдит (в которых германий присутствует в четырехвалентной форме) образуются в большинстве случаев в сложных изменчивых термодинамических условиях, на небольших глубинах при быстрой смене температур и невысоком давлении, из кислых рудных растворов с повышенным содержанием германия, серебра и олова.

Германит и реньерит образуются в условиях средних температур, в кислой среде из богатых медью, мышьяком и германием рудоносных растворов; в восстановительной обстановке, если, как предполагают Фрондел и Ито (Frondel, Ito, 1957), германий в этих минералах является двухвалентным (что, видимо, соответствует действительности). А. И. Гинзбург (1959), исходя из сидерофильности германия, считает, что показателем его концентрации в растворах может служить отношение Ge^{2+} к Fe^{2+}; при этом для образования собственных минералов необходим или привнос германия, или, скорее всего, резкое уменьшение содержания Fe^{2+}. Таким образом, по мнению этого автора, германиевые минералы должны образовываться в бедных железом месторождениях.

Однако в гидротермальных условиях поведение германия определяют не сидерофильные, а халькофильные его свойства; кроме того, в месторождениях с собственными минералами германия, помимо железа, обычно присутствуют элементы, которые легко могут замещаться германием (Zn, As, Sn и др.). Поэтому роль железа при процессах образования собственных минералов германия (гидротермального происхождения) едва ли может являться существенной.

Таким образом, характерной чертой геохимического поведения германия в гидротермальном процессе является отчетливое проявление у него халькофильных свойств, обусловливающее накопление его в суль-

фидах и сульфосолях в условиях средних и низких температур. Значительно слабее проявляются литофильные и сидерофильные свойства германия. Для германия в этом процессе характерна ассоциация с Zn, Cu, Ag, Cd, Ga, As, S.

Германий в гипергенном процессе

Геохимическое поведение германия в зоне гипергенеза изучено еще довольно слабо.

Наиболее освещенным в этой области является вопрос нахождения германия в углях, что объясняется, прежде всего, важностью его практического значения.

По данным В. В. Щербины (1956), большое значение для процессов миграции и распределения малых примесей и редких элементов в зоне гипергенеза имеет способность элемента к комплексообразованию. Германий как элемент комплексообразователь должен обладать значительной способностью к миграции в гипергенных условиях, что и подтверждается фактическими данными.

Основной формой нахождения германия в зоне гипергенеза является рассеяние (в различных осадочных породах, минералах зоны окисления, водах и других гипергенных образованиях). Подчиненное развитие имеют также процессы некоторого накопления германия (в каустобиолитах, в железных рудах), а в исключительно редких случаях — его высокая концентрация (собственно германиевые минералы) в зоне окисления сульфидных месторождений.

В зоне гипергенеза намечается некоторое расхождение путей миграции изоморфных в гипогенных условиях германия и кремния. Двуокись германия (распространенная форма) растворима в воде значительно лучше, чем двуокись кремния, а также быстрее кристаллизуется из растворов при обычной или несколько повышенной температуре. Растворимость GeO_2 при 25° С составляет 0,453 *г* на 100 *г* воды, SiO_2 в этих условиях практически не растворима. В присутствии кислот (HCl и H_2SO_4) растворимость GeO_2 уменьшается до минимального значения: 0,073 *г* на 100 *г* при концентрации HCl 5,3 N. Поэтому можно предполагать, что при процессах выветривания германий экстрагируется из минералов и переходит в ионные водные растворы быстрее, чем кремний.

В гипергенных образованиях германий присутствует в четырех- и, в редких случаях, двухвалентной форме. На его поведение и характер валентности несомненное влияние оказывает окислительно-восстановительный потенциал и pH среды, на чем подробнее мы остановимся ниже.

По данным исследований последних лет (Onishi, 1956; El Wardani, 1957, 1958; Burton, Culkin, 1959), содержание германия в осадочных породах в среднем близко к таковому в изверженных породах, но колеблется в более широких пределах: в глинистых сланцах — 0,00017—0,00022, в песчаниках — 0,00008—0,00019, в карбонатных породах — примерно 0,000009, в глубоководной глине Тихого и Атлантического океанов — 0,00009—0,00021%.

Обобщая эти данные, Туркьян и Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) приводят следующие значения среднего содержания германия в осадочных породах (табл. 317).

Характер распределения германия, как и других элементов, в осадочных образованиях в значительной мере определяется формой миграции его в поверхностных водах. И. П. Ломашов (1961_2) на основании

изучения геохимического поведения германия в угленосных отложениях приходит к заключению, что основной формой миграции германия в поверхностных водах являются растворы и что, таким образом, германий выступает как активный элемент. Это предположение находится в соответствии с относительно хорошей растворимостью GeO_2 в воде.

Таблица 317

Среднее содержание германия в осадочных породах

(Турекьян, Ведеполь, 1961)

Породы	Ge, %	Глубоководные морские осадки	Ge, %
Сланцы . .	0,00016	Глины	0,0002
Песчаники .	0,00008	Карбонатные осадки	0,00002
Карбонатные	0,00002		

Установлено присутствие германия в почвах — 0,0001% (Виноградов, 1957), а также в водах океанических — 0,00005—0,00007, минеральных — до 0,04—0,17 и рудничных — до 0,4 *г/м*^{3} (Kuroda, 1939; Икэда, 1955; El Wardani, 1958; Муликовская, Толстихин, 1958 и др.). В океанической воде германий присутствует в значительно более постоянных количествах, чем кремний (Burton, Culkin, 1959). Это постоянство, по-видимому, является следствием того обстоятельства, что в противоположность кремнию германий не используется планктоном или кремнистыми губками в образовании их твердых частей.

Сведения о роли германия в жизнедеятельности растений и животных очень скудны (Жукова, 1959). По последним данным (El Wardani, 1958; Burton, Culkin, 1959), во многих морских организмах (кремнистые губки, ламинарии, макроцисты, прибрежный планктон и др.) германий не обнаружен (предел чувствительности метода 0,3 *г/т*). Он установлен только в кремнистых и диатомовых фрустулах в количестве 0,3—0,5 и в раковинах современных моллюсков — 0,15—0,35 *г/т*.

В сульфидах осадочного происхождения, марганцевых рудах и бокситах содержание германия низкое — обычно не превышает 0,0004—0,0005% (данные С. И. Бенеславского и др.). В ряде случаев отмечается некоторое накопление его (до 0,001—0,005%) в осадочных медистых образованиях типа мансфельдских сланцев, допускающее промышленное извлечение этого элемента (Гольдшмидт, 1938; Szadeczky-Kardoss, 1960 и др.).

Характерной особенностью геохимического поведения германия в зоне гипергенеза является его тенденция к накоплению в некоторых каустобиолитах (бурые и каменные угли, лигниты) и в осадочных железных рудах.

В углях содержание германия в большинстве случаев составляет десятитысячные доли процента, очень редко доходит до 0,005—0,01%; в золах углей оно обычно на порядок выше и в исключительных случаях достигает 1%. Иногда отмечается высокая концентрация германия в лигнитах и углефицированной древесине. Так, в углефицированной древесине из верхнедевонских черных сланцев формации Чаттануга (Огайо) установлено 0,076% германия, а в золе — до 4,5% (Breger, Schopf, 1955). В гагатовидных разностях лигнитов из глинистых сланцев нижнего лейаса Дорсета (Англия) германий обнаружен в количестве 0,024—0,93, а в золе — до 8,4%. Исследованием установлено, что древесина хвойных растений, послужившая исходным материалом для образования лигнита, не была обогащена германием. Следовательно, германий привнесен после ее захоронения (и разложения) и адсорбирован органикой (Hallam, Payne, 1958).

Среди различных типов углей германий наиболее широко распространен в каменных и бурых углях, но очень редко встречается в ан-

траците. Таким образом, наблюдается обратная зависимость содержания германия от степени метаморфизма углей (Ломашов, 1961_1 и др.).

Распределение германия в пределах угленосных бассейнов и отдельных угольных пластов неравномерно. В большинстве случаев несколько обогащены германием периферические части бассейнов, а в пределах пластов — участки, тяготеющие к кровле и почве.

В ряде случаев отмечается (Волков, 1958), что при однородном строении угольного пласта концентрация германия повышается в маломощных пластах; она прямо пропорциональна степени гелификации материнского вещества угля и обратно пропорциональна его зольности.

В пределах угленосных свит германий отмечается не только в углях, но (в меньших количествах) и в других образованиях, содержащих углистое вещество, например, в углистых сланцах и углистых известняках. Помимо германия, в углях нередко присутствуют в незначительных количествах такие редкие и малые элементы, как Be, B, Sr, Sc, Ga, Y, La, Yb, Zr, Nb, Mo, V, Co, Ni, U и др. Иногда наряду с повышенным содержанием германия в углях отмечается повышенное количество урана и молибдена (Breger, Schopf, 1955; Vine, 1959). Для района Фул Крик, США, Вайн отмечает корреляционную зависимость между содержанием в углях германия ($<0{,}001$—$0{,}1$—1%) и молибдена, с одной стороны, и урана — с другой. Наиболее отчетливо корреляция проявилась в пробах с высоким содержанием урана (десятые доли процента). На этом основании Вайн высказывает предположение о геохимическом родстве и, возможно, общем происхождении этих трех элементов в углях.

Большинство исследователей связывают накопление германия в углях или с деятельностью растений (Гольдшмидт, 1937 и др.), или с сорбцией из природных вод в условиях гелификации растительного материала в процессе углеобразования (Ратынский, 1946 и др.). Вопрос о форме нахождения германия в углях недостаточно ясен. Согласно последним исследованиям, носителями германия в углях являются первично не окисленные компоненты органической части углей: витрен (в большей степени, чем другие), ксилен и ксиловитрен (Ратынский, Штеренберг, 1960). Предполагают, что германий в угле находится главным образом в виде металлоорганических соединений (Ершов, 1958; Гордон и др., 1958). Некоторое количество германия содержится в минеральной части угля в виде силиката, германата или силикогерманата (Гордон и др., 1958).

На территории Советского Союза германий установлен в углях Европейской части СССР, Урала, Казахстана и др. (Зильберминц и др., 1936; Егоров, Калинин, 1940; Ратынский, 1946; Волков, 1958 и др.).

В некоторых странах уголь является основным (а в Англии единственным) источником промышленного получения германия.

Кроме угля, германий присутствует и в других горючих ископаемых: торфе, горючих сланцах и нефти, но в ничтожных количествах (табл. 318).

Максимальное содержание германия, по данным Л. А. Гуляевой и И. Ф. Лосицкой (1959), установлено (по отдельным пробам) в нефтях Оренбургской области ($69 \cdot 10^{-6}\%$) и Азербайджана ($32 \cdot 10^{-6}\%$). В некоторых случаях наблюдается повышение содержания германия в нефти с увеличением ее удельного веса (Сахалин, Фергана) и геологического возраста (при относительно постоянном удельном весе). Последнее подмечено для нефтяных месторождений Оренбургской области, где пермские нефти содержат германия $3 \cdot 10^{-6}\%$, а девонские — $35 \cdot 10^{-6}\%$.

Таблица 318

Среднее содержание германия в нефтях Советского Союза
(Гуляева, Лосицкая, 1959)

Нефтеносный район	Ge, %	Нефтеносный район	Ge, %
Сахалин	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	Татария	$5{,}3 \cdot 10^{-6}$
Азербайджан	$6{,}3 \cdot 10^{-6}$	Куйбышевская обл.	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$
Фергана	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$	Оренбургская обл.	$15 \cdot 10^{-6}$
Башкирия	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$		

Железные руды осадочного происхождения нередко содержат повышенные (сравнительно с кларком) количества германия, на что было указано еще Гольдшмидтом (1938). Максимальной концентрацией отличаются железные руды осадочно-метаморфизованных железо- и марганцево-железорудных месторождений. Типичным представителем этого генетического типа являются некоторые месторождения Казахстана. Здесь оруденение представлено согласно залегающими пластообразными телами, приуроченными к осадочным (углисто-кремнисто-карбонатным) породам нижнего карбона. По составу руды — гематитовые, магнетитовые и гематит-магнетитовые с подчиненным количеством марганцевых.

Как показали исследования, проведенные в 1955—1956 гг. ИМГРЭ АН СССР (Жукова, Логинова), МГУ (Максимов, 1958), ВИМСом (Гинзбург и др., 1959), ГИНом Казахской АН (Жилинский, 1961) и другими организациями, германий в месторождениях этого типа распространен на широких площадях. Концентратором его являются железные руды, в марганцевых рудах он обычно отсутствует. Содержание германия колеблется в широких пределах (от десятитысячных долей до 0,008—0,01%), значительно превышая кларк и достигая максимума в магнетитовых рудах. Формы нахождения этого элемента в железных рудах и условия его накопления еще недостаточно ясны. На основании изучения некоторых месторождений данного типа А. С. Жуковой в 1956 г. было высказано предположение о том, что в процессе накопления железистых осадков коллоидальные гидроокислы железа осаждали германий из природных вод (условия соосаждения гидроокисей железа и германия по значению pH близки). Осаждению благоприятствовала восстановительная среда, в которой возникали закисные соединения железа, послужившие затем материалом для образования магнетита. Это подтверждается максимальной концентрацией германия в магнетите.

Некоторое перераспределение и обогащение германием, возможно, происходило и при более поздних процессах метаморфизма руд. Как наиболее вероятный первоисточник германия указывались эффузивные породы девонского возраста и связанные с ними продукты проявления гидротермальной деятельности.

При последующем изучении германиеносности железных руд были высказаны предположения А. А. Максимовым (1958) об изоморфизме Ge^{4+} и Fe^{3+} и Г. С. Момджи и В. М. Григорьевым между Ge^{2+} и Fe^{2+} (Гинзбург и др., 1959).

Г. Б. Жилинский (1961) не исключает возможности нахождения германия в подобных рудах в виде самостоятельных германиевых соединений типа стоттита. Однако проводившееся нами (и другими исследо-

вателями) микроскопическое изучение руд не выявило в них каких-либо собственных минералов германия.

Недавно в ВИМСе Е. В. Рожковой и О. В. Щербак проведены экспериментальные работы (методом электродиализа) по выяснению формы связи германия с магнетитом и гематитом руд осадочно-метаморфогенных месторождений. Было установлено, что германий в этих минералах не замещает изоморфно Fe^{2+} и Fe^{3+} и что в данном случае имеется типично выраженный сорбционный процесс.

Повышенная германиеносность осадочных железных руд свидетельствует о том, что сидерофильные свойства, отмечавшиеся у германия в эндогенных процессах, значительно более отчетливо проявляются у него в гипергенных условиях.

Геохимия германия в зоне окисления сульфидных месторождений изучена еще недостаточно. Обычно здесь имеется вынос германия из руд. Но в некоторых случаях он входит в состав вторичных образований (арсенаты, сульфаты, силикаты и др.— см. табл. 313) или сорбируется ими, накапливаясь в повышенных количествах. Наблюдения А. С. Жуковой на свинцово-цинковых месторождениях Казахстана показали, что хорошим концентратором германия в зоне окисления являются гидроокислы железа, в которых содержание этого элемента нередко составляет тысячные доли, достигая сотых долей процента. В мономинеральных фракциях гетита и лепидокрокита из руд этих месторождений установлен германий в количестве сотых долей процента (см. табл. 313).

В редких специфических условиях в зоне окисления образуются собственные минералы германия, в которых его концентрация может достигать значительных величин. Максимальное содержание германия (29%) зафиксировано именно в гипергенном минерале — стоттите на месторождении Тзумеб (Strunz u. and., 1958).

Геохимия германия в зоне окисления Тзумебского месторождения изучена довольно хорошо (Frondel, Ito, 1957). Здесь германий присутствует в четырех- и двухвалентной форме в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала и pH среды. Четырехвалентный германий является более распространенным. Он образует высокие концентрации в собственно германиевых минералах — стоттите (обнаруженном во второй, нижней зоне окисления на глубине 880 *м*) и итоите — $Pb_3[GeO_2(OH)_2(SO_4)_2]$, представляющем продукт изменения флейшерита, а также входит в виде изоморфной примеси во многие вторичные минералы верхней зоны окисления. Среди последних наиболее обогащенными германием являются арсенаты: байлдонит — 0,05—0,5, дуфтит — 0,05—0,5, оливенит — 0,0005—0,5, миметезит — 0,0005—0,5, адамин — 0,0005—0,005%. В меньшем количестве (0,00005—0,005%) германий содержится в фосфатах и ванадатах (пироморфит, тзумебит, ванадинит и др.). Карбонаты (церуссит, смитсонит, кальцит, азурит, малахит и др.) — наиболее распространенные минералы зоны окисления — содержат германий в ничтожном количестве (стотысячные до тысячных долей процента). Обогащение германием некоторых арсенатов объясняется изоморфным замещением четырехвалентным германием (R_i = =0,44 Å) пятивалентного мышьяка (R_i =0,47 Å) в тетраэдре AsO_4, что вполне аналогично широко развитому процессу замещения четырехвалентным германием кремния в силикатах. Развитие арсенатов (и соответственно накопление Ge^{4+}) происходит в нижней части зоны окисления (несколько выше зоны вторичного сульфидного обогащения) в умеренно кислой окислительной обстановке. В верхней части зоны окисления, где развиты преимущественно карбонаты, в условиях щелочной

окислительной обстановки германий присутствует в ничтожных количествах или вовсе отсутствует. Отсюда он, по-видимому, был выщелочен.

Двухвалентный германий имеет ограниченное распространение. Он обнаружен в высоких концентрациях (8,18 GeO) в флейшерите $Pb_3Ge^{2+}[(OH_4)(SO_4)_2]\cdot 4H_2O$, а также присутствует в количестве 0,005—0,05% в сопутствующем ему церуссите (несколько более позднем и ранием) и англезите. Фрондел и Ито предполагают, что Ge^{2+} ($R_i = \sim 1{,}0$ Å) замещает Pb^{2+} ($R_i = 1{,}32$ Å). Концентрация двухвалентного германия наблюдается в зоне, промежуточной между зоной вторичного сульфидного обогащения и нижней частью зоны окисления (содержащей арсенаты), в слабокислой восстановительной обстановке. Эти авторы считают, что при достаточной концентрации германия в растворе возможна его кристаллизация в виде GeO. В дальнейшем при миграции Ge^{2+} в более глубокие горизонты возможно его переотложение в зоне вторичного сульфидного обогащения в виде GeS.

Несмотря на детальные исследования, целый ряд вопросов геохимического поведения германия в зоне окисления месторождения Тзумеб остаются неясными (такие, как характер вхождения германия в байлдонит, в свинцовые минералы и др.).

ФАКТОРЫ КОНЦЕНТРАЦИИ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Рассмотрение основных геохимических особенностей германия позволяет наметить следующие главные геохимические ассоциации этого элемента:

в пегматитах и высокотемпературных пневматолито-гидротермальных образованиях он ассоциирует с Si, Li и некоторыми летучими компонентами (F, OH);

в средне- и низкотемпературных гидротермальных сульфидных месторождениях находится в парагенезисе с Cu, As, Zn, Fe, Pb, Sn и Ag;

в гипергенных образованиях — в связи с каустобиолитами и железоокисными рудами.

В относительно повышенных количествах германий присутствует в месторождениях многих генетических типов (табл. 319).

Промышленные концентрации германия образуются в условиях гидротермального сульфидного и осадочного процессов. В силу геохимического сродства германия с рядом химических элементов и, прежде всего, с кремнием германий рассеивается в минералах ранних стадий магматогенных процессов (преимущественно в силикатах). Вместе с тем летучесть многих соединений германия, хорошая растворимость их в сернистых щелочных растворах и в перегретых парах при высоких температурах и давлении определяют высокую миграционную способность этого элемента и способствуют накоплению его в конечных продуктах магматогенных гидротермальных процессов — в сульфидных рудах.

Образованию повышенных концентраций германия в гипогенных условиях способствуют, прежде всего, общие предпосылки — обогащенность германием рудообразующих растворов и отсутствие на ранних стадиях пневматолито-гидротермального процесса минералов — осадителей германия (структурно благоприятные силикаты, минералы олова и др.), что ведет к увеличению его концентрации в более поздние стадии процесса минералообразования. Кроме того, благоприятными факторами являются: обогащение рудоносных растворов такими элементами, как Cu, As, Zn, Sn, образующими соединения — концентраторы германия

Таблица 319

Генетические типы германиеносных месторождений
(А. С. Жукова, 1960)

Процесс минералообразования	Генетические типы месторождений
I. Пегматитовый	1. Редкометальные пегматиты
II. Пневматолито-гидротермальный	2. Грейзеновой формации (включая месторождения оловянно-бериллиево-фторовой формации) 3. Скарновой формации (медные, медно-молибденовые, полиметаллические, железорудные, золоторудные)
III. Гидротермальный	4. Касситерито-железисто-силикатной формации 5. Касситерито-сульфидной формации 6. Медно-молибденовой формации 7. Колчеданной формации * (серно-, медно- и колчеданно-полиметаллические) 8. Мышьяково-медно-полиметаллической формации 9. Полиметаллической формации 10. Свинцово-цинковые в карбонатных породах («миссисипский тип») 11. Олово-серебряной формации, связанной с субвулканическими интрузиями
IV. Осадочный	12. Ископаемые угли и углефицированные образования 13. Железорудные месторождения (осадочно-метаморфизованные и эффузивно-осадочные) 14. Медистые сланцы и песчаники

* Мы не учитываем здесь различных спорных точек зрения на генезис колчеданных и некоторых других типов месторождений (в частности, отнесение некоторых колчеданных месторождений к эффузивно-осадочным) и не выделяем их в группу месторождений спорного генезиса.

(собственные минералы германия, энаргит, теннантит, сфалерит); коллоидный тип рудообразующих растворов; наличие кислой восстановительной среды и карбонатный состав вмещающих пород. Следует отметить, что наиболее богатые германием месторождения образуются именно в карбонатных породах (Тзумеб, месторождения «миссисипского типа»). В щелочной среде известняков и доломитов германий будет обладать более высокой подвижностью, чем в силикатной среде, при этом при перемещении рудоносных растворов германий не будет рассеиваться во вмещающих породах, вследствие чего сохранится большая концентрация его в исходном рудообразующем растворе. Осаждение германия будет происходить предпочтительно в восстановительной среде. В природных условиях это подтверждается частым присутствием во вмещающих германиеносные руды карбонатных породах органического (чаще углистого) вещества, придающего им темную окраску. Это очень хорошо выдерживается для обычно обогащенных германием свинцово-цинковых месторождений в карбонатных породах («миссисипский тип»), находящихся в различных местах земного шара и сформированных в различные эпохи рудообразования.

Возникновению высоких концентраций германия вторичного происхождения — в зоне окисления сульфидных месторождений — благоприятствует умеренно кислая и окислительная среда, в которой возможно

образование наиболее богатого германием минерала — стоттита, обогащенных германием арсенатов и других гипергенных минералов. Благоприятной также является умеренно кислая и восстановительная среда, когда может образоваться германиевый минерал, содержащий Ge^{2+} — флейшерит.

В условиях осадочного процесса факторами, способствующими образованию повышенных концентраций германия, являются: 1) благоприятное пространственное взаиморасположение областей развития первичных источников питания и осаждающих германий природных образований (угли, железные руды и др.); 2) достаточная степень выветрелости пород питающих провинций и как следствие этого — относительная концентрация германия в водах, поступающих в бассейн седиментации; 3) наличие восстановительной обстановки, обусловливающей развитие восстановительных процессов (в углях, железоокисных осадках; в угленосных отложениях — обогащенность их органикой); 4) наличие условий, способствующих максимальной сорбции германия из питающих вод в стадию наиболее полной гелификации угля в углеседиментационном бассейне.

Почти совершенно не изучено геохимическое поведение германия в месторождениях, связанных с эффузивно-осадочными процессами, хотя, основываясь на некоторых геохимических данных, можно предполагать, что эти процессы могут играть определенную роль в образовании повышенных концентраций германия.

Среди многочисленных генетических типов месторождений, в которых встречается германий, наибольший промышленный интерес представляют: 1) угли; 2) телетермальные свинцово-цинковые в карбонатных породах («миссисипский тип»); 3) мышьяково-медно-полиметаллические; 4) медно-свинцово-цинковые. На переработке сырья, получаемого из этих месторождений, основано в настоящее время мировое производство германия.

Перспективными в отношении германия являются месторождения: железорудные осадочно-метаморфизованные; колчеданные; медно-молибденовые; олово-серебряной формации, связанной с субвулканическими интрузиями; полиметаллические с преимущественным развитием галенит-сфалерит-карбонатной минеральной ассоциации с сульфосолями серебра.

Следует отметить, что накопление германия в месторождениях различных генетических типов зависит не только от их благоприятности в отношении германия (генетические типы, указанные выше), но и от геохимических особенностей металлогенических провинций, в пределах которых эти месторождения располагаются.

СЕЛЕН

Элемент открыт выдающимся шведским химиком Берцелиусом в 1817 г. в шламах свинцовых камер сернокислотного завода близ Гринхольма. Завод перерабатывал колчеданные руды известного шведского медного месторождения Фалун. Шламы имели красноватый цвет и издавали при нагревании неприятный запах гнилой редьки. Берцелиус высказал предположение о присутствии в шламах нового элемента. Когда этот действительно новый элемент был им выделен и изучен, оказалось, что он по своим свойствам очень близок к теллуру. Родство его свойств с теллуром и послужило основанием для присвоения ему названия. По аналогии с теллуром (теллус по-латински — Земля) элемент был назван в честь Луны — спутника Земли, которая по гречески называется «селене».

Селен принадлежит к шестой группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева и располагается во второй подгруппе между серой и теллуром. Его атомный номер 34, атомный вес 78,96.

В природных условиях существует шесть стабильных изотопов селена: Se^{74}, Se^{76}, Se^{77}, Se^{78}, Se^{80} и Se^{82}. Распространенность их в природе соответственно равна (%): 0,87; 9,02; 7,58; 23,52; 49,82; 9,19. Кроме того, искусственно получено десять изотопов селена с массовыми числами: 70, 71, 72, 73, 75, 77, 79, 81, 83 и 84. Продолжительность жизни этих изотопов от 17,5 *сек* до $6{,}5 \cdot 10^4$ лет.

Структура атома селена: $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ (3s)^2\ (3p)^6\ (3d)^{10}\ (4s)^2\ (4p)^4$. Внешняя электронная оболочка у него так же, как у серы и теллура, имеет шесть электронов, что обусловливает его принадлежность к числу типичных металлоидов. Наличие в подгруппе 4р двух неспаренных электронов определяет четную валентность селена: 2—, 4+, 6+.

Для селена весьма характерна способность изменять свое строение в зависимости от внешних условий. Это свойство является причиной существования большого числа аллотропических модификаций этого элемента: моноклинной, гексагональной, кубической и аморфной. Моноклинный и кубический селен в свою очередь имеет α- и β-модификации. Как показали исследования Сандерса (Saunders, 1900), при комнатной температуре могут существовать все кристаллические и аморфные формы селена, но термодинамически устойчив только гексагональный селен.

Гексагональный селен иначе называется «металлический». Он непрозрачен, имеет свинцово-серый цвет, зернистую поверхность и внешне очень похож на металл. Кристаллизуется в гексагонально-ромбоэдрической системе. Плотность такого селена 4,8073 г/см³, температура плавления 217°, температура кипения 680—688°.

Моноклинный селен представлен α- и β-модификациями. α-модификация селена красного или оранжево-красного цвета, при медленном

нагревании переходит в β-модификацию — прозрачные кристаллы темно-красного цвета.

Аморфный селен получают в виде порошкообразного (красного), стекловидного (черного, хрупкого, со стеклянным блеском) и коллоидного вещества. Встречаемый в природе самородный селен чаще относится к тригональной сингонии, но существует и в неустойчивой моноклинной.

Весьма характерной особенностью селена является его способность менять электропроводность в зависимости от силы освещения. Это свойство селена в основном и определяет его промышленное использование.

По химическим свойствам селен близок к сере, но менее активен. С водородом он образует газообразный селенистый водород H_2Se, растворимость которого в воде примерно одинакова с сероводородом (при 4°—3,77 объема). Однако H_2Se значительно менее устойчив, чем H_2S. Распад его с заметной скоростью идет уже при 150°. Селеноводород в природных условиях известен как продукт вулканической деятельности, а также в зоне окисления месторождений, обогащенных селеном. В табл. 320 для сравнения приведены свойства соединений селена и близких к нему теллура и серы с водородом.

Таблица 320

Физико-химические свойства соединений Se, Te и S с водородом

Соединения	Теплота образования, *ккал*	*t*° плавления	*t*° кипения	Константа диссоциации
H_2S	5	—86	—60	$9 \cdot 10^{-8}$
H_2Se	—19	—66	—41	$1 \cdot 10^{-4}$
H_2Te	—34	—51	— 2	$2 \cdot 10^{-3}$

Кислородные соединения селена представлены двуокисью и трехокисью. Двуокись устойчива на воздухе и встречается в качестве природного соединения — минерала селенолита. Теплота образования ее равна 56,2 *ккал/моль*, тогда как теплота образования SO_2 значительно выше — 78,70 *ккал/моль*. Следовательно, сродство к кислороду у селена выражено слабее, чем у серы. Двуокись селена является сильным окислителем; в химических реакциях восстанавливается до свободного селена. Подобно SO_2, SeO_2 является кислотным ангидридом и при растворении в воде образует селенистую кислоту.

Селенистая кислота — окислитель, но не особенно сильный. Являясь двухосновной, H_2SeO_3 дает два ряда солей: средние селенистокислые, или селениты (Me_2SeO_3), и кислые селенистокислые, или биселениты ($MeHSeO_3$). В природе достоверно известны селениты, биселениты установлены только в почвах некоторых районов мира. Селениты — соединения, относительно неустойчивые, и в окислительной обстановке разлагаются с выделением свободного селена.

Трехокись селена — относительно неустойчива, легко разлагается на SeO_2 и O. Растворяясь в воде, она образует селеновую кислоту. Селеновая кислота является сильным окислителем. Подобно селенистой кислоте, она дает два ряда солей: селенаты и биселенаты. В природных условиях ни те, ни другие с полной достоверностью не установлены. Относимый к селенатам $PbSeO_4$ — керстенит изучен плохо и не имеет ни одного химического анализа.

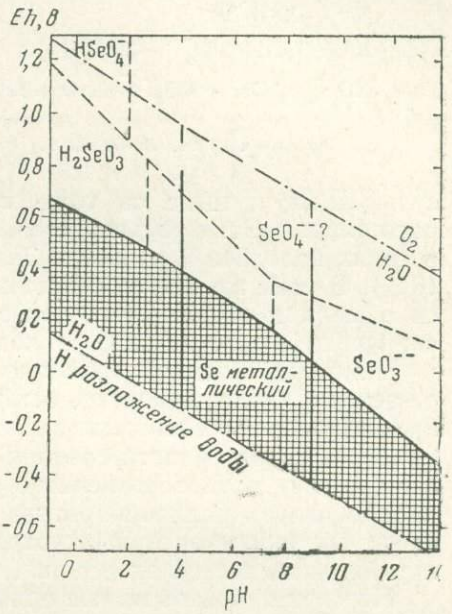
С металлами селен образует селениды — соединения, аналогичные сульфидам. Соединения селена с щелочными металлами и, прежде всего, с натрием весьма хорошо растворимы в воде.

Подобно сере и теллуру, селен энергично соединяется с фтором и хлором, причем галоидные соединения селена более устойчивы, чем аналогичные соединения серы.

Исходя из приведенных выше химических свойств селена, можно предполагать, что перенос его в гипогенных природных процессах осуществляется в форме водородных и галоидных соединений, а также в форме щелочных селенидов. Однако никаких прямых указаний и экспериментальных исследований в этом направлении пока нет.

В гипергенных условиях селен на небольшие расстояния, видимо, может переноситься в виде селенистого водорода, который образуется при окислении селенсодержащего пирита (Lakin, Trites, 1958[1]). Селенитион, возникающий при окислении селенидов или селенсодержащих сульфидов, легко восстанавливается до элементарного селена. Однако в слабо щелочной среде он может окисляться до селенатиона (Delahay et c., 1951), очень устойчивого и, следовательно, способного переноситься на значительные расстояния.

Липман и Ваксман (Lipman, Waksman, 1923) описали специфические селеновые бактерии, способные окислять элементарный селен до селенистой кислоты. Возможно, что это тоже один из вариантов миграции селена в условиях зоны гипергенеза.



Фиг. 47. Стабильные поля селена (по материалам Делайе, Пурбэ и Ван Риссельберга, переложенным на диаграмму Колеманом).

Жирные линии — предполагаемая граница нормальных поверхностных условий

Наиболее детально поведение селена в процессах окисления рассмотрено Калеманом и Делево (Coleman, Delevaux, 1957), которые в дополнение к наблюдениям над природными объектами использовали материалы физико-химиков Делайе, Пурбэ и Ван Риссельберга (Delahay, Purbaix, Van Ryssellberghe, 1951; фиг. 47). Латимером (Latimer, 1952) были получены данные по потенциалам окисления серы и селена (табл. 321). Основываясь на этих данных, можно объяснить различие в поведении серы и селена в процессах гипергенеза.

В бедной кислородом среде селен ассоциирует с серой. В зоне окисления большее сродство серы к кислороду, бо́льшая возможность ее окисления (E=—0,74$в$ для селена и E=—0,45$в$ для серы) вызывают разделение этих элементов. Сульфиды легко окисляются до сульфатов и переносятся на большие расстояния грунтовыми водами и потоками. Селениды легко окисляются до элементарного селена и до селенитов, которые образуют нерастворимые сложные соли железа.

В пустынных и полупустынных условиях селен может окисляться и до селенатной формы, которая является устойчивой не менее чем

Таблица 321

Потенциалы окисления серы и селена (*в*)

Реакция	1N кислый		1N основной	
	Se	S	Se	S
$H_2X \rightarrow X^\circ + 2H^+ + 2e^-$	+0,40	—0,14	—	—
$X + 3H_2O \rightarrow H_2XO_3 + 4H^+ + 4e^-$	—0,74	—0,45	—	—
$H_2XO_3 + H_2O \rightarrow XO_4^{--} + 4H^+ + 2e^-$	—1,15	—0,17	—	—
$X^{--} \rightarrow X^\circ + 2e^-$	—	—	+0,92	—
$X^\circ + 6OH \rightarrow HO_3^{--} + 3H_2O + 4e^-$	—	—	+0,37	+0,66
$XO_3^{--} + 2OH \rightarrow XO_4^{--} + H_2O + 2e^-$	—	—	—0,05	+0,93

Примечание. X=Se или S.

сульфатная, и тогда он тоже может переноситься на значительные расстояния. Этим объясняется, в частности, присутствие селенатов в водах колодцев и ручьев в Западных штатах США (Trelease, Beath, 1949). В этой же форме небольшие количества селена могут выноситься в моря и океаны. Как показали исследования Гольдшмидта, морская вода содержит селен в количествах $n \cdot 10^{-7}\%$.

Наиболее широкой областью применения селена высокой чистоты остается и будет, вероятно, оставаться еще долгое время производство промышленных селеновых выпрямителей. Они являются основными приборами для области средних напряжений и мощностей и получают все большее распространение в радиоприемниках, телевизорах, полупроводниковой радиоаппаратуре (в том числе и вычислительной), в зарядных аккумуляторных устройствах, электросварке, электрометаллургии, автодвигателях и т. п.

Перспективной областью применения селена следует считать радиоэлектронику и полупроводниковую технику. Селеновые фотоэлементы и фотосопротивления используются для целей регистрации, контроля, предупреждения, а также в практике научного эксперимента. Большой интерес представляют селеновые приборы для инфракрасной техники. В производстве датчиков э. д. с. Холла используются селениды ртути. Эти вещества являются единственно известными полупроводниками, сохраняющими высокие эксплуатационные свойства в виде поликристаллических пленок. Очень актуально использование сплавов с селеном и теллуром в термоэлектрогенераторах (см. раздел «Теллур»).

Цинк-сульфид-селенидные люминофоры применяются в электронно-лучевых трубках телевизоров, радиолокаторов, трубках типа «видикон» и многих других высоковольтных приборов. Важное значение имеет производство принципиально новых, исключительно эффективных и дешевых источников света, так называемых электролюминесцентных конденсаторов, в которых используется селенид цинка или кадмия. Такие светильники с 1958 г. производятся в промышленных масштабах.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Специальных работ, посвященных изучению распространения селена в природе, нет. Известны данные, характеризующие распространение селена в метеоритах, где он находится в количестве $n \cdot 10^{-4} — n \cdot 10^{-1}$ (Warren, Peacock, 1945; I. и W. Noddak, 1930; Goldschmidt, Strock, 1935 и др.). Отдельные цифры характеризуют его присутствие в морской

воде — $n \cdot 10^{-7}$, осадочных породах (глины, известняки, сланцы) — $n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-5}$, осадочных окисленных рудах железа и марганца — $n \cdot 10^{-4}$% (Goldschmidt, Strock, 1935; Minami, 1935; Синдеева, 1959).

Опубликованы отдельные сведения о содержании селена в почвах и лавах районов с интенсивной вулканической деятельностью —0,0001—0,05% Se (Byers a. oth., 1936; Byers, 1937). Детально изучено распространение этого элемента в почвах некоторых районов США, запрещенных для использования сельским хозяйством (Trelease, Beath, 1949).

Имеющиеся материалы по кларку селена в земной коре (табл. 322) сильно разнятся. Их можно подразделить на две группы: 1) величины,

Таблица 322

Среднее содержание селена в земной коре

Se, %	Год исследования	Исследователь	Se, %	Год исследования	Исследователь
$n \cdot 10^{-7}$	1898	Vogt	$6 \cdot 10^{-5}$	1949	А. П. Виноградов
$n \cdot 10^{-6}$	1924	Clarke, Washington	$6 \cdot 10^{-5}$ *	1956	То же
$n \cdot 10^{-6}$	1929	Berg	$n \cdot 10^{-6}$ **		
$n \cdot 10^{-5}$	1926—1930	В. И. Вернадский	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	1958	Н. Д. Синдеева, Н. З. Курбанова
$8 \cdot 10^{-5}$	1930	J. и W. Noddak			
$8 \cdot 10^{-5}$	1932	Berg	$9 \cdot 10^{-6}$	1958	Mason
$8 \cdot 10^{-5}$	1923—1933	А. Е. Ферсман	$5 \cdot 10^{-6}$	1962	А. П. Виноградов

* В осадочных породах.

** Две части кислых + одна часть основных.

полученные при анализе конкретных природных объектов, и 2) величины, полученные вычислением математической корреляционной зависимости между серой и селеном. Вторая группа резко доминирует (Фогт, Берг, Кларк, Вашингтон и др.). Прямых определений содержаний селена в горных породах известно всего около двадцати для пород Советского Союза (Синдеева, Курбанова, 1958). Поэтому кларк селена пока еще не может считаться твердо установленным.

Селен в земной коре находится как в рассеянной форме, фиксируясь в сульфидных минералах, так и в виде довольно значительного количества собственных минералов (табл. 323). Минералы селена образуются главным образом на гидротермальной стадии процесса минералообразования и на различных стадиях процесса гипергенеза. Относительно преимущественной связи минералов селена с тем или иным комплексом изверженных пород в настоящее время говорить пока рано.

В настоящее время известно около сорока собственных минералов селена, относящихся в основном к четырем классам: самородные элементы, селениды (аналоги сульфидов и сульфосолей), окислы, селениты и селенаты; существование последних (селенатов) не вполне доказано. Основное количество — почти тридцать минералов являются селенидами и менее десяти минералов приходится на остальные классы.

В отличие от серы, образующей минералы более чем с сорока химическими элементами, селен соединяется с относительно небольшим числом элементов. Первичные природные соединения он образует преимущественно с элементами, характеризующимися высокими порядковыми номерами: Pb, Hg, Bi, Ag, Cu, Co, Fe, Tl, Ni, Zn, Cd. Тот же примерно комплекс элементов характерен и для гипергенных минералов селена,

Таблица 323

Минералы селена

Минерал	Формула	Содержание Se, %	Минерал	Формула	Содержание Se, %
Самородные элементы и интерметаллические соединения					
Селен самородный	Se	100	Селениды Pb		
Селенотеллур	TeSe	30	Клаусталит	PbSe	27
Селениды			Селениды Co и Ni		
Селенистый водород	H_2Se	98	Фребольдит	CoSe	57
Селениды Bi			Трогталит	$CoSe_2$	72
Парагуанахуатит	Bi_2Se_2S	24	Хастит	$CoSe_2$	72
Лайтакариит	Bi_4Se_2S	16	Барнхардит . .	Co_3Se_4	64
Гуанахуатит	Bi_2Se_3	24	Блокит	$NiSe_2$	68
Селениды Cu			Селениды Fe		
Клокманнит	CuSe	56	Ферроселит . .	$FeSe_2$	73
Берцелианит	Cu_2Se	40	Ашавалит . . .	FeSe	58
Умангит	Cu_3Se_2	54	Селениды Pd		
Селениды Ag			Селенид палладия	PdSe (?)	?
Науманнит	Ag_2Se	27	Сульфосоли		
β-науманнит	Ag_2Se	27	Вейбуллит	$PbBi_2(S, Se)_4$ (?)	13
Агвиларит	Ag_4SeS	6	Платинит . . .	$PbBi_2(S, Se)_3$ (?)	18
Комплексные селениды			Виттит	$Pb_5Bi_6(Se, S)_4$ (?)	8
			Джеромит	$As(S, Se)_2$ (?)	7,5
			Окислы		
Круксит . . .	$(Cu, Tl, Ag)_2Se$	32	Селенолит	SeO_2	71
Эвкайрит . . .	CuAgSe	30	*Селениты и селенаты*		
Эскеборнит	Fe_3CuSe_4	52	Керстенит . . .	$PbSeO_4 \cdot 2H_2O$ (?)	?
Тиррелит . . .	$(Cu, Co, Ni)_3Se_4$	~55	Молибдоменит	$PbSeO_3 \cdot nH_2O$ (?)	?
Селениды Zn			Халькоменит	$(CuSeO_3 \cdot 2H_2O$	49
Штиллеит	ZnSe	54	Селенит железа	?	?
Селениды Cd			» ртути	?	?
Кадмоселит	CdSe	41	Альфельдит	$NiSeO_3 \cdot 2H_2O$	?
Селениды Hg			Кобальтоменит	$CoSeO_3 \cdot nH_2O$ (?)	?
Тиманнит . . .	HgSe	28			

чем он сильно отличается от серы, для которой в гипергенных процессах весьма характерна связь с щелочными и щелочноземельными элементами — натрием, калием, кальцием, магнием, стронцием и др.

Надо полагать, что гипергенная минералогия селена еще далеко не полностью изучена и многие его минералы еще не открыты. В частности, совсем недавно обнаружены теллуриты или теллураты цинка и марганца, соответствующие сульфаты известны давно и совершенно очевидно, что аналогичные соединения селена еще ждут своих исследователей.

Помимо собственных минералов, селен часто в повышенных (относительно кларка) количествах входит в большое число минералов,

Таблица 324

Содержание селена в минералах-носителях

№ п/п.	Минерал	Se, %	Исследователь
		Гипогенные	
1	Селенистый галенит	0,*n*—20,0	П. П. Пилипенко (1915); В. И. Вернадский (1934)
2	Селеноваэсит	0,*n*—19,43	Vaes (1946)
3	Селенозигенит	0,0—11,65	То же
4	Молибденит	0,0—0,1	Н. Д. Синдеева (1959); А. С. Фарамазян (1958)
5	Сера вулканическая	0,*n*—5,18	Н. Д. Синдеева (1959)
6	Линнеит	0,*n*—4,69	Schoep (1927)
7	Вилламанит	1,5	Schceller, Powell (1920)
8	Селенокозалит	6,57	Ödman (1941)
9	Селенокобеллит	5,28	То же
10	Халькопирит	0,0—0,1	Н. Д. Синдеева (1959)
11	Пирит	0,0—3,0	То же
12	Мельниковит	0,0007	» »
13	Пирротин	0,0001—0,0059	Н. Д. Синдеева (1959); данные О. Е. Юшко-Захаровой, ИМГРЭ
14	Пентландит	0,0027—0,06	То же
15	Миллерит	0,0005—0,001	Н. Д. Синдеева (1959); Г. Г. Зайнуллин (1960)
16	Сфалерит	0,0001—0,012	То же
17	Висмутин	0,015—8,8	Genth (1891); Н. Д. Синдеева (1959)
18	Антимонит	0,0—0,028	Н. Д. Синдеева (1959); Чжун Цзя-жун (1962)
19	Урановая смолка	0,039	Н. Д. Синдеева (1959)
20	Арсенопирит	0,0001—0,0144	То же
21	Киноварь	0,0—0,424	Н. Д. Синдеева (1959); Чжун Цзя-жун (1962)
22	Буланжерит	0,0008	Н. Д. Синдеева (1959)
23	Ковеллин	0,0026	То же
24	Борнит	0,01—0,015	Н. Д. Синдеева (1959); данные О. Е. Юшко-Захаровой, ИМГРЭ
25	Станнин	0,0044	Н. Д. Синдеева (1959)
26	Энаргит	0,0075	То же
27	Марказит	0,0003 до 0,008	» »
28	Блеклые руды	Не обн. —0,1	» »
29	Лёллингит	0,0049	» »
30	Кубанит	0,0088—0,010	Данные О. Е. Юшко-Захаровой, ИМГРЭ
31	Магнетит	0,0—0,0003	Н. Д. Синдеева, (1959); данные О. Е. Юшко-Захаровой, ИМГРЭ
		Гипергенные	
32	Ковеллин	0,0006—0,0026	Н. Д. Синдеева (1959)
33	Халькозин	Не обн.—0,02	То же
34	Борнит	0,01—0,015	» »
35	Повеллит	0,0066	» »
36	Ярозит	0,33	» »
37	Цианотрихит	0,15	П. В. Бабкин (1958)
38	Брошантит	0,65	То же
39	Розазит	Есть*	» »

Таблица 324 (окончание)

№ п/п	Минерал	Se, %	Исследователь
40	Кобальтсмитсонит	Есть *	П. В. Бабкин (1958)
41	Эритрин	0,014	Н. Д. Синдеева (1959)
42	Гидроокислы железа	0,0002—0,023	То же
43	Шрёкингерит	0,003	» »
44	Смитсонит	0,0068	» »
45	Сера	0,19	» »
46	Церуссит	0,0006—0,0056	И. М. Голованов (1961)
47	Плюмбоярозит	0,0001—0,0040	Данные М. Ф. Куликовой, ИМГРЭ
48	Гидроцинкит	Не обн.	То же

* По опубликованным данным отмечаются повышенные содержания, точные количественные определения не приведены.

преимущественно серы (табл. 324). Наиболее детально распространение селена изучено в сульфидных минералах и рудах (Goldschmidt, Strock, 1935; Bergenfeld, 1953; Edwards, Carlos, 1954; Синдеева, 1959).

Анализ фактического материала по содержанию селена в собственных минералах и минералах-носителях показывает, что в природе для селена характерен изоморфизм с S, Te и As, что обусловлено близостью химических и кристаллохимических свойств этих элементов (табл. 325).

Таблица 325

Основные кристаллохимические свойства селена и близких к нему элементов

	S	Se	Te	As	Исследователь
Заряд	2	2	2	2	—
Радиус иона, Å	1,82	1,93	2,11	1,91	Н. В. Белов, Г. Б. Бокий, 1954
Радиус атома	1,04	1,16	1,37	1,07	Green, 1959
Ковалентный радиус . . .	1,04	1,14	1,32	1,21	То же
Координационное число . .	2	2	2	—	Г. Б. Бокий, 1953
Ионный потенциал	1,09	1,03	0,90	1,57	Green, 1959
Потенциал ионизации, *эв*. . .	23,25	21,57	19,33	—	Кей, Леби, 1949
Электроотрицательность . . .	385	355	315	305	А. С. Поваренных, 1955
Коэффициент энергии решетки	275	238	215	750	Green, 1959

По химическим и кристаллохимическим свойствам селен особенно близок к сере, что в сущности и определяет его поведение в процессах минералообразования. Наличие или отсутствие серы в значительной мере контролирует рассеяние или концентрацию селена в природных процессах и их продуктах. Близость свойств обусловливает обоим элементам возможность образования смешанных кристаллов и изоморфного (изовалентного) замещения друг друга в природных и искусственных химических соединениях. В природных условиях часто встречаются сульфиды с настолько высоким содержанием селена, что их выделяют в качестве селеновых разновидностей (см. табл. 323): селенокозалит, селенозигенит, селенистый галенит и др. Кроме того, экспериментальными работами доказано, что в некоторых системах, например PbS — PbSe (Earley, 1950), изоморфизм между S^{2-} и Se^{2-} носит неограничен-

ный характер. Серия смешанных кристаллов галенита и клаусталита хорошо прослежена и на природных объектах (Coleman, 1959). В других системах, например медных и серебряных (Котович, 1955), изоморфизм этих элементов ограниченный, но все же осуществляется в достаточно широких пределах, допускающих вхождение в структуры сульфидов до 20% селена.

В сульфидах железа (пирите) количество селена, изоморфно замещающего серу, достигает 5%. В гипогенных минералах сульфидных месторождений содержание селена колеблется, как правило, в пределах десятых — десятитысячных долей процента. Следовательно, концентрации этого элемента здесь настолько низки, что не создаются условия, при которых может наступить предел насыщения сульфидных минералов селеном, и исключается возможность образования им собственных минералов. Поэтому селен здесь в основном рассеивается в массе сульфидов, изоморфно замещая в них серу.

Количество селена, входящего изоморфно в тот или иной сульфидный минерал, зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются: 1) общее содержание селена в рудоносном растворе; 2) особенности кристаллической решетки минерала-хозяина и существование у серы и селена однотипных изоструктурных соединений (кубический PbS и кубический PbSe; кубический метациннабарит HgS и кубический тиманнит HgSe и т. п.); 3) характер катионной части минерала-хозяина; 4) место минерала-хозяина в процессе минералообразования. Катионы по сродству с селеном в возрастающем его порядке располагаются в следующий ряд: Fe — Zn — Co — Ni — Cu — Hg — Bi — Ag — Pb (Синдеева, 1959). Если в процессе сульфидный минерал является единственным, он концентрирует весь имеющийся в растворе селен. Если же сульфидов много, вступают в действие второй и третий факторы.

Возможность образования собственных минералов в гипогенных процессах у селена появляется лишь в тех случаях, когда роль серы в процессе ограничена (либо сера отсутствует вообще) или сильно возрастает потенциал кислорода и сера образует сульфатионы. Селен, обладая меньшим сродством к кислороду, в этих условиях не окисляется, образуя в сульфатных жилах (обычно баритовых) селениды тяжелых металлов.

Вторым аналогом селена является теллур. В отличие от серы и селена у теллура менее ярко проявлены металлоидные свойства, значительно больших размеров ионный и атомный радиусы. Кларк его значительно ниже.

Все три элемента S, Se и Te, имея сходные свойства, ведут себя более или менее аналогично и накапливаются в одних и тех же процессах гипогенного минералообразования. Однако в отличие от серы теллур заметного влияния на геохимию селена не оказывает. Они накапливаются в одних и тех же минеральных парагенезисах, но особенности их поведения значительно отличаются. За исключением селенистого теллура, они не образуют общих соединений и изоморфных рядов. Теллур сравнительно редко и в очень небольших количествах (обычно следы) входит в состав минералов селена. Селен не систематически входит в небольших количествах (от следов до десятых долей процента) в состав некоторых теллуридов и сульфотеллуридов.

Рассматривая геохимическую звезду селена и выходя за пределы шестой группы периодической системы элементов, следует, по-видимому, указать на возможный изоморфизм селена и мышьяка, который наблюдается на примере минералов лёллингита и арсенопирита. Видимо, здесь двухзарядный отрицательный селен частично замещает

трехзарядный отрицательный мышьяк, благодаря близости их атомных и ковалентных радиусов (см. табл. 325). Однако фактов, подтверждающих это предположение, пока недостаточно.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Селен в магматическом процессе

В процессе главной кристаллизации магм селен не накапливается. Количество прямых определений его в горных породах ничтожно мало, что, видимо, в значительной мере связано с отсутствием в течение долгого времени достаточно точных и чувствительных методов анализа.

Распространение селена в различных типах пород на территории Советского Союза изучалось Н. Д. Синдеевой (табл. 326). Установлены

Таблица 326

Содержание селена в главных типах пород

Породы	Число анализов	Se, $\times 10^{-5}$%
Кислые (интрузивные и эффузивные) . .	5	1,5
Основные (интрузивные и эффузивные) . .	10	1,3
Щелочные	3	1,0

средние содержания селена для некоторых типов горных пород СССР, выявлено, что наиболее высокие содержания его характерны для кислых пород, а наиболее низкие — для щелочных. Однако количество данных, положенных в основу этих наблюдений, крайне недостаточно и требуется проведение дальнейших исследований в этом направлении.

Содержание селена в главных породообразующих минералах никем не определялось, но, по-видимому, оно лежит в пределах кларка $6 \cdot 10^{-5}$% (Виноградов, 1949) и даже ниже.

Повышенные концентрации селена в магматическом процессе связаны только с ликвацией сульфидного расплава в основных и ультраосновных породах. Возникающие в процессе магматической ликвации медно-никелевые месторождения приурочены обычно к дифференцированным массивам основных и ультраосновных пород, являющимся чаще всего пластовыми интрузиями. Обычно они характеризуются крупными и очень крупными масштабами медно-никелевого оруденения и обладают значительными запасами не только меди, никеля, платиноидов, но и селена. Сульфидные руды месторождений данного типа состоят в основном из пирротина, халькопирита, магнетита и пентландита. В подчиненных количествах присутствуют пирит, титаномагнетит, кубанит, валлериит, борнит, миллерит. В очень малых количествах отмечаются минералы платиновой группы и теллуриды. Все сульфидные минералы этих месторождений без исключения в том или ином количестве содержат селен. Поскольку главная роль в данном процессе принадлежит сере, а температура и давление достаточно высоки, селен целиком рассеивается в сульфидах. Концентрация его в них достигает третьего, а иногда и второго десятичного знака и превышает кларковые содержания в сотни раз (табл. 327).

Анализ данных, приведенных в табл. 327, показывает, что наивысшие концентрации селена отмечаются в медных и никелевых сульфидах, где они нередко достигают сотых долей процента. Пирротин, как правило, содержит меньше селена, но благодаря тому, что он составляет основу рудной массы, главная часть селена заключена именно в нем. До недавнего времени селен извлекался только из медной ветви металлургического производства, в то время как никелевая оставалась неиспользованной, а она заслуживает не меньшего внимания с точки зрения селеноносности и запасов этого элемента.

В ликвационных месторождениях на последней стадии формирования жильного типа оруденения, представленного главным образом халькопиритовыми жилами, образовались специфические минеральные парагенезисы, обогащенные селеном. Их формирование, согласно О. Е. Юшко-Захаровой, происходило при более низких температурах. Минералы этих поздних парагенезисов представлены халькопиритом, валлериитом и теллуридами свинца, серебра, никеля, висмута и платиноидов. Халькопирит из этих жил характеризуется содержаниями селена в сотые доли процента, тогда как в халькопиритах более ранней генерации содержание селена обычно находится в пределах тысячных долей процента. Это свидетельствует об увеличении концентрации селена к более поздним стадиям минералообразования рассматриваемых месторождений.

Следует отметить также и некоторые региональные отличия в содержании селена в сульфидных минералах различных месторождений этого типа. Так, например, сульфиды месторождений Норильской группы характеризуются более высоким содержанием селена по сравнению с сульфидами всех других месторождений этого типа на территории СССР.

Все другие месторождения магматического типа (апатито-магнетитовые, титаномагнетитовые, хромитовые и т. д.) содержат небольшие количества селена только в тех случаях, когда в их составе присутствует некоторая примесь сульфидов — халькопирита, борнита и др.

Таблица 327

Содержание селена (%) в рудных минералах медно-никелевых месторождений
(по О. Е. Юшко-Захаровой)

Месторождения	Пирротин	Халькопирит	Пентландит	Пирит	Кубанит	Борнит	Миллерит	Магнетит
Мончегорские . .	0,001—0,0036	0,0020—0,0105	0,0022—0,0024	—	—	—	—	—
Печенгские . . .	0,0007—0,0089	0,0012—0,0100	0,0012—0,0090	Сл.—0,0008	—	—	—	—
Норильские . . .	0,0040—0,0082	0,0032—0,0136	0,0035—0,060	Сл.	0,0088—0,0108	0,0100—0,0150	0,0005 **	0,0003
Сёдбери	0,0012—0,0063	0,0040—0,0097	0,0085	0,005 *	—	—	—	—

* Hawley, Nichol (1959).
** Г. Г. Зайнуллин (1960).

Содержание селена в сульфидах этих месторождений колеблется обычно в пределах 0,0004—0,0040% (Синдеева, 1959).

Некоторое, а порой и значительное обогащение селеном наблюдается в эксгаляционном процессе. Присутствие селенистого водорода давно известно в продуктах фумарольной деятельности (Sainte-Claire Deville, 1856). Все серы вулканического происхождения, как правило, несут некоторые, а порой и значительные количества селена. Есть указания на содержание в вулканической сере с о. Вулкано (Липарские о-ва) до 5,18% Se и даже выше. На более высокие содержания в вулканической сере селена (до 80%) на основании оптических данных указывает Кьюрих (Quercigh, 1928). Гаравелли (Garavelli, 1958), исследовавший пять образцов красной селенистой серы с о. Вулкано, нашел в ней высокие содержания мышьяка и только 0,07—0,16% селена. Оранжевая вулканическая сера из Японии содержит 0,06 селена и 0,17% теллура. В образцах серы с Камчатки и Курильских островов Н. Д. Синдеевой (1959) установлено присутствие селена в количестве 0,0005—0,2%. Особенно богата селеном кратерная сера и более бедна им сера из серных потоков. Месторождения самородной серы осадочного происхождения, как правило, не содержат селена (при чувствительности анализа до четвертого десятичного знака). В некоторых районах США широко распространены породы вулканогенно-осадочного происхождения с заметно повышенными содержаниями селена. С некоторыми пластами андезиновых туфов олигоценового возраста, частично превращенными в бентониты, расположенных в тех же районах, связаны небольшие месторождения селена. Селен здесь находится частью в виде селенитов, вероятнее всего железа, частью в элементарном состоянии. Содержание его во вмещающих породах находится в пределах 0,00008—0,0212, в бентонитах и туфах — 0,003—0,012% (Everett, Bauerl, 1957).

Анализ пеплового туфа с Туромчанского сольфатарного месторождения серы (Камчатка) показал содержание селена 0,0007% (Синдеева, 1959).

Селен в пегматитовом процессе

Для пегматитового процесса накопление селена нехарактерно. Присутствие его отмечается только в сульфидных минералах, небольшое количество которых образуется на поздних стадиях формирования пегматитовых тел. Так, например, галенит из щелочных пегматитов Хибин содержит 0,095% Se, а висмутин из гранитных пегматитов Синцзяна — 0,025—0,045. Минералы щелочных пегматитов, содержащие сульфатную серу,— гакманит, натролит, канкринит — присутствия селена (с чувствительностью до четвертого знака) обычно не обнаруживают (Синдеева, 1959).

Селен в гидротермальном процессе

С гидротермальным процессом связано образование максимальных концентраций и накопление значительных запасов селена как в рассеянной форме, так и в форме собственных минералов. Практически почти все сульфидные минералы гидротермальных месторождений содержат селен в количествах от десятитысячных долей процента до первых десятых. Сами по себе сульфидные месторождения, образовавшиеся в течение гидротермального процесса, настолько многообразны, что их очень трудно классифицировать и дать описание всех их разнообразных типов. Не всегда ясно, почему месторождения казалось бы одного и того же

типа в различных регионах по-разному обогащены селеном. Например, полиметаллические свинцово-цинковые месторождения, залегающие в гранитах Карамазара, практически не несут селена, а аналогичные месторождения Кавказа содержат его в заметных количествах. Поэтому предлагаемая ниже краткая характеристика поведения селена в различных типах гидротермальных месторождений не претендует на исчерпывающую полноту.

В месторождениях высокотемпературного кварцево-вольфрамито-висмутового типа селен присутствует постоянно в качестве изоморфной примеси к сульфидным минералам. Наиболее обогащены им такие минералы, как висмутин — 0,016, пирит — 0,0175 и галенит — 0,0116%; остальные сульфиды (пирротин, молибденит и др.) содержат обычно селен в тысячных долях процента (Синдеева, 1959). Вольфрамит селена не содержит. Практическая ценность месторождений этого типа на селен определяется количеством развитых там сульфидов и в общем, по-видимому, невелика. Примерами этого типа месторождений являются Белуха и Букука в Забайкалье, Кара-Оба в Казахстане и др.

В месторождениях касситерито-сульфидного типа селен в количестве тысячных и десятитысячных долей процента присутствует почти во всех сульфидных минералах и очень редко в специфических условиях образует собственные минералы. Специфичность этих условий определяется отсутствием на какой-то стадии минерализации S^{2-}, т. е., по-видимому, наличием высокого окислительного потенциала. Месторождения этого типа характеризуются многостадийностью единого рудного процесса. Так, В. В. Иванов (1961) для Депутатского месторождения выделяет семь стадий минерализации. Первые стадии являются весьма высокотемпературными: 1) грейзеновая, 2) турмалиновая и 3) кварц-флюорит-касситеритовая. Селен появляется только начиная с третьей стадии, где максимальные его концентрации (до 0,0036%) сосредоточены в арсенопирите. На четвертой — пирротиновой стадии селен фиксируется в сульфидных минералах в количествах, не превышающих $n \cdot 10^{-3}$%. Характерно, что на этой стадии содержание селена в пирротине выше (0,0018%), чем в халькопирите (0,0006%), хотя в подавляющем большинстве других типов месторождений медные минералы и особенно халькопирит содержат селен в более высоких количествах, чем пирротин.

В других месторождениях этого типа (Бабкин, 1958) отмечаются собственные минералы селена преимущественно из группы селенидов висмута. Образование их происходит на одной из поздних стадий формирования этого в общем высокотемпературного типа месторождений. Ассоциируют здесь селениды с арсенопиритом.

Молибденовые месторождения различных типов, как правило, несут те или иные количества селена, но наиболее высокие концентрации его, заслуживающие промышленного интереса, заключены в относительно низкотемпературных медно-молибденовых месторождениях, обычно представленных крупными штокверками и зонами вкрапленных руд. Селен, как правило, не образует здесь собственных минералов, а изоморфно замещает серу в молибдените, халькопирите, пирите и других сульфидах. Как показало изучение ряда месторождений (Каджаран, Алмалык и многие другие), наиболее высокие содержания селена отмечаются в молибдените — 0,0260—0,0513%. В халькопирите содержания его колеблются от 0,0030 до 0,0052%, а в пиритах — от 0,0015 до 0,0080%. В том случае, когда в подобных месторождениях отмечается разновременное образование одних и тех же минералов, наиболее высокие содержания селена приурочиваются к более поздним их генерациям. Так, если в халькопирите первой генерации содержание селена

составляет 0,0260%, то во второй оно равно 0,0513, а в третьей 0,0351 (Синдеева, 1959). К последним полиметаллическим свинцово-цинковым стадиям формирования месторождений этого типа зачастую приурочивается выделение собственных минералов теллура, который на более ранних стадиях сопровождал селен, изоморфно входя в кристаллические структуры сульфидов.

Следует отметить, что в рассматриваемом типе месторождений, помимо обычно сопутствующего селену теллура, отмечается присутствие высоких концентраций рения. Некоторыми исследователями (В. Н. Горохова, ИМГРЭ) высказывается предположение о существовании определенной взаимосвязи между концентрациями селена и рения. Нам представляется, что более правильно рассматривать эту одновременную концентрацию как накопление обоих элементов в определенной геологической обстановке. Хорошо известна и доказана взаимосвязь селена с серой, а рения с молибденом и вряд ли стоит искать связь между этими различными по своей природе элементами.

Месторождения медно-колчеданного типа, обычно связанные с осадочно-вулканогенными толщами и образующие залежи, линзы, тела неправильной формы различных размеров, как правило, характеризуются высокими содержаниями селена. Руды этих месторождений состоят главным образом из пирита и халькопирита. В тех или иных, но всегда в значительных количествах присутствует сфалерит и реже пирротин, галенит, блеклые руды. Остальные минералы — теллуриды, сульфиды серебра и др. встречаются в ничтожно малых количествах.

Селен в рудах этого типа месторождений находится исключительно в качестве изоморфной примеси к сульфидам, так как в процессе формирования этих руд сера занимает доминирующее положение, а роль кислорода ничтожна. Прямой зависимости содержаний селена от содержания серы в рудах не устанавливается. Ниже приводится график (фиг. 48), характеризующий распределение серы, селена и теллура в главных рудообразующих минералах-носителях селена для месторождения им. III Интернационала (материалы М. С. Воробьевой, ИМГРЭ), типичного колчеданного месторождения, данные по которому не особенно отличаются от подавляющего большинства других колчеданных месторождений Урала.

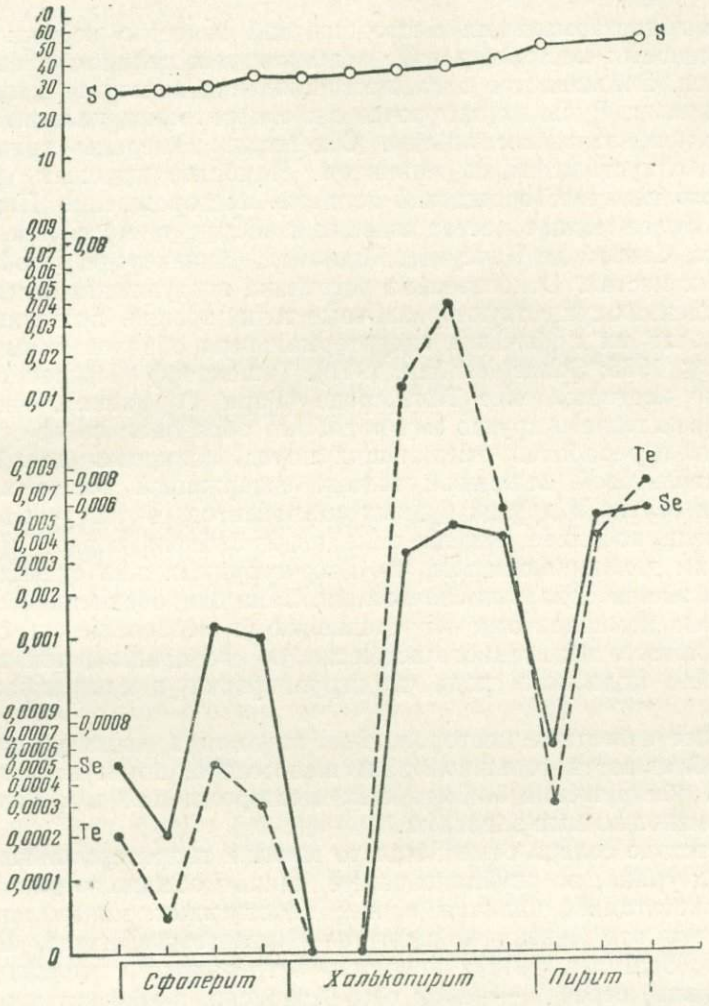
Как видно из графика, наиболее высокими содержаниями селена характеризуются халькопириты и пириты и наиболее низкими — сфалериты. Следует отметить, что во многих месторождениях селен в сфалеритах (с точностью до $1 \cdot 10^{-4}$) не обнаруживается вообще.

Как уже указывалось, распределение селена в рудообразующих сульфидах различных типов месторождений в значительной мере зависит от места того или иного минерала в рудообразующем процессе, а затем уже от особенностей кристаллической решетки и характера катионной части минерала.

Наиболее ранним минералом сульфидного процесса в колчеданных месторождениях является пирит. Поскольку он в начальной стадии является единственным сульфидом, он концентрирует весь находящийся в растворе селен. Пирит этой стадии значительно обогащен селеном и содержит его в количествах от 0,0026 до 0,055%.

Позже, когда наряду с пиритом начинают отлагаться сфалерит и халькопирит, уже определенную роль начинает играть сродство селена к катиону, и наивысшие концентрации его наряду с пиритом отмечаются в халькопирите, так как сродство селена к меди выше, чем к железу. Содержание селена в халькопирите этой стадии колеблется в пределах от 0,003 до 0,02% и даже выше.

В позднюю кварц-карбонатную стадию, заканчивающую процесс рудообразования почти на каждом колчеданном месторождении, очевидно, привнос селена резко сокращается, и халькопириты из кварц-карбонатных прожилков почти не несут селена.



Фиг. 48. Распределение селена, теллура и серы в главных рудообразующих минералах месторождения им. III Интернационала, Урал. Шкала логарифмическая

Среди месторождений кобальта далеко не все характеризуются присутствием селена. Особенно выделяются кобальтиновый тип с хорошо проявленной селеновой и теллуровой минерализацией. К такому типу месторождений относятся Верхне-Сеймчанское и Ветровое, генетически связанные с малыми интрузиями умеренно кислых гранитов. Содержание селена в рудах этих месторождений находится в пределах тысячных и десятитысячных долей процента. В связи с низким потенциалом серы, несмотря на столь невысокие концентрации селена в процессе минералообразования, он обычно представлен собственными минералами, отложение которых происходило одновременно или несколько позже основного рудного минерала кобальтовых месторождений —

кобальтина. Селениды представлены в основном селенидом висмута — лайтакариитом. Для них характерен парагенезис с теллуридами золота, самородным висмутом, кобальтином и хлоритом. Практическая значимость на селен месторождений данного типа неясна, но, видимо, невелика.

Среди гидротермальных месторождений известно несколько собственно селеновых месторождений, руды которых целиком представлены селенидами. Большинство этих месторождений являются мелкими или очень мелкими. Руды их приурочены к сидеритовым, кальцитовым, баритовым и гематитовым жилам. Селеновые минералы представлены блокитом, клаусталитом, науманнитом. Наиболее крупным представителем этого типа месторождений является месторождение Пакахака в Боливии; более мелкие месторождения известны в Аргентине (Сьерра де Уманго, Сьерра де Качеута), Германии (Тилькероде, Лербах и др.) и в других местах. Относительно источника поступления селена в этих месторождениях существуют различные точки зрения. Большинство геологов относят их к обычным гидротермальным образованиям (Ahlfeld, Herzenberg, 1935; Schneiderhöhn, 1941). Тишендорф (Tischendorf, 1959), изучавший месторождение Тилькероде (Гарц, Германия), считает, что это месторождение и другие ему подобные образовались за счет гидротермальной переработки вмещающих пород, конкретно для Тилькероде — граптолитовой сланцевой толщи, содержащей повышенные концентрации селена и других рудных компонентов, в том числе золота, свинца, меди, кобальта, никеля, ванадия, молибдена, серы и др. Это положение им доказывается тем, что вокруг рудных жил существует широкая обеленная зона выщелачивания. Зона эта обеднена всеми перечисленными компонентами по сравнению с необеленными сланцами. Подсчет баланса вынесенного вещества, по его данным, показывает на возможность подобного рода перегруппировки и концентрации элементов.

Пока все известные месторождения этого типа, пожалуй, кроме Пакахака, обладают небольшими запасами селена, но не исключена возможность обнаружения аналогичных месторождений и с более крупными промышленными запасами.

Присутствие селена отмечается во многих гидротермальных месторождениях урана, но опубликованные данные обычно ограничиваются только констатацией наличия в них собственных минералов селена. Чаще всего это селениды висмута — Иогангеоргенштадт, Шнееберг, Германия (Schiffner, 1911), но иногда встречаются и селениды меди, ртути, свинца, серебра — район озер Атабаска и Биверлодж, Канада (Robinson, Brooker, 1952). Причем селениды фигурируют здесь в качестве широко распространенных минералов. Отмечается также присутствие наряду с селенидами селенистых разностей сульфидов с содержанием селена в несколько процентов — Катанга, Конго (Vaes, 1946). Следует подчеркнуть, что отмечаемая в гидротермальных урановых месторождениях парагенетическая связь урана с селеном наблюдается и в большом числе, если не во всех, осадочных урановых месторождений.

Золоторудные месторождения весьма разнообразны по минеральному составу, условиям образования и связям с интрузивными породами. Для месторождений этого типа глубинного генезиса, обычно сопровождаемых обильной сульфидной минерализацией, характерно постоянное присутствие в составе сульфидов рассеянного селена. Месторождения, характеризующиеся близповерхностным формированием, обычно отличаются пониженным потенциалом серы, о чем свидетельствуют малое количество сульфидов, развитие сульфосолей и самородных элементов —

серебра и висмута, весьма халькофильных по своей природе, присутствием в составе руд минералов селена, преимущественно серебряных, реже свинцовых и медных. Высокотемпературные золото-арсенопирит-турмалиновые месторождения чаще всего представлены кварцевыми жилами, реже участками окварцованных и пиритизированных сланцев. В состав руд входят арсенопирит, пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит, тетраэдрит, тетрадимит. Нерудные минералы представлены кварцем, турмалином, актинолитом. Типичным представителем этого типа месторождений является Кочкарьское на Урале. Селен здесь входит в состав сульфидных минералов, но концентрации его редко превышают тысячные доли процента.

Примерно то же можно сказать о кварц-золоторудном типе. В отличие от предыдущего типа в составе его руд зачастую присутствует висмутин, являющийся одним из лучших концентраторов селена (табл. 328).

Таблица 328

Содержание селена в сульфидах Кировского месторождения, ДВК
(Синдеева, 1959)

Минерал	Se, %	Минерал	Se, %
Висмутин	0,28—0,3275	Пирит	0,0001—0,003
Арсенопирит . . .	0,0006—0,019	Джемсонит . .	0,0001—0,0005
Халькопирит . . .	0,0008—0,003		

Значительно больший интерес представляют месторождения золото-серебряно-кварц-адулярового типа. Эти относительно низкотемпературные месторождения обычно связаны с третичной вулканической деятельностью и представлены жилами и штокверковыми зонами, образованными на малых глубинах. Кварц представлен низкотемпературными и халцедоноподобными разностями. Кроме кварца, распространены кальцит, родохрозит, барит, адуляр. Самородное золото сильно серебристо. Отмечаются теллуриды золота и серебра, сульфиды и селениды серебра, свинца, висмута. Селениды обычно образуют микроскопически малые выделения и потому при исследовании часто пропускаются. Типичным представителем данного типа является месторождение Реджанг-Лебонг на Суматре (Zwierzycki, 1933). Среднее содержание селена в рудах этого месторождения, по данным Мерца (Merz, 1904), составляет 0,016%. В слитках благородных металлов, как указывает Трускотт (Truscott, 1902), содержится до 4,35% Se.

Свинцово-цинковые полиметаллические месторождения, весьма разнообразные по условиям образования, глубине залегания и характеру вмещающих пород, как правило, содержат селен в виде изоморфной примеси в составе сульфидных минералов. При этом содержание его в различных типах полиметаллических месторождений колеблется в широких пределах.

Колчеданно-полиметаллические месторождения алтайского типа, залегающие в осадочно-вулканогенных толщах, характеризуются особо интересными с промышленной точки зрения концентрациями селена. Собственных минералов селен здесь не образует. Носителем его является не только колчеданная составляющая руд, но и полиметаллическая.

Формирование рудных тел происходило из единого гидротермального раствора, эволюционировавшего во времени и пространстве (Гармаш,

Курбанова, 1963). Выделяемые этими исследователями «стадии минерализации» понимаются как определенные интервалы кристаллизации из единого раствора. Всего в этих месторождениях (на примере Золотушинского) выделяется три рудных стадии: 1) колчеданная; 2) медная, включающая три парагенетические ассоциации: халькопирит-пирротин-кубанитовую, халькопирит-пиритовую и халькопирит-сфалеритовую; 3) полиметаллическая со следующими парагенетическими ассоциациями: сфалерит-халькопиритовой, галенит-сфалерит-пиритовой, барит-галенит-сульфосольной, борнит-халькозиновой и хлорит-халькопирит-пиритовой. Завершается процесс рудоотложения образованием послерудных кварцево-карбонатных прожилков, содержащих иногда переотложенные сульфиды.

Детальное изучение поведения селена в процессе рудообразования (Гармаш, Курбанова, 1963) показало, что он широко распространен во всех главных рудообразующих сульфидах. В первую стадию минералообразования абсолютно преобладающим сульфидом был пирит. Содержания селена в нем устойчивы и невысоки — 0,0006—0,0087%. Продукты второй стадии заметно обогащены селеном относительно первой и более поздних стадий (табл. 329).

Таблица 329

Содержание селена (усредненное) в сульфидных минералах Золотушинского колчеданно-полиметаллического месторождения

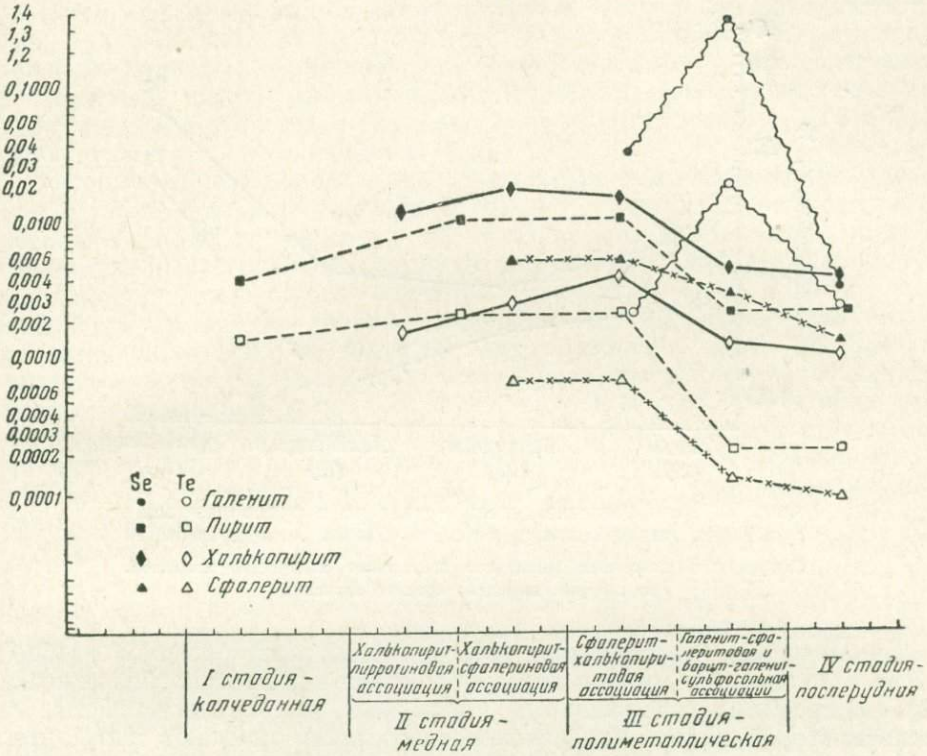
Стадии и минеральные ассоциации	Пирит	Халькопирит	Сфалерит	Галенит	Прочие минералы
1. Колчеданная . . .	0,0043(5) *	—	—	—	Блеклая руда—0,0036(4)
2. Медная:					
халькопирит-пирротин-кубанитовая	—	0,0150(5)	—	—	Борнит — —0,012(1)
халькопирит-пиритовая	0,0122(5)	0,0170(18)	—	—	
халькопирит-сфалеритовая	—	—	—	—	Барит — —не обн. (3)
3. Полиметаллическая					
сфалерит-халькопиритовая	—	0,0015(7)	0,0056(9)	—	
галенит-сфалерит-пиритовая	0,0021(7)		0,0026(6)	0,036(3)	
барит-галенит-сульфосольная	—	0,0044(7)	—	—	
борнит-халькозиновая	—	—	—	—	
хлорит-халькопирит-пиритовая . .	—	—	—	—	

* В скобках — количество анализов.

Из анализа материала, приведенного в табл. 329, и из графика фиг. 49 очевидно, что по мере развития рудообразующего процесса происходит общее увеличение содержания селена. До отложения галенита основная его масса концентрируется в пирите и халькопирите. Начало выделения галенита ознаменовывается резким перераспределением концентраций селена, что вызывает заметное снижение содержаний в других минералах, кристаллизующихся близко одновременно с галенитом.

Как отмечают А. А. Гармаш и Н. З. Курбанова (1963), наиболее высокие концентрации селена отвечают интервалу кристаллизации, ха-

рактеризующемуся резким повышением окислительного потенциала среды, проявляющемся в массовом окислении серы с образованием барита, гематита, сульфосолей. Объясняется это тем, что селен окисляется с бо́льшим трудом по сравнению с серой и, следовательно, накапливается с той частью ее, которая при этих условиях остается в форме



Фиг. 49. Поведение селена и теллура в процессе минералообразования Золотушинского месторождения и распределение их по минералам-носителям (Гармаш, Курбанова, 1963). Шкала логарифмическая

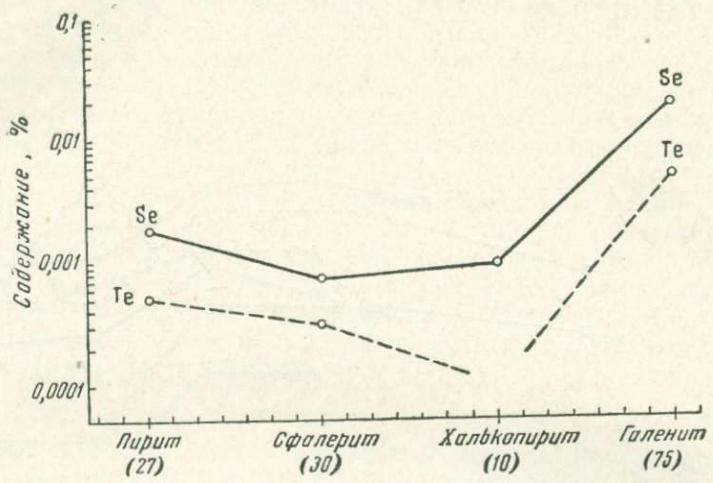
S^{2-} и связывается с тяжелыми металлами в форме сульфидов. Исследователи отмечают также, что содержание селена выше в массивных рудах, чем во вкрапленных, образующихся одновременно.

Следует отметить, что в поздних по времени кристаллизации сульфидах, особенно галените, в условиях повышенного окислительного потенциала среды наиболее высокие концентрации селена свойственны рудам, залегающим среди хлоритовых пород. Объяснить это может быть можно осаждающим воздействием двух- и трехвалентного железа, содержащегося в хлоритах.

Свинцово-цинковые полиметаллические месторождения, залегающие в скарнах, характеризуются постоянным и сравнительно высоким содержанием селена в рудах. Наиболее высокие концентрации приурочены к галенитам, остальные сульфиды содержат его в количествах чаще всего на целый порядок ниже. Как видно из приведенного на фиг. 50 графика (данные Н. В. Нечелюстова, Н. Н. Поповой, Э. Ф. Минцера, ИМГРЭ), наиболее низкими содержаниями селена характеризуются сфалериты. Пирит и халькопирит занимают промежуточное положение.

Исследовавшие этот тип месторождений на примере Алтын-Топканского рудного поля Н. В. Нечелюстов, Н. Н. Попова, Э. Ф. Минцер

(1961) считают, что рудоотложение происходило в две стадии: раннюю — галенит-сфалеритовую, минералы которой накладывались на почти неизмененные скарны и метасоматически замещали их, и позднюю — многоминеральную (пирит, халькопирит, сфалерит, галенит), преимущественно локализовавшуюся в кварц-кальцитовых прожилках и гнездах.



Фиг. 50. Распределение селена и теллура в рудообразующих сульфидах Алтын-Топканского поля. Шкала логарифмическая

(Цифра под названием минералов показывает количество анализов, из которых выведено среднее значение)

Установлено, что галениты первой стадии при большом разбросе цифр в содержании селена характеризуются значительно более низкими его средними содержаниями (табл. 330), чем крупнозернистые галениты второй стадии. Указанные исследователи отмечают также, что с

Таблица 330

Содержание селена в галенитах различных стадий рудообразования месторождения Алтын-Топкан

Разновидность галенита	Se, %		Количество проб
	от—до	среднее	
Мелкозернистый первой стадии . . .	0,0005—0,0071	0,0026	15
Крупнозернистый второй стадии . . .	0,0136—0,0945	0,031	22

глубиной (месторождение разведано на глубину более километра) содержание селена в галенитах заметно возрастает. Указывается также, что влияние вмещающих пород на содержание селена в галенитах в пределах одного месторождения незначительно.

Значительно более сильно влияние вмещающих пород сказывается при сопоставлении нескольких месторождений в пределах одного рудного поля. Не случаен, по-видимому, тот факт, что в Алтын-Топканском рудном поле наиболее богаты селеном галениты месторождения Перевальное, залегающего в эффузивных кварцевых порфирах. Аналогичный факт отмечается также и в Курусай-Джангалыкском рудном поле, где

наиболее высокими содержаниями селена характеризуются галениты месторождения Туранглы, расположенного на контакте эффузивных пород с известняками. Содержание селена в галенитах других скарново-полиметаллических месторождений, удаленных от эффузивных пород, характеризуется меньшими величинами.

Наименее изучен тип свинцово-цинковых месторождений в известняках. Как показали исследования О. Е. Юшко-Захаровой, изучавшей свинцово-цинковые месторождения Кара-Тау, селен в них содержится в предельно низких концентрациях, редко превышающих тысячные доли процента. При этом галениты содержат максимально 0,0015%, а сфалериты — десятитысячные доли процента.

Свинцово-цинковым месторождениям Восточного Забайкалья, для которых характерно формирование в условиях больших и средних глубин, по данным К. Ф. Кузнецова, Г. М. Мейтува и Н. А. Читаевой, присущи относительно повышенные концентрации селена. Наиболее высокие содержания его отмечаются в галенитах и пиритах — 0,001—0,006%, в то время как сфалериты содержат 0,0001—0,001, пирротин — 0,001—0,002 и арсенопирит — 0,0005—0,0023%. Месторождения этого же района, формировавшиеся в близповерхностных условиях и характеризующиеся широким развитием комплекса сульфосолей свинца, характеризуются значительно более низкими содержаниями селена. Пирит в этих месторождениях содержит максимально до 0,0025% Se, арсенопирит — 0,0006%. В большинстве свинцовых сульфосолей селен не обнаруживается вообще.

Сурьмяно-ртутные месторождения до недавнего времени относились к числу наименее изученных с точки зрения наличия и поведения в них селена, хотя отдельными исследователями (Schneiderhöhn, 1941) выделяется даже специфическая ртутно-сурьмяно-селеновая формация. Генетически формация низкотемпературных ртутных руд очень благоприятна для концентрации селена.

В природных условиях известен селенид ртути — минерал тиманнит, который в некоторых ртутных месторождениях образует изоморфный ряд с метациннабаритом. Члены этого изоморфного ряда отмечались под общим названием онофрит в месторождениях Мексики и Китая.

Как показали исследования Чжун Цзя-жун (1962) на примере некоторых ртутных месторождений, преимущественно Южно-Ферганского ртутного пояса Средней Азии, наиболее высокими содержаниями селена характеризуется не метациннабарит, который встречается чрезвычайно редко, а киноварь из комплексных месторождений, представленных кварцево-флюоритово-антимонито-киноварной с реальгаром формацией (табл. 331). В киновари из собственно ртутных месторождений карбонатно-киноварной формации содержания селена значительно ниже. В Ишметаусском рудном поле установлены обе эти формации и оказалось, что в киновари из первой формации содержание селена в среднем в четыре раза выше, чем во второй.

Содержание селена в антимоните комплексных руд колеблется от следов до 0,09%, составляя в среднем 0,027 (табл. 332). Если сравнивать содержание селена в антимоните из сурьмяных и сурьмяно-ртутных месторождений, то оказывается, что в первых оно значительно выше, чем во вторых, где наряду с антимонитом присутствует киноварь и где селен предпочтительно концентрируется в последней.

Исследованиями Чжун Цзя-жун установлено также несомненное влияние, в пределах одного рудного пояса, на концентрацию селена в киновари структурно-литологических факторов: вблизи рудопроводящих

Таблица 331

Содержание селена в киновари ртутных месторождений Средней Азии

Формация	Количество проб	Se, %	
		от—до	среднее
Кварцево-флюоритово-антимонито-киноварная	54	0,064—0,424	0,213
Карбонатно-киноварная	74	0,0115—0,128	0,054

нарушений обычно наблюдаются более высокие концентрации селена в киновари, чем на некотором удалении от них. Зависит селеноносность в какой-то мере и от характера вмещающих пород. Путем сравнения содержаний селена в разных месторождениях одной и той же формации

Таблица 332

Содержание селена в сульфидных минералах комплексных руд

Минерал	Количество проб	Se, %
Антимонит	43	Сл. — 0,09
Реальгар	8	0,0004—0,0018
Аурипигмент	3	0,0023—0,0179

показано, что киноварь из месторождений, залегающих в толщах терригенных или эффузивно-терригенных пород, обычно содержит селен в малых количествах — не выше тысячных долей процента. Киноварь же из месторождений, залегающих в известняках, характеризуется более высокими содержаниями этого элемента, как правило, лежащими в пределах сотых — первых десятых долей процента (табл. 333).

Таблица 333

Содержание селена в киновари из месторождений, залегающих в различных комплексах пород

Вмещающие породы	Количество проб	Se, %	
		от—до	среднее
Терригенные или эффузивно-терригенные	19	Не обн.—0,003	0,002
Известняки	31	0,003—0,16	0,053

По данным Фэн Чи-де, Н. А. Озеровой и В. Г. Федорчука, в рудах Ваньшаньского ртутного месторождения (Китай) некоторые киновари содержат 0,006—0,85% Se. Повышенные концентрации селена ими отмечаются в образцах киновари, взятых или на самых нижних структурно-литологических ярусах ртутных полей, или вблизи крупных нарушений. Все эти участки характеризуются относительно более сложным минералогическим составом рудных залежей. Кроме киновари, здесь

присутствуют антимонит, сфалерит и блеклые руды. Тегенгрен (Tegengren, 1920) на основании химических исследований отмечал в рудах этих месторождений присутствие онофрита; однако при последующих микроскопических исследованиях этот минерал встречен не был. Ртутные месторождения с их крупными масштабами могут быть серьезными источниками получения селена.

Из всего сказанного с несомненностью устанавливаются совместное накопление селена и серы в процессах гипогенного минералообразования и ведущая роль серы в геохимии селена. Гольдшмидтом и Гефтером (1938) впервые было установлено закономерное соотношение между серой и селеном в магматических сульфидных рудах. Оно, по их данным, колеблется от 1 : 2000 до 1 : 20 000, а соответственное отношение атомных чисел селена и серы — от 1 : 5000 до 1 : 50 000. Это соотношение они предполагали использовать при решении спорных вопросов о характере генезиса сульфидных месторождений.

Селен в зоне гипергенеза

В процессах гипергенеза, как показали исследования Гольдшмидта и Гефтера (1938), селен, окисляющийся преимущественно до селенитиона в силу недостаточности окислительного потенциала зоны гипергенеза большинства сульфидных месторождений, не сопровождает серу, окисляющуюся до сульфатиона, в ее дальнейшей миграции. Пути серы и селена в зоне окисления расходятся, и селен не содержится в месторождениях морских сульфатов в тех же соотношениях с серой, как в сульфидных минералах. В ангидрите, полигалите, каините и кизерите, по данным названных исследователей, содержание селена меньше 0,00005%. То же следует сказать и об осадочных месторождениях серы, образующейся в результате восстановления сульфатиона под действием различных природных восстановителей. Селен в этих месторождениях или совсем отсутствует или содержится в ничтожно малых количествах, не превышающих десятитысячных долей процента. Из двадцати осадочных месторождений серы Советского Союза селен найден только в образцах двух месторождений в количестве 0,0002—0,0006% (Синдеева, 1959). То же самое сообщают Гольдшмидт и Гефтер о содержании селена в осадочных месторождениях серы Техаса и Луизианы.

Как уже указывалось выше, в отличие от серы, легко окисляющейся до сульфатиона, селен чаще окисляется только до селенитиона, который легко восстанавливается до элементарного селена. В зоне окисления сульфидных месторождений, содержащих селен, последний в процессе окисления высвобождается из структур разрушающихся сульфидов, частично (в щелочной среде) выносится за пределы месторождений, частично восстанавливается до элементарного, а часть его захватывается образующимися на месте или поблизости гидроокислами железа, содержание селена в которых мало отличается от содержания его в исходных сульфидах (0,008—0,023%). Некоторая часть селена в зоне вторичного сульфидного обогащения захватывается структурами гипергенных сульфидов — ковеллина, халькозина и др. Содержание селена в сульфидах зоны вторичного сульфидного обогащения немногим отличается от содержания его в первичных сульфидах. Так, ковеллин из некоторых колчеданных месторождений Урала содержит 0,0006—0,0026 селена, борнит 0,01 — 0,015% (Синдеева, 1959).

Селен в окислительной среде, создающейся при выветривании сульфидных месторождений, по крайней мере частично переходит в раствор, что доказано его присутствием в рудничных водах (Синдеева, 1959), ви-

димо в форме селенатиона. Лакин и Тритес (Lakin, Trites, 1958$_2$) указывают также на образование селенистого водорода в зоне окисления некоторых урано-ванадиевых пиритоносных месторождений. При изменении окислительно-восстановительного потенциала селенатион или H_2Se восстанавливаются до элементарного селена. Часть его может образовать различные железистые соли. Поэтому в железных шляпах сульфидных месторождений не наблюдается, подобно сере, широкого рассеивания селена. А в подзоне выщелачивания иногда происходит даже заметное накопление его. Так, И. П. Палей (1957) в зоне окисления одного из уральских колчеданных месторождений обнаружил на границе кварцевой сыпучки с сульфидной маломощный (3—10 *см*) слой черной сажистой сыпучки, содержащей до 11% Se. Заметные концентрации селена (до десятых долей процента) отмечаются и в элементарной сере, образующейся в железных шляпах.

Как показали исследования И. Б. Дьячковой (ИМГРЭ), часть селена из зоны окисления уходит с грунтовыми водами за пределы рудных месторождений, но очень широких ореолов рассеяния этот элемент не дает.

Помимо селена, связанного с серой в гипогенных сульфидных месторождениях, значительная часть его заключена в различного рода вулканогенно-осадочных породах и, может быть, даже в изверженных породах. Известны обширные территории земного шара (западные штаты США, Гавайские острова, некоторые районы Канады), где осадочные породы (известняки, песчаники, глинистые сланцы и т. п.) значительно обогащены селеном. Так, в некоторых песчаниках США было определено 0,0003—0,0130% селена (Trelease, Beath, 1949). Тарнер (Turner, 1957) указывает, что наибольшие концентрации селена приурочиваются к прибрежным и лагунным отложениям, и приводит список районов США, в различных породах которых установлены явно повышенные содержания селена.

В песчаниках и известняках палеозойского возраста некоторых районов СССР также отмечаются содержания селена от следов до 0,086% (Ченцов, 1959; Бурьянова, Комков, 1955). Вопрос об источнике селена здесь до сих пор остается спорным. Одни считают его сингенетичным осадкам, в которых он находится, другие — эпигенетичным.

Следует отметить, что для селена в этих осадочных образованиях весьма характерен парагенезис с ураном и ванадием, а иногда, кроме того, с серебром и молибденом. В этих ассоциациях селен приобретает промышленное значение и может извлекаться в значительных масштабах.

Во многих месторождениях, связанных с такого рода участками осадочных пород, наблюдается образование сульфидных конкреций и целых горизонтов, сульфиды которых в весьма значительных количествах содержат селен (до 2,7% и даже более). Отдельные конкреции состоят из скоплений селенида свинца — клаусталита (Coleman, 1959).

Известны (в северо-западных штатах США) широко развитые формации морских углистых фосфорсодержащих глинистых сланцев, фосфоритов, кремнистых сланцев мощностью 50—75 *м* с содержанием селена до 0,02% (Trites, 1956). Существуют конкреционные зоны лимонитов, также обогащенные селеном (Turner, 1957). Форма нахождения селена во всех этих месторождениях изучена еще недостаточно. Видимо, в некоторых местах он представлен элементарным селеном, селенидами, селенитами и селенатами. Менее всего изучена форма его нахождения в фосфоритах и лимонитовых образованиях. Возможно, что здесь определенная роль принадлежит сорбции.

Видимо, не резко по генезису отличаются от указанных выше и месторождения медистых сланцев, в которых также отмечаются, правда очень небольшие, количества селена.

Мало изучен на селен, но очень перспективен тип месторождений, представленный органическими остатками угольного и нефтяного ряда (Круглова и др., 1962; Ченцов, 1959 и др.). Особый интерес представляют угольные месторождения, характеризующиеся повышенным содержанием урана, молибдена, редких земель. Необходимо проверить на содержание селена также угольные месторождения, расположенные в районах интенсивного древнего и современного вулканизма.

В заключение следует отметить, что изучение геохимии селена в гипергенном цикле может дать много интересного как с научной, так и с практической точки зрения. Масштабы многих осадочных месторождений очень велики и, следовательно, запасы селена в них могут быть практически неисчерпаемыми. Многие образования типа черных углистых сланцев, граптолитовых сланцев и др. из-за недостаточности материала пока нами не рассматриваются, но также могут быть перспективны с точки зрения селеноносности.

И последнее, что следует отметить, это возможное использование легкой восстанавливаемости селена и его относительно малой подвижности в зоне окисления сульфидных месторождений в качестве поискового признака, прежде всего колчеданных (Синдеева, 1955), а возможно, и других месторождений.

В некоторых районах мира (особенно западные штаты США), как уже указывалось, широким развитием пользуются породы с высоким содержанием селена. Трилис и Биф (Trelease, Beath, 1949) предполагают, что селен попал в эти породы из вулканических выбросов древних вулканов. На породах, содержащих повышенные концентрации селена, развиваются почвы, зараженные этим элементом. Из почв селен усваивается многими растениями, в которых он замещает серу белков. Некоторые растения (астрогалы, круциферы и др.) накапливают селен в значительных количествах. В экономической литературе неоднократно поднимался вопрос о возможности промышленного извлечения селена из растений (Sargent, 1954) в тех районах, где почвы характеризуются повышенными его содержаниями.

Данные о накоплении и поведении селена в метаморфогенных процессах отсутствуют, и этот пробел необходимо заполнить проведением специальных исследований.

* *
*

Подведем итоги изложенному.

1. Наибольшие промышленные запасы селена (при сравнительно низких концентрациях) связаны с сульфидными месторождениями, среди которых особенно следует отметить: а) ликвационные медно-никелевые месторождения, генетически связанные с основными и ультраосновными породами; б) гидротермальные — колчеданные и колчеданно-полиметаллические месторождения, залегающие в эффузивных породах; в) полиметаллические месторождения, залегающие в скарнах; г) медно-порфировые и гидротермальные среднетемпературные молибденовые и медно-молибденовые месторождения (табл. 334). Несомненно, заслуживают внимания также сурьмяно-ртутные месторождения, которые до сих пор не рассматривались как возможный источник получения селена.

Основным компонентом, с которым геохимически связан селен в этих месторождениях, является сера, которую селен изоморфно замещает в

Генетические типы месторождений селена

Процессы минералообразования		Типы месторождений	Типоморфная ассоциация минералов и основные концентраторы селена	Характерная ассоциация элементов	Примеры
			Эндогенные		
Магматический	Интрузивный	Ликвационный	*Пирротин, халькопирит*, магнетит, *пентландит*, пирит, титаномагнетит, *кубанит*, валлериит, миллерит, борнит, платина самородная, сперриллит, стибиопалладинит и др. минералы элементов платиновой группы, теллуриды	S, Te, Cu, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Os, Ir, Rh, Re	Мончегорск, Кольский п-ов; Норильск, Сибирь; Сёдбери и др.
	Вулканический	1. Месторождения самородной серы	*Сера самородная*	S, Se, As	Этна, Гавайские о-ва, Курильские о-ва и др.
		2. Вулканические туфы и бентониты	*Селен самородный, селенаты*, силикаты		Лизит, Шошони, Ривертон
Гидротермальный		1. Кварц-вольфрамит-висмутовый	Вольфрамит, кварц, *молибденит, висмутин халькопирит, пирит*, флюорит, *галенит, блеклая руда, тетрадимит, станнин, теллур самородный, гессит, тетрадимит* и др.	S, Te, As, Mo, Cu, Bi, Fe, Pb, Sn, W, Si, F	Белуха, Букука, Забайкалье; Кара-Оба, Казахстан и др.
		2. Касситерит-кварц-сульфидный	*Арсенопирит, пирротин, сфалерит, галенит, халькопирит, касситерит, станнин*, теллуриды висмута, *пирит, молибденит, селениды висмута и свинца*, кварц, *висмутин* и др.	S, As, Te, Fe, Bi, Cu, Sn, Mo, Si	Ингодинское, Сохондо, Забайкалье; Депутатское и др., Якутия
Гидротермальный		3. Халькопирит-молибденитовый	*Молибденит, халькопирит, пирит*, гематит, сфалерит, галенит, люцонит, магнетит, кварц, алтаит, теллур самородный, гессит и др.	S, Te, As, Mo, Cu, Fe, Bi, Zn, Pb, Si, Ag, Au, Re	Каджаран, Дастакерт, Кавказ; Алмалык, Средняя Азия и др.
		4. Колчеданный	*Пирит, халькопирит*, сфалерит, *галенит, блеклые руды*	S, Te, As, Sb, Fe, Cu, Zn, Pb, Bi, Cd, Ag, Au	Колчеданные месторождения Урала
		5. Кобальтино-селенидно-теллуридный	Кобальтин, арсенопирит, *лайтакариит*	As, Te, Co, Ni, Fe, Bi, Au, Ag	Акджилга, Средняя Азия; Верхне-Сеймчанское, Северо-Восток СССР и др.
		6. Селенидный	*Блокит*, гематит, барит, сидерит, *клаусталит, науманнит* и др.	S, O, Ni, Co, Ag, Pb, Fe, Cu	Пакахака в Боливии; Тилькероде, Лербах, Зорге на Гарце и др.
		7. Настуран-селенидный	Уранинит, *пирит*, монацит	U, P, Mo, Ni, Co, Fe, Cu, S, Te, As, TR	Катанга, Конго; месторождения района оз. Атабаска, Канада
		8. Золоторудный:			
		золото-арсенопирит-турмалиновый	*Арсенопирит, халькопирит*, золото самородное, *пирит*, пирротин, сфалерит, тетрадимит	S, As, Te, Cu, Fe, Au, Zn, Bi, Ag, Si	Кочкарь на Южном Урале; Коммунар в Мариинской тайге и др.
		кварц-золоторудный	Золото самородное, кварц, *халькопирит, пирит, арсенопирит*, блеклые руды и др.	S, As, Sb, Te, Au, Ag, Fe, Cu, Pb, Zn, Si	Джеламбет в Казахстане; Березовское на Урале и др.
		золото-серебряно-кварц-адуляровый	Золото самородное. Сульфиды и *селениды серебра, галенит, висмутин*, теллуриды, кварц, адуляр, родохрозит, барит и др.	S, O, Te, Au, Ag, Bi, Si, Ba, Mn	Реджанг-Лебонг, Суматра, Сэкэрымб в Румынии
		золото-селеновый	Золото, *клаусталит*, кальцит, халькопирит, борнит, халькозин	Au, Pb, Cu, Ca, S	Айзенберг, ФРГ
		9. Свинцово-цинковый (полиметаллический):			
		колчеданно-полиметаллический	*Пирит, галенит, сфалерит, халькопирит*, хлорит, серицит, барит	S, Te, As, Sb, Pb, Zn, Cu, Fe, Ba, O	Колчеданно-полиметаллические месторождения Алтая
		свинцово-цинковый в скарнах	*Галенит, сфалерит, пирит*, халькопирит, пироксены, гранаты	S, Te, Pb, Zn, Cu, Fe, Bi, Cd, Ca, Mg, Si	Алтын-Топкан, Средняя Азия и др.
		свинцово-цинковый в гранитах	*Галенит*, сфалерит, *пирит, халькопирит*	S, Te, Pb, Zn, Cu, Fe	Садон, Кавказ и др.
		свинцово-цинковый в эффузивах	*Галенит, сфалерит, пирит, халькопирит*	S, Te, Pb, Zn, Cu, Fe	Перевальное, Средняя Азия и др.

Таблица 334 (окончание)

Процессы минералообразования	Типы месторождений	Типоморфная ассоциация минералов и оеновные концентраторы селена	Характерная ассоциация элементов	Примеры
Гидротермальный	свинцово-цинковый в известняках	*Галенит*, сфалерит, *пирит*, кальцит, доломит	S, Pb, Zn, Fe, Cu, Sb	Полиметаллические месторождения Забайкалья; Ачи-Сай, Казахстан и др.
	10. Киноварно-антимонитовый	*Киноварь*, *антимонит*, пирит, флюорит, кальцит, блеклые руды	S, Sb, Hg, Fe, F, Ca, Cu, As	Хайдаркан, Чаувай, Средняя Азия и др.
		Экзогенные		
Гипергенный	1. Селено-ванадиево-урановый в песчаниках и известняках	Карнотит, тюямунит, *селен самородный*, коффинит, пирит, *селениты*, *селенаты* и др.	U, V, K, Ca, Fe, S, Pb	Западные штаты США (округ Грант, штат Юта, Вайоминг и др.)
	2. Селено-фосфатный	Конкреции *фосфоритов*, *пириты*, лимониты, видимо, *самородный селен* и *селениды*	P, Fe, S, O, TR, Ca	Западные штаты США, формация Фосфориа
	3. Селено-медно-сульфидный	*Пирит*, *галенит*, *халькопирит*, *ферроселит*, *клаусталит* и др.	S, Fe, Pb, Cu, Ag, Re	Мансфельд, ГДР; Удокан, Сибирь и др.
	4. Селеноносные каустобиолиты	Углистое вещество, *нефтяная органика*, *пирит*, возможно, *селеноорганические соединения*, *селен самородный*, *селениды*	C, Fe, S, TR, Tl, V, U	Западные штаты США и в ряде других стран
	5. Месторождения коры выветривания	*Окислы железа*, *ярозиты*, *селен самородный* и др.	Fe, O, Te	Куль-Юрт-Тау, Бурибай и др. на Южном Урале

Примечание. Курсив — основные концентраторы селена.

ее соединениях. Характерный парагенезис элементов составляют медь, железо, никель, кобальт, золото, молибден, цинк, свинец, серебро, ртуть.

2. Месторождения, минерализация которых представлена селеновыми минералами, характеризуются исключительно высокими концентрациями этого элемента. Образование их одними исследователями связывается с гидротермальным процессом в условиях резко пониженного потенциала сульфидной серы, что весьма характерно для месторождений близповерхностного формирования. Другие исследователи считают, что они образуются в результате гидротермальной переработки осадочных пород, обогащенных селеном. Видимо, более вероятно существование обоих способов образования. Встречаются собственно селеновые месторождения очень редко и обычно характеризуются незначительными масштабами.

3. Субвулканические, чаще всего золоторудные, месторождения, характеризующиеся собственно селеновой минерализацией, имеют преимущественное развитие в молодых геотектонических областях.

4. Гипергенные месторождения селена образуются в условиях восстановительной среды при повышенной щелочности растворов. Характерным парагенезисом элементов в осадочных месторождениях для селена являются: углерод, уран, ванадий, молибден, свинец, цинк, кадмий и в некоторых случаях фосфор.

5. В гипогенных процессах поведение селена целиком определяется наличием и поведением серы S^{2-}. Он накапливается и отлагается вместе с сульфидными минералами, изоморфно замещая в них серу.

Возможность образовывать собственные минералы селен получает только в отсутствии серы или при высоком окислительном потенциале, когда сера полностью окисляется до сульфатиона S^{6+}. Если сера окисляется только частично и продолжают образовываться сульфиды, то селен входит в их решетки.

6. В гипергенных процессах селен связан с серой в значительно меньшей степени и не сопровождает ее на путях основной концентрации (месторождения самородной серы, морские сульфаты). Для селена в гипергенных процессах очень характерен парагенезис с ураном, ванадием, серебром, молибденом и медью. Решающим фактором в процессах осаждения селена является восстановительная обстановка, которая в значительной мере создается наличием органического вещества.

Осадочные месторождения селена изучены еще крайне недостаточно, а промышленные перспективы требуют их быстрейшего изучения и освоения. Большая работа предстоит по выяснению форм нахождения селена в гипергенных образованиях.

ТЕЛЛУР

Почти до конца XVIII в. теллуриды, содержащиеся в золотых рудах Трансильвании, принимались учеными за соединения сурьмы и висмута. В 1782 г. венгерский химик Мюллер фон Рейхенштейн (Блох, 1940), работая с золотыми рудами из Зибенбюргена, предположил наличие в них нового элемента, который первоначально принимался за сурьму, а потом за висмут. Бергман доказал, что элемент, с которым находится в соединении золото, не является сурьмой. Ранняя смерть Бергмана прервала его исследования. Только в 1798 г., т. е. 16 лет спустя, немецкий химик Клапрот[1] выделил указанный элемент и изучил некоторые его свойства. Он дал этому элементу название «теллур» от латинского «tellus», что значит «Земля».

Более обстоятельно свойства теллура и его соединений были изучены позднее в 1832 г. Берцелиусом, который установил сходство его химических свойств с серой и селеном. Описывали теллур всегда вместе с металлами, и только в 1834 г. Гесс в третьем издании своих «Оснований чистой химии» впервые рассматривает теллур как металлоид.

Теллур находится в шестой «в» подгруппе периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Ближайшим его соседом и аналогом является селен. Атомный номер теллура 52, атомный вес 127,61.

В природных условиях теллур состоит из восьми стабильных изотопов: Te^{120}, Te^{122}, Te^{123}, Te^{124}, Te^{125}, Te^{126}, Te^{128} и Te^{130}, распространенность которых соответственно равна 0,089; 2,46; 0,87; 4,61; 4,99; 18,71;31,79 и 34,49%. Вследствие аномально большой распространенности наиболее тяжелых изотопов — Te^{128} и Te^{130} имеет место аномалия атомных весов Te — J в периодической системе элементов. Кроме стабильных изотопов, получено 18 искусственных короткоживущих изотопов с периодом полураспада от 2 *мин* до 154 дней.

Структура атома теллура следующая: $(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ (3s)^2\ (3p)^6\ (3d)^{10}\ (5s)^2\ (5p)^4$. Наличие шести электронов в наружном слое атома характеризует теллур, подобно сере и селену, как металлоид. Однако с увеличением порядкового номера в ряду сера — селен — теллур физические и химические свойства закономерно изменяются, и металлоидные свойства, ярко выраженные у серы, у теллура оказываются значительно ослабленными. Наиболее характерные константы атома теллура приведены в табл. 335.

---

[1] Согласно Строкею (Strókay, 1946), история открытия теллура несколько иная. В 1778 г. венгерский естествоиспытатель Китайбел установил присутствие в рудах Трансильвании нового элемента и выделил его. О своем открытии он сообщил Клапроту. Последний в 1798 г. опубликовал данные о новом элементе, который он назвал теллуром, однако ничего не сообщил об открытии Китайбела. По этому поводу между учеными была переписка.

Таблица 335

Некоторые константы атома теллура (Green, 1959)

Заряд	Радиус, Å	Координационное число	Атомный объем, Å³	Заряд	Радиус, Å	Координационное число	Атомный объем, Å³
0	1,43	2	12,3	+6	0,53	4	0,62
−2	2,11	—	39,4	+6	0,56	6	0,74
+4	0,70*	6	1,44				

* По Н. В. Белову и Г. Б. Бокию — 0,89.

Теллур представляет собой серебристо-белого цвета металл с металлическим блеском, хрупкий и нековкий на холоду. Температура плавления 452°, температура кипения 1390°. Он относится к высокополимерным веществам. В твердом состоянии теллур состоит из длинных спиральных параллельно расположенных цепочечных молекул. Атомы в цепочках связаны так же, как и у селена, ковалентно, а между соседними цепочками действуют силы Ван-дер-Ваальса, а также силы металлического характера. Сравнение электропроводности селена и теллура показывает, что доля металлической связи у последнего больше, чем у селена. Порядок величины электропроводности жидкого теллура близок к наблюдаемым у жидких металлов (Кудрявцев, 1961).

Теллур кристаллизуется в тригональной сингонии. Указывавшаяся ранее аморфная модификация теллура более поздними исследованиями не подтверждена (Dowdell, 1945).

В соединениях с водородом теллур обладает отрицательной валентностью 2^-. С металлами дает преимущественно интерметаллические и ковалентные соединения, которые характерны и для природных гипогенных минералов теллура. Известна для него и нулевая валентность. Положительную валентность 4^+ и 6^+ он проявляет в соединениях с кислородом. Эти валентности характерны для теллура в гипергенных процессах.

С водородом теллур образует соединение H_2Te, но в отличие от серы и селена непосредственно с газообразным водородом не соединяется. Теллуристый водород крайне неустойчив. Термический распад его с заметной скоростью идет уже при 0°. В ряду H_2S—H_2Se—H_2Te (см. табл. 320 в разделе «Селен») теллуристый водород обладает наиболее восстановительными свойствами.

С кислородом теллур образует двуокись, трехокись и закись.

Двуокись теллура TeO_2 встречается в природе в виде минералов — ромбического теллурита и тетрагонального парателлурита. Хотя двуокись теллура и является кислотным ангидридом, в воде она мало растворима (менее 1 : 1 500 000). Теллуристая кислота является двухосновной и дает два ряда солей: теллуриты (Me_2TeO_3) и кислые теллуристокислые, или бителлуриты ($MeHTeO_3$). В природе известны пока только теллуриты. При этом теллуриты щелочных металлов легко растворимы в воде и как минералы неизвестны. Теллуриты тяжелых металлов практически нерастворимы и соответственно в природных условиях отмечены такие соединения, как теллуриты свинца и железа, образующиеся в процессе гипергенеза.

Трехокись теллура TeO_3 в воде нерастворима. Теллуровая кислота, проявляя окислительные свойства, другими сильными окислителями восстанавливается до элементарного теллура, а более слабыми — до теллуристой кислоты. Для теллуровой кислоты характерно свойство давать

комплексные кислоты с ангидридами других кислот, например, с молибденовым и вольфрамовым. Теллураты щелочных металлов так же, как и теллуриты, легко растворимы в воде и в природе не встречены; соли тяжелых металлов нерастворимы.

С металлами теллур образует теллуриды — соединения, аналогичные сульфидам, сульфосолям и селенидам, и интерметаллические соединения, объединяемые обычно под общим названием теллуриды.

Теллур при обыкновенной температуре реагирует с галогенами, образуя соединения более прочные, чем соответствующие галоидные соединения его аналогов: серы и селена. Некоторые галоидные соединения теллура не разлагаются даже при довольно высоких температурах, соответствующих температуре их кипения. Галоиды типа TeF_4 способны образовывать соединения с галоидоводородными кислотами, образуя комплексные кислоты.

Учитывая химические свойства теллура и его соединений, можно предполагать, что перенос его в гипогенных условиях осуществляется в форме щелочных теллуридов, галоидных и, возможно, комплексных соединений. Никаких экспериментальных исследований в этой области пока не производилось.

В зоне гипергенеза теллур сравнительно мало подвижен. Можно только предполагать, по аналогии с селеном, что перенос его может осуществляться на небольшие расстояния в форме теллуристого водорода, щелочных теллуритов или же в форме комплексных соединений.

Практическое применение в промышленности теллур находит главным образом благодаря своим полупроводниковым свойствам.

Теллур долгое время использовался промышленностью в небольших размерах, и только недавно установлены новые ценные возможности его применения в полупроводниковой технике и термоэлектрогенераторах, что существенно изменило положение.

Подобно селенидам ртути, теллуриды ртути также используются в датчиках. э. д. с. Холла и являются единственно известными полупроводниками, сохраняющими высокие эксплуатационные свойства в виде поликристаллических пленок. Пленочные датчики э. д. с. Холла обладают рядом крупных технико-экономических преимуществ по сравнению с ныне применяемыми приборами.

В промышленных фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии особенно эффективно использование теллурида кадмия, который позволяет осуществить преобразование солнечной энергии в электрическую с максимально допустимым для всех известных веществ коэффициентом полезного действия. К. п. д. солнечных установок с теллуридом кадмия более чем на 20% превосходит к. п. д. кремниевых батарей.

На основе теллуридов и селенидов висмута, свинца, сурьмы и некоторых других металлов организовано производство промышленных термоэлектрогенераторов.

С 1959 г. началось быстрое развитие производства полупроводниковых термоэлектрохолодильников. Термоэлементы из сплавов селена и теллура могут быть с исключительной эффективностью применены в холодильниках, в термостабилизирующих устройствах полупроводниковой аппаратуры, в установках для глубокого охлаждения и многих других приборах и устройствах.

Применение соединений теллура в термоэлектрогенераторах вызвало резкий рост производства теллура и создало «теллуровый бум».

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Работ, посвященных распространению теллура в природе, практически нет, так же как и нет прямых определений этого элемента в различных образованиях земной коры. Приводимые в литературе (табл. 336) данные по кларку теллура в метеоритах и в земной коре целиком базируются на корреляционной зависимости между серой, селеном и теллуром.

Таблица 336

Среднее содержание теллура в земной коре

Te, %	Год исследования	Исследователь	Te, %	Год исследования	Исследователь
$n \cdot 10^{-8}$	1898	Vogt	$1 \cdot 10^{-6}$	1923—1933; 1937	А. Е. Ферсман
$n \cdot 10^{-7}$	1924	Clarke, Washington	$1 \cdot 10^{-6}$	1949	А. П. Виноградов
$6 \cdot 10^{-8}$	1929	Berg	$1 \cdot 10^{-7}$	1956	»
$1 \cdot 10^{-6}$	1926—1930	В. И. Вернадский	$2 \cdot 10^{-7}$	1958	Mason
$1 \cdot 10^{-6}$	1930	I. u. W. Noddak	$1 \cdot 10^{-7}$	1962	А. П. Виноградов
$1 \cdot 10^{-6}$	1932	Berg			

Гольдшмидт предполагал, что содержание теллура в железных метеоритах составит 0,001% (10 р.р.т.). По данным И. и В. Ноддаков (I. u. W. Noddack, 1930), в пробе, составленной из пяти больших железных метеоритов, обнаружено $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ теллура. При этом в железной фазе метеоритов он не обнаружен, а в силикатной части не определялся. На основании халькофильных свойств теллура этими авторами высказано предположение, что он находится в триолитовой части метеоритов. Других данных о присутствии теллура в метеоритах нет.

Теллур в земной коре находится как в рассеянной форме, фиксируясь в сульфидных минералах, так и в виде довольно значительного количества собственных минералов (табл. 337)

По сравнению со своими аналогами — серой и селеном — теллур имеет значительно больший атомный вес, больший размер атомов, меньшую электроотрицательность и меньший потенциал ионизации. Все это вместе взятое плюс некоторые химические свойства теллура способствуют его некоторому накоплению, относительно серы, на более поздних стадиях геологических процессов. Видимо, в значительной степени поэтому большинство минералов теллура образуются на поздних стадиях гидротермального процесса и соответственно являются относительно низкотемпературными.

В настоящее время известно более сорока минералов теллура. Подавляющее большинство из них принадлежит к гипогенным образованиям. Относятся минералы теллура к следующим классам: самородные элементы и интерметаллические соединения, теллуриды (аналоги сульфидов и сульфосолей), окислы, теллуриты и теллураты. Основное количество минералов приходится на класс теллуридов, в котором можно выделить несколько обособленных групп: собственно теллуриды, сульфотеллуриды и теллуровисмутиды. На долю теллуридов приходится $^3/_4$ всех минералов теллура.

Относительно преимущественной связи минералов теллура с тем или иным комплексом пород говорить пока трудно из-за малого количества данных. Имеющийся в настоящее время материал свидетельствует о том, что теллуриды встречаются в месторождениях, заведомо связанных с основными и ультраосновными породами; известны они

Минералы теллура

Минерал	Формула	Содержание Te, %
Самородные элементы и интерметаллические соединения		
Теллур самородный	Te	100
Селенотеллур	Te Se	70
Теллуриды		
Теллуристый водород . . .	H_2Te	97
Теллуриды Cu и Ni		
Вулканит . . .	CuTe	66
Риккардит . .	Cu_7Te_5	60
Вейссит	$Cu_{2-x}Te$	50
Мелонит . . .	$NiTe_2$	80
Теллуриды Au и Ag		
Монтбрейит . .	Au_2Te_3	62
Калаверит . .	$AuTe_2$	57
Креннерит . .	(Au, Ag) * Te_2	56
Сильванит . .	$AuAgTe_4$	62
(Мутманнит)	(Ag, Au) Te	—
Петцит	Ag, $AuTe_2$	33
Гессит	Ag_2Te	62
Эмпрессит . .	$Ag_{5-x}Te_3$	55
Теллуриды и сульфотеллуриды Bi		
Теллуровисмутит	Bi_2Te_3	48
Верлит	$Bi_{2+x}Te_{3-x}$	28
Хедлейит . . .	Bi_7Te_3	20
Тетрадимит . .	Bi_2Te_2S	36
(Чикловаит)	$BiTeS_2$	20
Жозеит *A* . .	$Bi_{4+x}Te_{1-x}^2$	12
(Жозеит *B*) . .	$Bi_{4+x}T_{2-x}S$	20.
(Грюнлингит)	Bi_4TeS	—
(Оруэтит) . . .	Bi_8TeS_4	6
Теллуриды Hg		
Колорадоит . .	HgTe	39
Теллуриды Pb		
Алтаит	PbTe	38
Теллуриды Fe		
Фробергит . .	$FeTe_2$	82
Теллуровисмутиды Pt и Pd		
Котульскит . .	Pd (Te, Bi)$_{1-2}$	44
Мончеит . . .	(Pt, Pd) $(Te, Bi)_2$	33—3
Майченерит . .	$(Pd_{0,75}Pt_{0,25})$ TeBi	29—37
Сложные теллуриды и арсеносульфиды		
Нагиагит . . .	$Pb_5Au(Te, Sb)_4S_{5-8}$	18
(Голдфилдит)	Cu_6Sb_2 (S, Te)$_3$	17
(Арсенотеллурит)	$Te_2As_2S_7$	40
Окислы		
Теллурит . . .	TeO_2	80
Парателлурит	TeO_2	80
Теллураты и теллуриты Pb, Bi и Cu		
(Теллурат свинца)	$PbTeO_4$	—
Данхемит . . .	$PbTeO_3$	—
Монтанит . . .	$Bi_2TeO_4(OH)_4$	26
Тейнеит	Cu(Te, S) $O_3 \cdot 2\,H_2O$	48
Водные теллуриты Fe		
Эммонсит . . .	$Fe_2(TeO_3)_3 \cdot 2\,H_2O$	70
(Маккейит) . .	$Fe_2(TeO_3)_3 \cdot n\,H_2O$	—
(Блекеит) . . .		—
Теллураты ртути		
(Магнолит) . .	Hg_2TeO_4	17
Прочие малоизученные теллураты и теллуриты		
Цинковый теллурат или теллурит . . .	—	?
Марганцово-цинковый теллурат или теллурит . . .	—	?
Марганцевый теллурат или теллурит . .	—	?
Железный теллурат или теллурит	—	?

* В скобки заключены названия не вполне изученных и плохо доказанных минералов.

также и в месторождениях, генетически связанных с кислыми и щелочными породами, но почти нигде не дают значительных скоплений.

Гипогенные минералы теллур образует главным образом с элементами высоких порядковых номеров: Bi, Pb, Hg, Pt, Pd, Au, Ag, Sb, Cu, Ni, Fe и др. В. В. Щербина (1937) установил ряд возрастающего сродства этих металлов к теллуру: Cu — Pb — Ni — Bi — Hg — Ag — Au. Позже В. И. Лебедев (1957), объясняя этот ряд, отметил, что в нем (от Cu к Au) возрастает способность к образованию гомоатомных соединений, усиливаются связеобразующие свойства, понижается способность к образованию соединений с серой и особенно с кислородом.

Все эти элементы, обладая ковалентным типом связи в соединениях с теллуром, получают возможность реализовать свои акцепторные свойства, что выгодно энергетически. Особенно это относится к золоту, обладающему исключительно высокими связеобразующими свойствами, для которого связь с серой не является эффективной и, наоборот, энергетически наиболее выгодна связь с теллуром, так как теллур обладает еще более высокими связеобразующими свойствами, чем золото, и способен давать направленные связи. Этот же ряд возрастающего сродства к теллуру, очевидно, в какой-то мере может быть использован и при объяснении изоморфного вхождения теллура в решетки тех или иных минералов, премущественно сульфидов.

Теллуриды легких металлов в природе не известны. Является это следствием того, что для соединений этих металлов характерен ионный тип связей, и они охотнее соединяются с кислородом и серой, а не с теллуром, для которого характерен атомный ковалентный тип связи.

Содержание теллура в сульфидных минералах редко достигает десятых долей процента, чаще оно находится в пределах сотых и тысячных долей (табл. 338), но и при этих содержаниях детальное микроскопическое изучение полированных шлифов чаще всего обнаруживает мельчайшие включения теллуридов. Меньшие содержания теллура в сульфидных минералах, по сравнению с содержанием в них селена, объясняются различием свойств этих элементов. Теллур обладает более ярко выраженными металлическими свойствами, значительно бóльшим атомным весом, меньшей электроотрицательностью, бóльшим ионным и ковалентным радиусом (см. табл. 325 в разделе «Селен»), вследствие чего он не так легко, как селен, входит в структуры сульфидов, замещая в них серу. Крайне ограниченный предел для изоморфного вхождения теллура в структуру сульфидов на примере галенита подтвержден экспериментально (Синдеева, Годовиков, 1959). Эти эксперименты показали, что лишь очень небольшое количество теллура (при температуре 1100—1200°) входит в структуру галенита (что устанавливается по незначительному изменению его микротвердости в сторону повышения). Примесь уже в 0,2 вес.% теллура к галениту выделяется в виде второй фазы — алтаита.

Как показали более поздние исследования А. Ю. Малевского и др. (1960), детально изучивших систему PbS — PbTe, оба соединения образуют эвтектическую систему с ограниченными твердыми растворами. Разрыв смесимости распространяется от 18 до 33 мол.% PbS.

Изоморфизм теллура и селена имеет более широкие, а для некоторых (искусственных) соединений, например PbSe — PbTe, неограниченные пределы (Синдеева, 1959). Тем не менее изоморфная примесь селена в минералах теллура отмечается сравнительно редко и преимущественно не в собственно теллуридах, а в сульфотеллуридах типа тетрадимита — грюнлингита, где легко может быть объяснена изоморфизмом серы и селена. Примесь теллура в минералах селена отмечается также очень

Таблица 338

Содержание теллура в минералах-носителях

№ п/п	Минерал	Te, %	Исследователь
		Гипогенные	
	Самородные элементы		
1	Сера вулканическая	0,18	Н. Д. Синдеева (1959)
	Сульфиды		
2	Галенит	0,37*	То же
3	Висмутин	0,53*	» »
4	Пирит	0,10	» »
5	Мельниковит	0,043	» »
6	Молибденит	0,04	» »
7	Халькопирит	0,05	» »
8	Пирротин	0,0056	» »
9	Пентландит	Сл. —0,005	Н. Д. Синдеева (1959); О. Е. Юшко-Захарова (1963)
10	Сфалерит	0,016	То же
11	Борнит	0,0015	» »
12	Киноварь	Не обн.	Н. Д. Синдеева (1959); Чжун Цзя-жун (1962)
13	Ковеллин	0,043	Н. Д. Синдеева (1959)
14	Станнин	0,0015	То же
15	Энаргит	0,50	» »
16	Реальгар	0,001	» »
17	Кобальтин	0,041*	» »
18	Блеклая руда	—	А. А. Гармаш, Н. З. Курбанова (1963)
19	Кубанит	0,0020—0,0025	О. Е. Юшко-Захарова (1963)
20	Миллерит	Сл.	Г. Г. Зайнуллин (1960)
	Арсениды		
21	Арсенопирит	Не обн. —0,205*	Н. Д. Синдеева (1959)
22	Лёллингит	0,024	То же
23	Скуттерудит	0,10*	» »
	Селениды		
24	Эвкайрит	Сл.	Nordenskiöld (1866)
25	Джеромит	»	Lausen (1928)
	Окислы		
26	Касситерит (?)	1,42	
27	Магнетит	Сл.	О. Е. Юшко-Захарова (1963)
		Гипергенные	
	Сульфиды		
28	Галенит	Не обн. —0,0008	Н. Д. Синдеева (1959)
29	Пирит	0,0002	То же
30	Борнит	0,004	» »
31	Ковеллин	0,03	» »
32	Халькозин	0,001	» »
	Сульфаты, арсенаты		
33	Ярозит	0,0033	» »
34	Цианотрихит	0,011	П. В. Бабкин (1958)
35	Брошантит	0,033	Данные М. Ф. Куликовой, ИМГРЭ

Таблица 338 (окончание)

№ п/п.	Минерал	Te, %	Исследователь
36	Повеллит	0,0032	Н. Д. Синдеева (1959)
37	Эритрин	0,001	То же
38	Бедантит	0,003	Данные М. Ф. Куликовой, ИМГРЭ
39	Шрекингерит	Нет	Н. Д. Синдеева (1959)
	Карбонаты		
40	Смитсонит	0,0011	То же
41	Малахит	0,0003	» »
	Окислы		
42	Лимонит	0,0027	» »
43	Марганцевые охры	Сл.	» »

* При микроскопическом изучении образцов отмечено присутствие микровключений теллуридов.

редко и обычно в следах. Не наблюдаются в природе и изоморфные ряды селенидов — теллуридов, подобные изоморфным рядам селенидов — сульфидов типа галенит — клаусталит. Причина этого лежит, видимо, в том, что селен обладает ярко выраженными металлоидными свойствами, а теллур более основными — металлическими. Возможно, что именно эти свойства сказываются на периоде осаждения и приводят к тому, что из одного и того же минералообразующего раствора их минералы выпадают в разное время, при разных значениях pH среды, встречаясь в общих парагенезисах.

За пределами шестой группы таблицы Д. И. Менделеева следует указать на возможный ограниченный изоморфизм между двухвалентным отрицательным теллуром, ковалентный радиус которого 1,32Å, и трехвалентным отрицательным мышьяком с ковалентным радиусом 1,21Å. На наличие подобного изоморфизма указывает частое присутствие теллура в арсенидах (см. табл. 338), обычно в сотых, тысячных и десятитысячных долях процента, т. е. в тех же пределах, что и в сульфидах. Когда содержание теллура поднимается до сотых и тем более до десятых долей процента, во всех случаях фиксируется уже присутствие микровключений теллуридов. Чаще всего это включения теллуридов золота и висмута.

Помимо халькофильных свойств, Гольдшмидт в свое время указывал на возможость сидерофильных свойств теллура, подобно свойствам родия и палладия. Для проверки этого предположения в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов был выполнен ряд определений теллура в железных рудах различного генезиса. Анализами в магнетитах контактово-метасоматических месторождений установлено присутствие теллура 0,0000—0,0002% (Синдеева, 1959). Следует отметить, что в некоторых контактово-метасоматических железорудных месторождениях Горной Шории и Кузнецкого Алатау микроскопически установлено присутствие небольшого количества теллуридов (алтаита). В железорудных месторождениях осадочного происхождения присутствие теллура (при степени чувствительности анализа, примененного при исследованиях, 10 γ) не обнаруживается. Очевидно, что сидерофильные свойства теллура и его поведение в железорудных месторождениях изучены еще крайне недостаточно и необходимы дальнейшие исследования.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Теллур в магматическом процессе

В процессах гипогенного минералообразования место теллура очерчивается весьма четко. В ходе главной кристаллизации магм он не накапливается. В 1955—1957 гг. Н. Д. Синдеевой была проведена работа, ставившая задачей выяснить особенности распределения теллура в различных типах горных пород на территории СССР. Всего было подвергнуто анализу шесть объединенных проб и пятнадцать образцов — кислых (интрузивных и эффузивных пород), основных (интрузивных и эффузивных), а также щелочных пород, представленных нефелиновыми сиенитами. Анализы производились из навесок в 100 и 200 *г*. Все анализы показали отсутствие теллура. Выводом из этого является то, что содержание теллура в изверженных породах, видимо, ниже принятых кларковых величин, по крайней мере на один порядок, так как при навеске в 100 *г* и чувствительности 10 γ при содержании теллура в 10^{-6}% этот элемент должен был бы обнаруживаться. В минералах горных пород его содержания также находятся ниже предела чувствительности большинства современных методов анализа (10 γ).

Повышенные по сравнению с кларковыми концентрации теллур дает в магматических ликвационных месторождениях. Содержания его в магматических медно-никелевых рудах обычно лежат в пределах десятитысячных, тысячных долей процента (табл. 339). В этих рудах теллур, по сравнению со средним содержанием в земной коре, концентрируется в тысячи и десятки тысяч раз.

Таблица 339

Содержание теллура в различных типах руд магматических медно-никелевых месторождений
(по О. Е. Юшко-Захаровой)

Типы руд	Te, %	
	Печенгский р-н	Мончегорский р-н
Массивные	0,0003—0,0010	Сл. —0,0015
Брекчиевые	0,0001—0,0007	0,0001—0,0145
Богатые вкрапленные . .	Сл. —0,0009	Сл. —0,0048
Бедные » . .	0,0001—0,0007	Сл. —0,0005

Наиболее высокие содержания теллура отмечаются в медных и никелевых сульфидах — халькопирите, борните, пентландите. Пирротин, как правило, отличается содержаниями более низкими (табл. 340). Но поскольку главная масса руд сложена пирротином, основная масса теллура заключена именно в нем.

Обращает на себя внимание тот факт, что содержание теллура в некоторых типах руд иногда более высокое, чем в мономинеральных фракциях,— до 0,0145% (Юшко-Захарова, Бурова, 1959). Это обстоятельство объясняется тем, что только часть теллура изоморфно входит в структуры сульфидов, и происходит это, видимо, на ранних стадиях формирования месторождений при наиболее высоких температурах. В более поздних парагенетических минеральных ассоциациях, как указывает О. Е. Юшко-Захарова, часто наблюдается присутствие собственных минералов теллура — алтаита, гессита, мелонита, а также теллуридов золота. Выделения этих минералов имеют микроскопические размеры и

Таблица 340

Содержание теллура в различных минералах медно-никелевых месторождений
(по данным О. Е. Юшко-Захаровой)

Минерал	Te, %		
	Мончегорские м-ния	Печенгские м-ния	Норильские м-ния
Пирротин	Сл. —0,0004 (0,0002)	Сл. —0,0034 (0,0005)	0,001 —0,0028(0,0017)
Халькопирит	0,0001—0,0008(0,0003)	Сл. —0,0015 (0,0008)	0,0010—0,0036(0,0021)
Пентландит	Не обн.—0,0026(0,0008)	Сл. —0,0050 (0,0011)	0,0008—0,0060(0,0033)
Пирит . . .	—	Сл.	Сл.
Кубанит . .	—	—	0,0020—0,0022(0,0020)
Борнит . .	—	—	0,0010—0,0015
Миллерит .	—	—	Сл.
Магнетит .	—	—	»

* В скобках даны средние содержания теллура в минералах.

редко превышают сотые и тысячные доли миллиметра. Обособления теллуридов, как правило, приурочены к поздним, по существу гидротермальным стадиям формирования ликвационных месторождений.

В Мончегорском месторождении А. Д. Генкиным и др. (1963) теллуровисмутиды платины и палладия (котульскит, мончеит, майченерит) встречены в расположенных близ поверхности жилках, сложенных главным образом матовым мелкозернистым магнетитом и рассекающими его прожилкообразными выделениями халькопирита. Жилки эти представляют собой верхнее окончание пирротиновых жил, где пирротин был почти нацело замещен магнетитом. Наряду с этим происходило переотложение халькопирита, в зернах которого часто отмечаются пластинки кубанита как продукта распада твердого раствора. А. Г. Бетехтин и др. (1958) связывают их появление с повышением температуры при окислении пирротина.

Интересной особенностью состава магнетитовых жилок, содержащих платиновые минералы, является широкое развитие в них ромбического амфибола — антофиллита.

Нахождение теллуровисмутидов платины и палладия в халькопиритовых и халькопирит-антофиллитовых прожилках показывает, что они возникли как один из поздних минеральных парагенезисов.

Месторождения магматических сульфидов обычно имеют крупные масштабы, и в соответствии с этим запасы теллура в них достигают сотен тонн. В Канаде из месторождений этого типа получают 25% всего извлекаемого в стране теллура. Извлечение теллура осуществляется попутно, главным образом из медной ветви производства. Извлечение этого элемента из никелевой ветви находится в стадии освоения.

Следует отметить, что наряду с общей закономерной приуроченностью теллура к магматическим ликвационным месторождениям (Сёдбери, Норильск, Печенга и др.) существуют и определенные различия для конкретных месторождений в степени концентрации этого элемента и частично в формах проявления. Отмечается различная обогащенность теллуром рассматриваемых месторождений отдельных районов мира. Из регионов, наиболее богатых по содержанию теллура, следует отметить район медно-никелевых месторождений Норильска (см. табл. 340).

Магматические месторождения титаномагнетитов, хромитов и других полезных ископаемых, генетически связанные с ультраосновными и основными породами, содержат очень небольшие количества теллура только в тех случаях, когда в их составе имеется примесь сульфидов.

Помимо магматических месторождений, некоторое обогащение теллуром наблюдается также в связи с вулканической деятельностью. В настоящее время имеются данные по содержанию теллура в продуктах вулканической деятельности (кратерная сера, сера из серных потоков, пепловые туфы и др.) только некоторых районов СССР. Так, оранжевая сера из серного потока с Курильских островов содержит 0,025—0,060% Te, сера из фумарол с температурой 120° (о. Кунашир) — 0,001, пепловый туф липарита с Туромчанского сольфатарного месторождения серы — 0,0001 (Синдеева, 1959).

Теллур в пегматитовом процессе

Для пегматитового процесса накопление теллура не характерно, хотя в ряде случаев известно нахождение в пегматитах небольшого количества собственных минералов теллура. Например, такие теллуровые минералы, как тетрадимит и самородный теллур, были встречены в виде мелких включений в самородном висмуте плагиоклазовых ядер десилицированных пегматитов Урала (Казакова, 1946; Власов, Кутукова, 1960). Анализ самородного висмута из этих пегматитов показал 2,31% теллура. Кроме того, теллур установлен также в молибдените из этих пегматитов в количестве 0,002—0,0023%.

Теллур в гидротермальном процессе

В настоящее время особенности распределения теллура наиболее полно изучены в сульфидном процессе минералообразования (Синдеева, 1959; Юшко-Захарова, 1963; Кузнецов и др., 1959; Нечелюстов и др., 1961; Бадалов, Рузматов, 1960; Рузматов, 1960 и др.). На ранних этапах постмагматического процесса, приводящего к образованию грейзеновых месторождений, теллур обычно накапливается только на стадии сульфидной минерализации.

Высокотемпературные кварц-вольфрамитовые месторождения с арсенидами и сульфидами содержат некоторые количества теллура. Месторождения этого типа обычно многостадийны, присутствие теллура и его минералов связывается с наиболее поздними из рудных — сульфидными стадиями минерализации. В эти стадии наряду с выделением висмутина, халькопирита, молибденита и других сульфидов отмечается образование собственных минералов теллура. Примерами такого рода месторождений являются Букукинское и Белухинское в Забайкалье (Дружинин, 1958) и, может быть, месторождение Кара-Оба в Центральном Казахстане.

По данным А. В. Дружинина, в забайкальских месторождениях формирование рудных тел происходило в три стадии: кварцево-вольфрамитовую, кварцево-сульфидную и халцедоновую. В кварцево-сульфидную стадию отлагались: сфалерит, пирит, висмутин и сульфосоли висмута, молибденит и галенит. Содержание теллура в сульфидном концентрате Букукинского месторождения составляет 0,0041, в смешанном — 0,0037%. Распределение теллура по минералам этого месторождения показано в табл. 341.

В составе сульфидных парагенезисов А. В. Дружининым встречены минералы теллура, обычно имеющие ничтожно малые размеры выделений (от тысячных долей миллиметра до 0,3 *мм*). Минералы эти представлены: тетрадимитом, теллуром самородным, алтаитом, гесситом. Встречаются они в двух минеральных ассоциациях: тетрадимит-висмутин-халькопирит-пирротиновой и в висмут-теллур-галенитовой. Обе эти

Таблица 341

Содержание теллура в минералах Букукинского месторождения

Минерал	Te, %	Минерал	Te, %
Вольфрамит	Не обн.	Пирротин	0,0053
Молибденит	0,0060	Галенит	0,0387
Халькопирит	Не обн.	Сфалерит	0,0016
Пирит	0,0070	Висмутин	0,1300

минеральные ассоциации являются относительно более поздними по сравнению с другими ассоциациями этой стадии и не имеют повсеместного развития. Они распространены в полого залегающих жилах, располагающихся в апикальной части интрузива. На глубине 150—170 *м* от поверхности эти жилы постепенно выклиниваются. Таким образом, отчетливо устанавливается приуроченность теллуридов к верхней части месторождения.

В сложном комплексном молибденово-вольфрамо-висмуто-берилловом месторождении в Казахстане, по материалам Казахской Академии наук, содержание теллура в некоторых сульфидах составляет до 0,37%. Вероятнее всего, теллур образует там собственные минералы из группы теллуридов висмута, а, возможно, и свинца. Промышленное значение типа неясно.

Заметное накопление теллура иногда отмечается также в месторождениях касситерит-кварц-сульфидного типа. По данным И. Ф. Григорьева и Е. И. Доломановой (1956), в месторождении, относящемся к этому типу, присутствуют теллуриды висмута. Образование их связывается этими исследователями с ранними стадиями минералообразования — берилл-полевошпатовой и турмалин-флюорит-сульфидной. Теллуриды — жозеит и тетрадимит — тесно ассоциируют с висмутином и висмутом самородным. К сожалению, данные о содержании рассеянного теллура в сульфидах этого месторождения отсутствуют.

В касситерито-сульфидных месторождениях на примере Депутатского, детально изученного В. В. Ивановым (1961), теллур отмечается только на поздних стадиях формирования, где в позднем пирротине его содержание составляет 0,0001%.

Образование теллуридов отмечено также и в некоторых грейзеновых кварцево-бериллиевых месторождениях на поздних сульфидных стадиях минерализации. Теллуриды здесь представлены главным образом висмутовыми минералами (тетрадимитом, теллуро-висмутином) в парагенезисе с молибденитом и эмплектитом (материалы В. Г. Пентелькова, ИМГРЭ). Промышленное значение типа, видимо, невелико и может быть связано только с использованием сульфидной составляющей месторождений.

Одним из основных источников промышленного получения теллура являются медно-молибденовые руды, образующие прожилково-вкрапленные рудные тела (залежи, штокверки, жилы) в гранитах, монцонитах и сиенитах (Бингхем, США; Чукикамата, Чили; Коунрад, Алмалык, Каджаран и др., СССР). Теллур в небольших концентрациях входит в состав сульфидов: халькопирита, молибденита и пирита. Содержание его в этих минералах колеблется от следов до тысячных долей процента (0,0001—0,006%).

Как видно из табл. 342, наиболее высокие содержания теллура и наибольший размах их колебаний характерны для галенита и пирита. Исследованиями А. С. Фарамазяна (1958) и С. Р. Рузматова (1960)

Таблица 342

Содержание теллура (%) в сульфидных минералах медно-молибденовых месторождений

Месторождение	Пирит	Халькопирит	Молибденит	Сфалерит	Галенит	Исследователь
Алмалык . . .	0,0005—0,051	0,0005—0,002	0,0010—0,0012	0,0005—0,003	0,005—0,052	С. Т. Бадалов, С. Р. Рузматов (1960); С. Р. Рузматов (1960)
Каджаран . .	0,0005—0,0012	0,0022	0,0002—0,0034	—	—	Н. Д. Синдеева (1959)
Дастакерт . .	0,0022	0,0009—0,0031	0,0008	Не обн.	0,0040	То же

установлено, что в наиболее позднюю, полиметаллическую стадию минерализации, в которую отлагался галенит, в месторождениях данного типа образовывались собственные минералы теллура (алтаит, гессит, теллур самородный и др.). Видимо, за счет присутствия микровключений этих минералов в галените и обнаруживаются такие повышенные концентрации теллура.

Вероятно, аналогичное явление имеет место и в пиритах. С. Т. Бадалов и С. Р. Рузматов (1960) отмечают заметное повышение содержаний теллура в пиритах от более высокотемпературного участка Умбетты к более низкотемпературному Кальмакыру. Они же указывают на общее повышение содержания теллура в пиритах от молибденовых и медно-молибденовых месторождений к полиметаллическим. В некоторых пиритах С. Р. Рузматовым встречены микроскопические выделения теллуридов золота.

С несомненностью наблюдается относительное обогащение теллуром рудообразующих растворов к концу процесса.

Так как теллур в заметных количествах содержится во всех сульфидных минералах медно-молибденового типа месторождений и эти месторождения обычно обладают крупными и очень крупными масштабами, запасы теллура в них в общем велики и могут быть отнесены к крупным.

В США, являющихся одним из крупнейших в мире производителей теллура, одним из основных источников его получения являются именно молибденовые и медно-молибденовые руды. Причем теллур так же, как и селен, извлекается из всех компонентов добываемых руд.

Наиболее богаты теллуром, как с точки зрения общих запасов, так и высоких концентраций в рудах, месторождения колчеданного типа, залегающие в осадочно-эффузивных породах (Урал, Северный Кавказ в СССР, Рио-Тинто в Испании). Состав руд этих месторождений характеризуется присутствием широкого комплекса элементов: медь, железо, цинк, сера, мышьяк, свинец, а также золото, серебро, селен, теллур, кадмий, индий, таллий, висмут, сурьма и др.

Теллур в рудах месторождений этого типа находится частью в виде изоморфной примеси в сульфидах, а частью образует собственные минералы — теллуриды золота, серебра, висмута, реже свинца. Минералам теллура свойственны микроскопически малые размеры выделений, и обнаруживаются они только под микроскопом при больших увеличениях. Концентрации теллура в сульфидных минералах обычно лежат в пределах сотых долей процента (табл. 343). Наиболее высокими содержаниями, как правило, характеризуются халькопириты и блеклые руды, в то время как в сфалеритах отмечаются минимальные содержания этого элемента.

Таблица 343

Содержание теллура (%) в сульфидных минералах колчеданных месторождений Урала

Минерал	Месторождение				
	Имени III Интернационала	Красногвардейское	Левиха	Сибай	Карабаш
Пирит	0,0006—0,022	0,0006—0,0039	Сл.—0,005	0,0001—0,0032	0,0002—0,135
Халькопирит	0,002—0,0387	Не обн.—0,0236	0,0009—0,660	0,0001—0,0088	0,0002—0,040
Сфалерит	>0,0001—0,0009	>0,0001	Не обн.—0,0001	Не обн.—0,0007	—
Блеклая руда	—	0,002—0,086	—	—	0,0001—0,090

Отложение руд в колчеданных месторождениях происходило, видимо, в течение длительного времени из единого гидротермального раствора, эволюционировавшего во времени и пространстве. В начальные стадии минерализации образовывался единственный сульфидный минерал — пирит. Он характеризуется устойчивым содержанием теллура, лежащим в пределах 0,003—0,005%, редко до 0,008%. При этом отношение селена к теллуру в пирите составляет 10 : 1 и меньше. В последующую халькопирит-пиритовую стадию минерализации теллур фиксируется как в пиритах, так и в халькопиритах в количестве от тысячных до сотых долей процента. Однако содержание его в халькопирите характеризуется резкими колебаниями, иногда достигая 0,66%. Сфалериты или не содержат теллура или количество его в них не превышает десятитысячных долей процента.

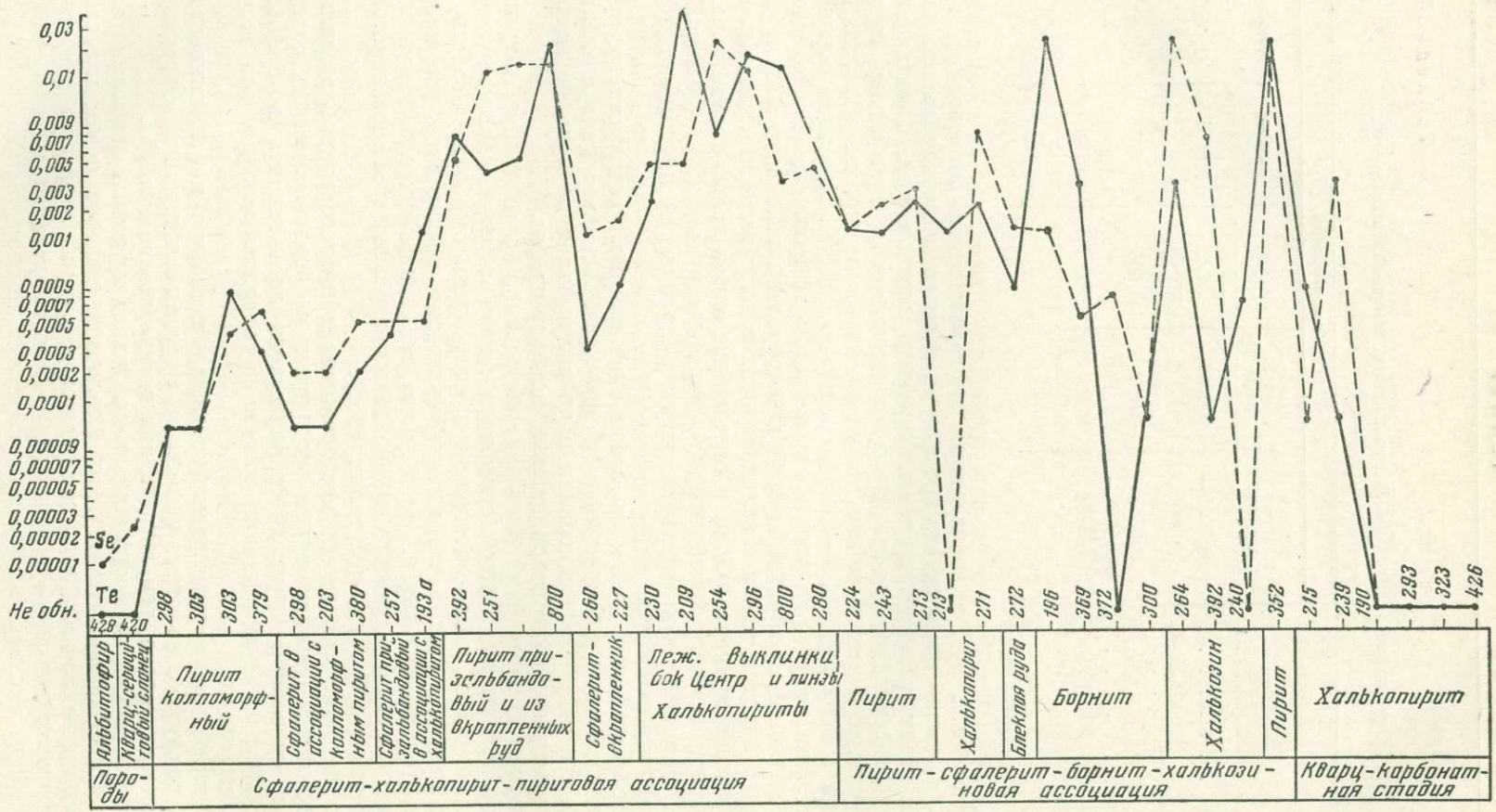
Особенно богаты теллуром ассоциации пирит-халькопиритовых руд, располагающиеся по периферии рудных тел. Характер распределения теллура в отдельных минералах и их ассоциациях на примере месторождения имени III Интернационала показан на фиг. 51.

Наряду с рассеянной формой нахождения, когда теллур, видимо, изоморфно замещает серу в сульфидах, особенно таких, как пирит, значительная часть его в колчеданных месторождениях образует собственные минералы: алтаит, тетрадимит, калаверит, теллуровисмутит, креннерит и реже сильванит. Чаще всего теллуриды встречаются среди поздних полиметаллических минеральных парагенезисов с галенитом, сфалеритом и баритом (Муталов, 1958).

Во многих колчеданных месторождениях процесс рудообразования заканчивается формированием пострудных карбонатных жилок, содержащих скопления крупнокристаллического халькопирита и блеклой руды. Оба эти сульфида или совсем не содержат теллура, или несут лишь его следы.

В этом типе месторождений обычно намечается парагенетическая связь теллура с золотом: чем выше в рудах колчеданной формации содержание золота, тем выше в них и содержание теллура.

Колчеданный тип месторождений обладает крупными запасами теллура, достигающими тысяч тонн. Извлечение теллура осуществляется преимущественно из медной составляющей руд; из пиритов извлечение его производится лишь частично на некоторых заводах, вырабатывающих серную кислоту. Из сфалеритов теллур не извлекается.



Фиг. 51. Распределение селена и теллура в породах и главных рудообразующих минералах месторождения им. III Интернационала (по М. С. Воробьевой, ИМГРЕ). Шкала логарифмическая

В качестве обособленного типа выделяется группа месторождений с кобальтин-селенидно-теллуридной минеральной ассоциацией, довольно широко распространенная на Северо-Востоке СССР. Подобная минерализация генетически связана со сложнодифференцированными умеренно-кислыми гранитными интрузиями. Минералогически она представлена комплексом кобальтовых, селеновых и теллуровых минералов, из которых наиболее широко распространен кобальтин, в меньшей мере — шмальтин, скуттерудит, арсенопирит, хлоантит, герсдорфит, глаукодот, висмут самородный. Минералы селена представлены главным образом лайтакариитом (ранее ошибочно принимавшимся за гуанахуатит), а теллуриды — креннеритом, гесситом, клаусталитом. Процесс формирования этих месторождений характеризовался явной недостаточностью серы, в результате чего не только теллур, но и селен получили возможность образовывать собственные минералы, хотя их общие концентрации в рудах невысоки. Содержание селена колеблется в руде в пределах 0,0001—0,0018%, теллура — 0,0002—0,0007. Отношение Se к Te в руде составляет 2 : 1.

Месторождения этого типа некрупны по масштабам и, следовательно, запасы теллура в них невелики.

Присутствие теллура установлено также в некоторых гидротермальных урановых месторождениях (район Большого Медвежьего озера в Канаде; Шинколобве в Конго и др.). Теллуровая минерализация представлена в них преимущественно гесситом, реже теллуридами висмута. Масштабы минерализации количественно не охарактеризованы, но представляется, что в ряде случаев они могут иметь практический интерес.

Для всех золоторудных месторождений, независимо от их генезиса, характерно присутствие некоторых количеств теллура как в виде собственных минералов, так и в виде примеси в сульфидах. Для месторождений глубинного формирования, обычно характеризующихся присутствием обильной сульфидной минерализации, типична преимущественно рассеянная форма нахождения теллура (табл. 344). Лишь иногда теллуриды висмута, реже серебра и меди образуют микроскопические выделения. Из сульфидов наиболее высокими содержаниями теллура характеризуются висмутин и арсенопирит. Обычно в этих минералах отмечаются микровключения теллуридов.

Таблица 344

Содержание теллура в сульфидах Кировского золоторудного месторождения

(Н. Д. Синдеева, 1959)

Минерал	Te, %	Минерал	Te, %
Висмутин	0,2800—0,3275	Пирит	0,0030
Арсенопирит	0,0006—0,019	Джемсонит . . .	0,0005
Халькопирит	0,0008—0,003		

Золоторудные месторождения близповерхностного формирования чаще всего характеризуются пониженным потенциалом серы и широким распространением минералов теллура (преимущественно теллуридов золота), определяющих промышленную ценность этих месторождений. Месторождения эти характеризуются крупными и очень крупными масштабами запасов (Крипл-Крик, Комсток, Голфильд в США, некоторые месторождения Перу, Чили, Филиппин и др.). Из месторождений

этого типа до последних лет теллур почти не извлекался, хотя запасы его в них значительны, а степень концентрации исключительно высока. Следует думать, что в связи с повышением спроса на теллур интерес к месторождениям с собственно теллуровой минерализацией возрастает.

Свинцово-цинковые гидротермальные месторождения весьма разнообразны по условиям формирования. Накопилось уже много данных, свидетельствующих о постоянном присутствии в них теллура, но содержания его различны и в разных типах полиметаллических месторождений и зачастую в однотипных месторождениях, находящихся в разных провинциях. Зависит это от условий формирования месторождений, из которых главными, видимо, являются глубинность образования и способ отложения руд.

Наибольший интерес с точки зрения распространения теллура представляют колчеданно-полиметаллические месторождения алтайского типа, залегающие в вулканогенно-осадочных породах. Именно в этом типе месторождений (на верхних горизонтах) в 1827 г. Розе (Rose, 1830) обнаружил крупные (в десятки и сотни килограммов весом) скопления алтаита и гессита. Наиболее детально распространение и поведение теллура в этом типе месторождений изучены А. А. Гармашом (Гармаш, Курбанова, 1963; Гармаш, 1960). По его данным, в составе руд постоянно присутствуют свинец, цинк, медь, железо, золото, серебро, а также большое число элементов-примесей: кадмий, селен, теллур, галлий, таллий, сурьма, мышьяк, висмут и др. На основании количественных соотношений главных компонентов среди руд выделяют существенно свинцово-цинковые, медно-цинковые и медные. Соответственно главными минералами в них являются: пирит, сфалерит, халькопирит, галенит, блеклая руда, второстепенными — пирротин, борнит, кубанит, гессит. Редко встречаются самородные золото, серебро, висмут и теллур, сульфиды серебра и многочисленная группа теллуридов, в том числе калаверит, сильванит, алтаит, тетрадимит. Общее количество минералов составляет около 60. Все перечисленные рудные минералы образуют несколько характерных парагенетических ассоциаций; главные минералы в тех или иных количествах присутствуют в каждой из них.

Отложение руд протекало в течение длительного времени из единого гидротермального раствора, эволюционировавшего во времени и пространстве. Выделяя в процессе формирования рудных тел несколько стадий минерализации, авторы (Гармаш, Курбанова, 1963) понимают под ними определенные интервалы кристаллизации, характеризующиеся специфическими физико-химическими условиями. На примере Золотушинского месторождения ими выделяется три рудные стадии: 1) колчеданная, 2) медная, включающая три парагенетических ассоциации (халькопирит-пирротин-кубанитовую, халькопирит-пиритовую, халькопирит-сфалеритовую), и 3) полиметаллическая с пятью парагенетическими ассоциациями (сфалерит-халькопиритовой, галенит-сфалерит-пиритовой, барит-галенит-сульфосольной, борнит-халькозиновой и хлорит-халькопирит-пиритовой).

Образование руд завершалось отложением послерудных кварцево-карбонатных прожилков, содержащих иногда переотложенные сульфидные минералы.

Как видно из табл. 345 и графика (см. фиг. 49), теллур присутствует во всех главных рудообразующих сульфидах и отсутствует в барите.

В колчеданную стадию минерализации, когда пирит был единственным сульфидом, теллур в количествах от следов до 0,0069% входил в структуру этого минерала. В эту стадию собственные минералы теллура не образовывались.

Таблица 345

Содержание теллура (%) в главных рудных минералах Золотушинского месторождения

(Гармаш, Курбанова, 1963)

Стадии и парагенетические ассоциации	Пирит	Халькопирит	Сфалерит	Гален
1. Колчеданная	0,0004 (5)	—	—	—
2. Медная:				
халькопирит-пирротин-кубанитовая	—	0,0017 (5)	—	—
халькопирит-пиритовая	—		—	—
халькопирит-сфалеритовая	0,0025 (5)	0,0027 (18)	0,0006 (9)	
3. Полиметаллическая:				—
сфалерит-халькопиритовая	—	0,0041 (7)	0,0002 (6)	—
галенит-сфалерит-пиритовая	0,0002 (7)	—	—	0,0020 (3)
барит-галенит-сульфосольная	—	0,0015 (7)	—	—
борнит-халькозиновая	—	—	—	—
хлорит-халькопирит-пиритовая	—	—	—	—

Примечание. Усредненные данные. В скобках показано количество анализов.

Продукты второй стадии минерализации заметно обогащены теллуром по сравнению с первой. Для этой стадии характерно широкое развитие теллуридов висмута (тетрадимит) и золота (калаверит, сильванит). Изредка отмечается самородный теллур.

Для теллуридов характерны мельчайшие размеры выделений в ассоциации с блеклой рудой, сфалеритом и галенитом.

В начале полиметаллической стадии увеличивается концентрация теллура по сравнению с медной стадией почти в два раза, в отдельных образцах содержание теллура достигает первых сотых долей процента.

С началом выделения галенита теллур (и селен) концентрируется в нем. Особенно повышаются концентрации этих элементов в галените в участках, залегающих в хлоритах (до 0,018%). Обращает на себя внимание значительная неравномерность в содержаниях. Исключительно характерно широкое развитие мельчайших зерен гессита и реже алтаита, группирующихся обычно в галените и реже в сфалерите. Более крупные скопления гессита наблюдаются в хлорите.

Авторы отмечают, что в сплошных, массивных рудах содержание теллура выше, чем в одновозрастных вкрапленных.

В наиболее поздних по времени выделения сульфидах, особенно галените, наблюдаются наиболее высокие содержания теллура (до сотых долей). Очевидно, что теллур накапливается в конечных продуктах кристаллизации. Теллуриды обнаруживаются микроскопически при содержаниях теллура в руде в 0,0001%.

Следует отметить, что в продуктах обогащения содержание теллура выше в концентратах, чем в мономинеральных пробах. Происходит это потому, что при флотации в концентрат попадают выделения теллуридов, находящиеся не только внутри сульфидных минералов, но и вне связи с ними. В некоторых пробах разница составляет 150%. Подчеркивается абсолютное преобладание гессита над другими теллуридами, что хорошо подтверждает ряд сродства к катиону, выделенный В. В. Щербиной (1937).

Свинцово-цинковые месторождения, залегающие в скарнах, также характеризуются высокими содержаниями теллура. Руды этих месторождений очень бедны минералогически. Рудообразование протекало,

видимо, в две стадии. В более раннюю стадию отлагались галенит и сфалерит, причем они накладывались на почти неизмененные скарны, метасоматически замещая их. В более позднюю стадию образовались руды, характеризующиеся полиминеральным составом, развитием одних сульфидов за счет других и появлением более позднего сульфосольного комплекса.

Основным носителем теллура в месторождениях этого типа, на примере Алтын-Топканского рудного поля, изученного группой сотрудников ИМГРЭ (Н. В. Нечелюстов и др., 1963), является галенит. Содержание в нем теллура на порядок и более выше содержания его в сфалерите, пирите и халькопирите (см. фиг. 50 в разделе «Селен» и табл. 346 и 347). Наиболее богат теллуром крупнозернистый галенит поздней стадии.

Следует отметить, что, несмотря на очень большую неравномерность в распределении теллура (от следов до 0,0189), собственные минералы его в галените пока не обнаружены, и теллур в нем, видимо, изоморфно замещает серу.

Таблица 346

Содержание теллура в галенитах Алтын-Топкана

(по данным Н. В. Нечелюстова, Н. Н. Поповой и Э. Ф. Минцера)

Разновидность галенита	Количество проб	Te, %	
		от—до	среднее
Мелкозернистый, метасоматически замещающий скарн	25	Сл. —0,0189	0,0024
Крупнозернистый из кварц-кальцитовых прожилков	16	Сл. —0,0052	0,0019

Относительно изморфизма S, Se и Te в галенитах авторы приводят следующие данные. При изучении элементов-примесей в карамазарских галенитах ими была установлена корреляция между содержаниями Se, Te, Bi, Sb и Ag (Tl) в этом минерале (фиг. 52). Такую корреляцию они

Таблица 347

Содержание телл ра в различных сульфидных минералах Алтын-Топкана

(данные ИМГРЭ)

Минерал	Количество проб	Te, %	
		от — до	среднее
Сфалерит	16	Не обн. — 0,0008	0,0001
Пирит	31	Не обн. — 0,001	0,0003
Халькопирит	12	Не обн. — 0,0007	Сл.

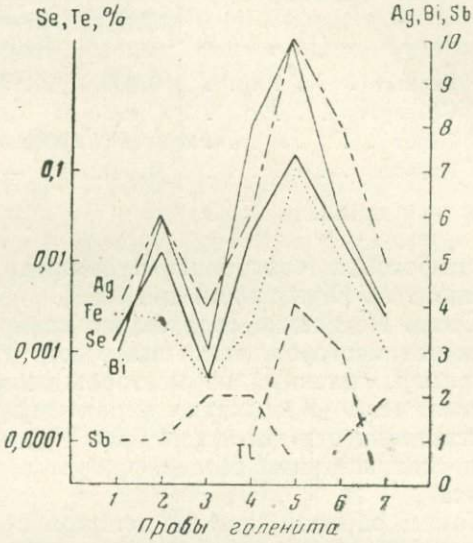
объясняют тем, что изоморфное замещение серы селеном и теллуром в решетке галенита произойдет легче при одновременном замещении в ней свинца висмутом и серебром, дающими в целом электронейтральный комплекс. Произведенные ими расчеты с учетом типа химической связи и сопоставление эффективных радиусов указанных элементов, составляющих комплекс, с межатомными расстояниями в структуре PbS показали, что одновременное замещение в анионной и катионной части

галенита должно вызвать наименьшую деформацию его решетки (Нечелюстов и др., 1962).

Как же указывалось, содержание теллура в поздних галените и других сульфидах этого месторождения значительно выше, что, видимо, является следствием увеличения концентраций теллура в рудообразующих растворах к концу процесса.

Отмечается увеличение содержания теллура и селена в галенитах одной и той же стадии рудообразования с глубиной (месторождение разведано в глубину более чем на километр).

Влияние вмещающих пород на концентрацию селена и теллура в галенитах в пределах одного месторождения незначительно. Так, при исследовании 37 проб галенита, взятых из пироксен-гранатовых скарнов, эпидозитов и хлоритовых пород месторождения Алтын-Топкан, установлено, что средние содержания селена и теллура в них неодинаковы. Однако разброс содержаний этих элементов в галените одной и той же породы лишь незначительно уступает колебаниям содержания каждого из этих элементов в галените из различных пород.



Фиг. 52. Корреляция содержаний элементов-примесей в галенитах месторождения Перевальное. Содержание Ag, Bi, Sb и Tl в баллах по данным полуколичественного спектрального анализа

Значительно сильнее проявляется влияние вмещающих пород не в пределах одного месторождения, а при сопоставлении ряда скарново-полиметаллических месторождений одного рудного поля. Не случаен, по-видимому, тот факт, что в Алтын-Топканском рудном поле наиболее богаты селеном и теллуром галениты месторождения Перевальное, расположенного в эффузивных кварцевых порфирах, а в Курусай-Джангалыкском рудном поле — месторождения Туранглы, находящегося на контакте этих эффузивных пород с известняками. Содержания селена и теллура в галенитах остальных скарново-полиметаллических месторождений, удаленных от эффузивных пород, характеризуются меньшими величинами.

Учитывая крупные масштабы месторождений этого типа, можно думать, что запасы теллура в них могут иметь большое промышленное значение.

Свинцово-цинковые месторождения Восточного Забайкалья имеют сравнительно низкие содержания теллура (Кузнецов и др., 1959). Сульфиды месторождений, формирование которых происходило в условиях больших и умеренных глубин, характеризуются присутствием теллура от следов до тысячных долей процента (табл. 348).

Свинцово-цинковым месторождениям, формирование которых происходило в близповерхностных условиях и для которых характерна обильная сульфосольная минерализация, свойственно еще более низкое содержание теллура, только в арсенопирите достигающее 0.0012%.

Таблица 348

Содержание теллура (%) в сульфидах некоторых свинцово-цинковых месторождений Забайкалья
(по данным Г. М. Мейтува)

Минерал	Месторождение				
	Савинское № 5	Почекуевское	Кличкинское	Каменское	Акатуевское
Галенит	0,0014	0,0019	0,0008	Не обн.	0,002
Сфалерит	Сл.	Сл.	Сл.	» »	Сл.
Пирит	»	0,0002	—	»	»
Пиротин	0,0002	—	—	» »	—

В сульфосолях (геокроните, буланжерите) присутствие теллура не устанавливается (Кузнецов и др., 1959).

Столь же низкие содержания теллура характерны и для свинцово-цинковых месторождений пластового типа, залегающих в известняках. Например, галениты из месторождений Байджансай, Рюмзак, Смена, Миргалимсай (Казахстан) характеризуются отсутствием теллура (при чувствительности метода до 0,0001%), что наряду с исключительно низкими содержаниями селена говорит в пользу их осадочного происхождения.

Таким образом, запасы теллура в свинцово-цинковых месторождениях определенных типов значительны. Практически теллур из них уже извлекается преимущественно из обжиговой пыли и из продуктов рафинирования свинца свинцовой ветви производства.

Сурьмяно-ртутные месторождения до недавнего времени относились к числу наименее изученных с точки зрения наличия и поведения в них теллура. В природных условиях известен теллурид ртути — колорадоит, но он преимущественно встречается в золоторудных месторождениях. Многочисленные (более ста) анализы ртутных руд Средней Азии показали отсутствие в них теллура (материалы ИМГРЭ, Чжун Цзя-жун, 1962). По материалам Фэна, Н. А. Озеровой и В. П. Федорчука, установлено отсутствие теллура 25 анализами ртутных руд Ваньшаня (Китай), только одна проба содержала 0,0002% Te.

По опубликованным материалам Т. И. Новиковой (1961), в сурьмяно-ртутных месторождениях Таджикистана теллур содержится в количествах от следов до 0,0041%. Причем встречаемость его в киновари и антимоните этих месторождений составляет 100%. Являются ли эти данные особенностью руд Таджикистана или аналитической ошибкой, покажут будущие исследования. Имеется еще очень мало материалов, чтобы делать окончательные выводы в этом направлении.

Ртутные месторождения, особенно молодые и близповерхностные, безусловно, могут в некоторых случаях содержать теллур, подобно субвулканическим золоторудным месторождениям. Необходимы дальнейшие исследования в этом направлении.

Следует отметить, что теллур присутствует в арсенопирите не только из различных золоторудных и оловянных месторождений, но и из чисто мышьяковых руд, главным образом арсенопиритовых (в реальгаровых — редко и в малых количествах). Так, Н. Д. Синдеевой установлено наличие теллура в арсенопирите из различных месторождений Восточного Забайкалья и Южного Урала: Дарасун — 0,0070, Запокровское — 0,0012, Учимчак — 0,0010, Илинтас — 0,225%.

Заканчивая обзор по распространению и поведению теллура в гипогенных месторождениях различных генетических типов, следует указать, что собственные минералы теллура (теллуриды) устойчивы к процессам окисления и поэтому иногда отмечаются в составе шлихов ряда золоторудных месторождений. Правда, все теллуриды обладают низкой твердостью и потому механически истираются и не могут переноситься далеко, встречаясь обычно вблизи коренных выходов. Такого типа россыпи с минералами теллура (гессит, петцит, нагиагит и др.) известны в Восточном Прибайкалье — ключ Красный, Катера, Огеми; падь Хорогоча — в Забайкалье и на Дальнем Востоке — Малая Чирка.

Теллур в зоне гипергенеза

В гипергенных процессах все три элемента — сера, селен и теллур, помимо нулевой, имеют валентность 4+ и 6+. Сера сравнительно легко окисляется до сульфатиона, селен и теллур — труднее. Следствием этого является их разделение в процессах гипергенеза. Как установили Гольдшмидт и Гефтер (1938), селен не сопровождает серу в отложениях морских сульфатов. Очевидно, то же самое происходит и с теллуром. Как показали исследования Н. Д. Синдеевой (1959), в осадочных месторождениях серы теллур отсутствует.

Как видно на фиг. 53, поведение ионов, окислов и кислот селена и теллура в условиях, характерных для зоны гипергенеза, довольно близко. Теллур окисляется при немного меньшем значении Eh, чем селен, но окисляется он первоначально не до теллуритиона, а до $TeOOH^+$ (в кислой среде). До элементарного состояния он восстанавливается почти при тех же условиях, что и селен. Радиус Te^{4+} (0,89) и Te^{6+} (0,56) более чем в два раза превосходит радиус S^{4+} (0,32) и S^{6+} (0,29). Естественно, что пути этих элементов в зоне гипергенеза резко расходятся. Легко растворимый сульфатион выносится водами в реки и океаны, где он не сопровождается теллуром. Однако в рудничных водах теллур обнаруживается, правда, очень редко и в ничтожных количествах 0,0004 *г/л* (Синдеева, 1959).

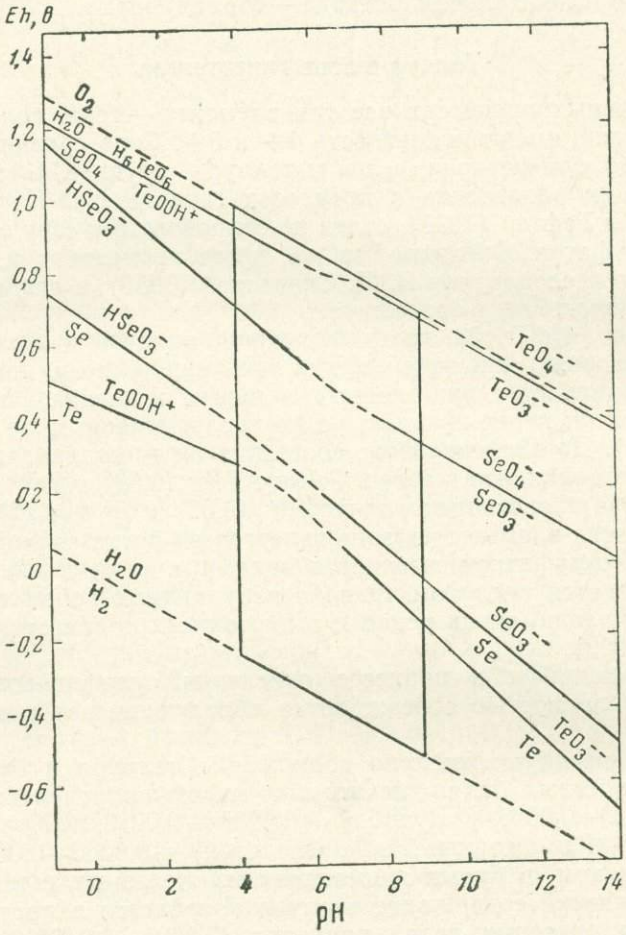
Освобождающийся в процессе окисления сульфидных минералов теллур почти полностью соосаждается образующимися гидроокислами железа.

Н. Д. Синдеевой установлено содержание теллура в бурых железняках из железных шляп некоторых колчеданных месторождений: Сибай — 0,0004—0,0065, Бурибай — 0,0005 — 0,0013, Куль-Юрттау — 0,0001—0,0128, Гай (данные Н. А. Читаевой) — 0,0006—0,008%.

Таким образом, в бурых железняках из железных шляп колчеданных месторождений содержание теллура колеблется в пределах от десятитысячных до сотых долей процента (0,0001—0,0128), мало отличаясь от содержаний его в первичных сульфидных рудах. Часть теллура попадает в структуры вновь образующихся в восстановительных условиях гипергенных сульфидов (в зоне вторичного сульфидного обогащения). Так, в ковеллине колчеданных месторождений обнаружено 0,0008—0,0430% Te и т. д. (см. табл. 338).

В бурых железняках осадочного происхождения теллур в ощутимых количествах не обнаруживается. В глинах максимальные встреченные концентрации составили 0,0001%. В гипергенных марганцевых рудах из десяти различных месторождений Советского Союза присутствие теллура не отмечено (Синдеева, 1959). В сере осадочного происхождения теллур также не обнаружен. Не установлен он и в фосфоритах (из тридцати месторождений Советского Союза).

В сульфидах гипергенного происхождения (пирите, марказите, галените, халькопирите), не связанных с зоной вторичного сульфидного обогащения, теллур обычно не обнаруживается, либо присутствует в очень незначительных количествах, не превышающих 0,0002%. Гольдшмидт и Штрок (Goldschmidt, Strock, 1935) предложили использовать соотношение между серой и селеном в сульфидных минералах в качестве критерия для определения их генезиса. По мнению этих исследователей, высокое содержание селена в сульфидах может, безусловно,



Фиг. 53. Поля устойчивости ионов, окислов и кислот селена и теллура (Краускопф, 1958)

указывать на эпигенетическое их происхождение. За прошедшее с тех пор время наши знания значительно расширились, и в настоящее время известно много осадочных месторождений, сульфиды которых несут значительные количества селена. Поэтому далеко не всегда можно использовать содержание селена в сульфидах и его соотношение с серой в целях выяснения генезиса.

По нашему мнению, теллур для этих целей представляет значительно бóльший интерес. Присутствие теллура в гипергенных сульфидах, не связанных с зоной вторичного сульфидного обогащения, нашими исследованиями не установлено. Не отмечено оно и другими исследователями.

Таблица 349

Генетические типы месторождений теллура

Процессы минералообразования	Типы месторождений	Типоморфная ассоциация минералов и основные концентраторы теллура	Характерная ассоциация элементов	Примеры
Магматический	Ликвационный	*Пирротин, халькопирит*, магнетит, пентландит, пирит, титаномагнетит, *кубанит*, валлериит, *миллерит*, платина самородная, сперрилит, стибиопалладинит, *котульскит, мончеит, майченерит, алтаит, гессит, теллуровисмутин, мелонит* и др.	S, Se, Cu, Fe, Ni, Co, Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Rh, Bi	Норильск, Сибирь; Печенга, Мончегорск, Кольский п-ов; Сёдбери и др.
Вулканический	Месторождения самородной серы	*Сера самородная*	S, Se, As	Гавайские о-ва, Вулкано; Курильские о-ва, Камчатка
Гидротермальный	1. Кварцево-вольфрамитово-висмутовый	Вольфрамит, *молибденит, висмутин, пирит, халькопирит, галенит, блеклая руда, теллур, тетрадимит*, станнин, *гессит*, кварц, флюорит и др.	S, Se, As, Mo, Cu, Bi, Sn, Pb, W, F, Si	Белуха, Букука, Забайкалье; Кара-Оба, Казахстан
	2. Касситерито-кварцево-сульфидный	*Арсенопирит, пирротин*, сфалерит, *галенит, халькопирит*, касситерит, станнин, *пирит, теллуриды висмута, молибденит*, селениды висмута и свинца, *висмутин*, кварц и др.	S, Se, As, Mo, Cu, Bi, Fe, Zn, Pb, Ag, Si	Ингодинское, Сохондо, Забайкалье; Депутатское, Якутия
	3. Халькопирито-молибденитовый	*Молибденит, халькопирит, пирит*, гематит, сфалерит, *галенит*, люцонит, магнетит, *алтаит, Te-самородный, гессит*, кварц и др.	S, Se, As, Cu, Mo, Fe, Re	Каджаран, Дастакерт, Кавказ; Алмалык, Средняя Азия и др.
	4. Колчеданный	*Пирит, халькопирит*, сфалерит, *галенит, блеклая руда*	S, Se, As, Sb, Cu, Fe, Pb, Bi, Zn, Ag, Au, Cd	Колчеданные месторождения Урала
	5. Кобальтино-селенидно-теллуридный	Кобальтин, арсенопирит, лайтакариит, *теллуриды золота*	As, Se, S, Co, Fe, Bi	Акджилга, Средняя Азия и др.

Таблица 349 (окончание)

Процессы минералообразования	Типы месторождений	Типоморфная ассоциация минералов и основные концентраторы теллура	Характерная ассоциация элементов	Примеры
Гидротермальный	6. Настуран-селенидный	Уранинит, пирит, монацит, молибденит, ваэсит, каттиерит, зигенит, халькопирит, мелонит и др.	U, Se, Cu, Ni, Co, P, TR, Mo, Fe, S, As	Катанга, Конго
	7. Золоторудный:			
	золото-арсенопирит-турмалиновый	*Арсенопирит*, *халькопирит*, самородный Te, *пирит*, пирротин, сфалерит, *тетрадимит*	S, As, Au, Cu, Fe, Bi	Кочкарь на Южном Урале; Коммунар в Мариинской тайге и др.
	кварц-золоторудный	Au самородное, *халькопирит*, *пирит*, *арсенопирит*, *блеклые руды*, кварц, *алтаит*, *гессит*, *риккардит*, Te-*самородный и др.*	S, As, Se, Au, Ag, Cu, Fe, Pb, Bi, Si	Степняк, Джеламбет в Казахстане
	золото-теллуровый	Au самородное, *калаверит*, *креннерит*, *колорадоит* и др.	Au, Hg	Калгурли, Австралия; Криппл-Крик, США и др.
	8. Свинцово-цинковый (полиметаллический):			
	колчеданно-полиметаллический	*Пирит*, *сфалерит*, *галенит*, *халькопирит*, *алтаит*, *гессит*, хлорит, серицит, барит, *блеклые руды* и др.	S, Se, As, Sb, Cu, Fe, Pb, Zn, Ba, Cd, Bi	Колчеданно-полиметаллические месторождения Алтая
	свинцово-цинковый в скарнах	Галенит, сфалерит, пирит, халькопирит, пироксены, гранаты	S, Se, Pb, Zn, Bi, Tl, Cd, Ag	Алтын-Топкан и др., Средняя Азия
	свинцово-цинковый в гранитах	*Галенит*, сфалерит, *пирит*, *халькопирит* и др.	S, Se, Pb, Zn, Cd	Садон, Кавказ и др.
	свинцово-цинковый в эффузивах	*Галенит*, *сфалерит*, *пирит*, *халькопирит*	S, Se, Pb, Zn, Cd	
	свинцово-цинковый в известняках	*Галенит*, сфалерит, *пирит*, кальцит, доломит	S, Se, Pb, Zn, Ca, Mg	Ачисай, Казахстан и др.
Экзогенный	1. Месторождения коры выветривания	Окислы железа	O, Fe, Se	Майкаин, Казахстан; Куль-Юрт-Тау Бурибай, Южный Урал и др.
	2. Россыпи	Золото самородное, *гессит*, *жозеит*	Au, Bi, Ag	Месторождения Верхней Ангары, Падь Хорогоча, Малая Чирка, Забайкалье и др.

Примечание. Курсив — основные концентраторы теллура.

Поэтому заметные концентрации теллура в сульфидных минералах (превышающие тысячные доли процента) могут однозначно решать вопрос о принадлежности месторождения к числу гипогенных образований.

Однако следует оговориться, что отсутствие теллура в сульфидных минералах не дает права относить их к гипергенным, так как известен ряд заведомо гипогенных месторождений, сульфиды которых характеризуются чрезвычайно низкими содержаниями теллура.

В почвах селен обычно содержится в количестве $n \cdot 10^{-6}$ (Виноградов, 1950), но в некоторых районах концентрации его достигают $n \cdot 10^{-3}\%$, и такие почвы, зараженные селеном, не пригодны для нужд сельского хозяйства. Аналогичных сведений о теллуре нет. Теллур в почвах обнаружен не был. Нет сведений о присутствии и накоплении его (подобно селену) в растительности.

* *
*

Подводя итоги изложенному, можно сделать следующие выводы.

1. Обладая физическими и химическими свойствами, близкими к сере, теллур в процессах гипогенного минералообразования накапливается вместе с серой в одних и тех же месторождениях.

2. Несмотря на наличие у теллура довольно большого количества минералов (46), промышленное извлечение теллура осуществляется главным образом из сульфидных минералов (попутная добыча), где теллур находится преимущественно в виде изоморфной примеси.

3. Из минералов теллура промышленное значение имеют или могут иметь, видимо, только теллуриды золота (калаверит, креннерит, сильванит), образующие значительные скопления.

4. К числу месторождений, обладающих наиболее крупными запасами теллура, относятся: медно-никелево-пирротиновые, медно-молибденовые, колчеданные, колчеданно-полиметаллические, полиметаллические в скарнах и некоторые другие (табл. 349).

5. Месторождения, несущие богатую собственно теллуровую минерализацию, приурочены главным образом к молодым геотектоническим областям и характеризуются преимущественно близповерхностными условиями формирования.

6. Для месторождений осадочного генезиса присутствие теллура нехарактерно. Среди гипергенных месторождений известны только небольшие россыпи с теллуридами вблизи коренных выходов теллурсодержащих месторождений.

7. При окислении теллурсодержащих сульфидных месторождений пути миграции теллура и серы расходятся. Теллур фиксируется гидроокислами железа. Это обстоятельство может быть использовано как поисковый признак на колчеданные руды.

8. Данные о наличии и поведении теллура в метаморфогенных процессах отсутствуют, и в этой области предстоит еще провести сбор фактического материала.

РЕНИЙ

Элемент с порядковым номером 75, предсказанный Д. И. Менделеевым в 1871 г. как эка-марганец, был открыт только в 1925 г. в концентрате платиновой руды. В. Ноддаком с сотрудниками Такке и Берг. В 1927 г. после более или менее подробного изучения химических и физических свойств этого элемента для него было принято название рений — по Рейнской области в Германии.

В периодической системе элементов рений расположен в главной подгруппе (подгруппе марганца) седьмой группы и относится к шестому большому периоду. Атомный вес рения 186,31, атомный объем 8,86.

В природных условиях известно два стабильных изотопа рения: Re^{185} и Re^{187}, распространенность которых соответственно составляет 37,07 и 62,93%. Изотоп Re^{187} является радиоактивным с периодом полураспада $4 \cdot 10^{12}$ лет. Кроме того, искусственно получено восемь изотопов с периодом полураспада от 9,8 *мин* (Re^{189}) до 155 дней (Re^{183}).

В атоме рения электроны расположены на шести энергетических уровнях. Структура атома следующая: $(1s)^2(2s)^2(3p)^6(3s)^2(3p^6)(3d)^{10} \cdot (4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(4f)^{14}(5s)^2(5p)^6(5d)^5(6s)^2$. После отрыва валентных электронов атом рения имеет электронную оболочку типа гафния, состоящую из пяти электронных уровней.

В соответствии с принадлежностью к седьмой группе периодической системы рений характеризуется многообразием валентных состояний — от 1— до 7+. Наиболее устойчивы для рения валентности 4+ и 7+, в которых он и встречается в природе.

Основные кристаллохимические константы рения и геохимически близких к нему элементов сведены в табл. 350.

Рений — металл серебристо-белого цвета, твердость по Бринеллю 250 *кг/мм*^{2}, температура плавления 3137—3440°, плотность около 21 *г/см*^{3} (при 25°), обладает парамагнитными свойствами. Окисление металлического рения на воздухе происходит только при температуре 1000°. С кислородом рений образует различные окислы (Re_2O_8, Re_2O_7, ReO_3, Re_2O_5, ReO_2, Re_2O_3, Re_2O). Наиболее известны семиокись и двуокись рения, существование же четырехокиси и пятиокиси находится под сомнением.

Высшие окислы рения характеризуются кислотными свойствами, с переходом к низшим окислам эти свойства ослабевают. С водородом и азотом рений не соединяется, однако в порошкообразном состоянии сильно поглощает водород. С углеродом образует карбид. При нагревании энергично взаимодействует с серой, селеном и галогенами. С серой и селеном образует соединения ReS_2, Re_2S_7, $ReSe_2$, Re_2Se_7, с галогенами — $ReCl_3$, $ReBr_3$, ReF_4, $ReBr_4$, $ReCl_5$, ReF_6.

Химически рений подобен марганцу, однако химическая активность его несколько ниже, чем у марганца.

Таблица 350

Кристаллохимические константы рения и изоморфных с ним элементов

Свойства	Re	Mo	Mn	Исследователь
Радиус атома (в 12-ной координации), Å	1,37	1,40	1,30	Green (1959)
Радиус иона*, Å	Re^{4+} 0,68 Re^{6+} 0,52 Re^{7+} 0,55	Mo^{4+} 0,68 Mo^{6+} 0,65	Mn^{2+} 0,91 Mn^{3+} 0,70 Mn^{4+} 0,52 Mn^{7+} (0,46)	Г. Б. Бокий (1960)
Координационные числа	Re^{0} 8,12 Re^{4+} 6 Re^{7+} 4 и 6	Mo^{4+} 6 Mo^{6+} 4—6	Mn^{2+}, Mn^{3+} 6 Mn^{4+} 4 и 6 Mn^{7+} 4	Green (1959)
Потенциал ионизации, *эв* . .	79?	70	52?	» »
Электроотрицательность, *ккал/г·атом*	Re^{7+} 260	Mo^{6+} 275	Mn^{4+} 310	» »
Коэффициент энергии решетки, *ккал*	1850	2170	2680	» »

* Re^{4+} и Re^{7+}, по Гольдшмидту (Goldschmidt, 1954).

В отличие от марганца, но подобно молибдену и осмию, он не разлагается плавиковой, соляной и бромистоводородной кислотами. Легко растворяется в азотной кислоте с образованием рениевой кислоты и труднее в концентрированной серной.

Наиболее важными в практическом отношении и наиболее устойчивыми соединениями рения являются: семиокись рения (Re_2O_7), рениевая кислота ($HReO_4$) и соли рениевой кислоты (перренаты). В настоящее время известны перренаты многих катионов, в том числе комплексных и органических; перренаты органических катионов отличаются малой растворимостью (Tribalat, 1957).

Рений в техническом отношении сравнительно молодой металл и с каждым годом находит себе все новые области применения. В последнее время рению уделяется большое внимание как одному из самых жаростойких материалов.

Рений способен сплавляться с металлами, при этом даже незначительная добавка его увеличивает твердость, улучшает пластичность, повышает коррозионную стойкость и жаропрочность сплавов. Благодаря хорошей обрабатываемости и высоким механическим свойствам рений и его сплавы могут широко применяться в авиа- и ракетостроении, в сварочном производстве, в точном приборостроении и других отраслях промышленности.

Высокая температура плавления, хорошие термоэлектрические свойства, устойчивость против воздействия газов позволяют эффективно использовать рений в электронной, радиотехнической и электровакуумной промышленности. По своим уникальным электрическим свойствам рений оказался превосходным материалом для изготовления деталей электрического и электронного оборудования.

Важное применение рений находит и в электротехнике. Рениевые термопары, в которых он используется в самых различных комбинациях с другими металлами (Rt—Re/Pt, Pt—Re/Pd, Ir—Re/Ir, Rh—Re/Rh и др.). имеют э.д.с. в три-четыре раза выше, чем обычные термоэлементы из благородных металлов. Рениевые термопары отличаются высокими антикоррозионными свойствами, высокой температурой размягчения, постоянны в работе при длительном использовании и пригодны для

измерения температур до 1900° С. Изучена возможность применения в этой области сплавов рения с молибденом и вольфрамом. Рениево-молибденовые и рениево-вольфрамовые термоэлементы по своим рабочим характеристикам, особенно по механическим свойствам, значительно превосходят промышленные термопары из вольфрама. Такие термопары могут использоваться для замеров в спекающих и плавильных печах, в аппаратах для физико-химических исследований при повышенных температурах. К тому же эти термоэлементы значительно дешевле платиново-родиевых.

Перспективно применение рения и как материала для электрических контактов. Рений и его сплавы с вольфрамом по контактной проводимости и коррозионной стойкости в среде с повышенной влажностью и температурой превосходят вольфрам. Так, контакты из сплавов вольфрама с 15—20% рения могут успешно применяться в регуляторах напряжения и приборах зажигания, используемых в автомобильной и автотракторной промышленности, обеспечивая при этом уменьшение габаритов, упрощение схемы и конструкции регуляторов и надежную работу аппаратов. Эффективно использование рениевых контактов для магнето-судовых двигателей, где способность исправно работать при толчках, устойчивость против коррозии в морской воде являются очень ценными свойствами.

Рений, его сплавы с медью и некоторые его соединения (окислы, сульфиды) могут применяться в качестве катализаторов в химической промышленности.

Для предохранения металлов от коррозии из рения можно изготовить покрытия, устойчивые против хлористого водорода, электролитические покрытия цилиндров и танкеров для транспортировки соляной кислоты, покрытия медицинских инструментов, ряда предметов обихода и т. д.

Получены положительные результаты в исследованиях по лечению раковых опухолей перренатом натрия (Perruche, 1953).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ

Рений является одним из наименее распространенных элементов земной коры. Данных о его содержании в различных породах к настоящему моменту имеется очень мало и о его среднем содержании в земной коре судить можно только весьма приблизительно. Отсутствие данных по содержанию рения в породах в основном объясняется тем, что он присутствует в них в весьма малых количествах (десятимиллионные доли процента).

Кларк рения впервые был опубликован в 1931 г. И. и В. Ноддаками (I. u. W. Noddack, 1931). Для смеси 110 изверженных пород он был определен ими в $1 \cdot 10^{-7}\%$.

С. М. Баситова (1950) на основании исследования содержания рения в некоторых эффузивных и интрузивных породах дает несколько более высокую цифру для кларка земной коры — $5—6 \cdot 10^{-7}\%$. По другим данным (Morris, Fifield, 1961), содержание рения в породах составляет $6{,}7—7{,}1 \cdot 10^{-8}\%$.

В природе рений находится преимущественно в рассеянном состоянии. До недавнего времени собственно рениевых минералов не было известно. В 1961 г. Л. М. Вишневской, С. Ш. Заком и Е. М. Поплавко в обогащенных рением медно-свинцовых рудах Джезгазганского месторождения медистых песчаников был обнаружен комплексный сульфид меди и рения — джезказганит (Поплавко и др., 1962).

В настоящее время рений определен в 55 минералах-носителях, в которых содержание его колеблется в очень широких пределах — от $<1 \cdot 10^{-8}$ до 1,88 (табл. 351). Это, главным образом, материалы И. и В. Ноддаков (I. u. W. Noddack, 1931, 1935), которые произвели рентгеноспектральное изучение более 1600 образцов различных минералов. При этом только в 100 образцах ими были обнаружены линии рения при чувствительности метода в $1 \cdot 10^{-8}$. Данные последних лет по содержанию рения в минералах, которые можно найти в работах советских исследователей (И. Г. Магакьяна, С. Т. Бадалова, В. Н. Гороховой и др.), относятся в основном к минералам молибденовых месторождений и получены при значительно более низкой, чем у И. и В. Ноддаков, чувствительности метода — $1 \cdot 10^{-5}$.

Из минералов-носителей наиболее высокие содержания рения наблюдаются только в 14 минералах: молибдените — до 1,88%, альвите — до $2 \cdot 10^{-5}$, гадолините — до $6 \cdot 10^{-5}$, тортвейтите — $6 \cdot 10^{-5}$, колумбите — до $2{,}57 \cdot 10^{-4}$, клаусталите — $8 \cdot 10^{-5}$, осмистом иридии — $1 \cdot 10^{-4}$, платине — до $8 \cdot 10^{-5}$, халькопирите — до $2 \cdot 10^{-3}$, пирите — до $2 \cdot 10^{-3}$, псиломелане — $2 \cdot 10^{-4}$, цирконе — до $5 \cdot 10^{-5}$, повеллите — до $17 \cdot 10^{-3}$ и вульфените — до $11 \cdot 10^{-4}$%. В указанных минералах рений по сравнению с кларком в земной коре концентрируется в тысячи, десятки и сотни тысяч раз.

Особенно высоких концентраций рений достигает в минералах молибдена — молибдените, повеллите и вульфените. Из них наивысшие концентрации рения установлены в молибденитах. В настоящее время имеются сведения о содержании рения в молибденитах многих месторождений мира. При этом цифры, полученные В. и И. Ноддаками ($2 \cdot 10^{-4}$—$5{,}1 \cdot 10^{-4}$), в значительной степени увеличились. Согласно новым данным, содержание рения в этом минерале из различных регионов мира колеблется в очень широких пределах: от следов до 1,88% (Aminoff, 1943; Geilmann usw., 1948; Fleischer, 1959; Sargent, 1956; Бадалов, 1961; Горохова, 1960, 1961; Жиров, Иванова, 1959; Студеникова, Золотарева, 1958; Фарамазян, 1961 и др.).

В отличие от молибденита молибденовые минералы зоны окисления — вульфенит и повеллит содержат значительно более низкие количества рения: в вульфенитах различных месторождений определено $0{,}25 \cdot 10^{-4}$—$11 \cdot 10^{-4}$% Re(Geilmann usw, 1948; Бадалов, 1961), а в повеллитах — $5 \cdot 10^{-4}$—$17 \cdot 10^{-3}$% (Горохова, 1960; Бадалов, 1961).

Повышенная концентрация рения в молибденовых минералах объясняется четко проявленным геохимическим сходством его с молибденом [1]. Как и молибден, рений проявляет резко выраженное сродство с серой. Оба эти элемента образуют одинаково легколетучие галоидные соединения, обладающие близкой растворимостью и реакционной способностью. При фракционировании галоидных соединений галоиды рения следуют за галоидами молибдена.

В гипогенных условиях, при недостатке свободного кислорода, рений так же, как и молибден, находится преимущественно в четырехвалентной форме. Радиусы Mo^{4+} и Re^{4+} близки между собой (по Гольдшмидту они равны 0,68 Å, по Аренсу $Re^{4+} = 0{,}72$ Å, $Mo^{4+} = 0{,}70$ Å), чем обусловливается возможность изоморфного вхождения рения в кристаллическую решетку молибденита. Кроме того, как показали исследования Лагреноди (Lagrenaudie, 1956), дисульфид рения имеет ту же кристаллическую структуру, что и молибденит.

[1] Не исключено, что часть рения в повеллитах связана с мельчайшими реликтами в них молибденита.

Таблица 351

Содержание рения в минералах-носителях

№ п/п	Минерал	Re · 10^{-4}, %	Исследователь
	Самородные металлы и интерметаллические соединения		
1	Мышьяковый никель . .	0,01	И. и В. Ноддак (1935)
2	Домейкит	0,002	То же
3	Метеоритное железо . .	$<1\cdot10^{-8}$—0,01	» »
4	Осмистый иридий	0,1—1,0	» »
5	Платина	0,03—0,8	» »
	Сульфиды		
6	Халькозин	0,04	» »
7	Аргентит	0,07	» »
8	Берцелианит	0,02	» »
9	Галенит	0,01	» »
10	Клаусталит	0,8	» »
11	Алтаит	0,01	» »
12	Троилит	0,004—0,04	» »
13	Пирротин	0,02—0,03	» »
14	Пентландит	0,01	» »
15	Халькопирит	0,08—20,0	И. и В. Ноддак (1935); данные А. К. Сахнова и И. С. Васильева
16	Борнит	0,02	И. и В. Ноддак (1935)
17	Антимонит	0,01	То же
18	Висмутин	0,02	» »
19	Молибденит	$<1\cdot10^{-8}$—18800	И. и В. Ноддак (1935); Geilmann usw (1948); С. Т. Бадалов (1961); В. Н. Горохова (1961) и др.
20	Пирит	$<1\cdot10^{-8}$—20,0	И. и В. Ноддак (1935); данные И. Г. Магакьяна
21	Сперрилит	0,02	И. и В. Ноддак (1935)
22	Герсдорфит	0,05	То же
23	Марказит	0,03	» »
24	Арсенопирит	0,01	» »
25	Сульванит	0,005	» »
26	Германит	0,03	» »
27	Энаргит	0,02	» »
	Окислы		
28	Хромит	0,01—0,02	» »
29	Рутил	0,01—0,02	» »
30	Касситерит	0,01	» »
31	Колумбит	0,05—2,57	И. и В. Ноддак (1935); Sen Sujata (1957)
32	Танталит	0,03—0,08	И. и В. Ноддак (1935)
33	Эвксенит	0,01	То же
34	Фергюсонит	0,02	» »
35	Самарскит	0,02	» »
36	Ризорит	0,02	» »

Таблица 351 (окончание)

№ п/п	Минерал	Re · 10^{-4}, %	Исследователь
37	Кварц	$<1\cdot10^{-8}$—0,007	И. и В. Ноддак (1935)
38	Псиломелан	$<1\cdot10^{-5}$—2,0	С. Т. Бадалов (1961)
39	Лимонит	0,00002—0,0004	В. Н. Горохова (1960); С. Т. Бадалов (1961)
	Силикаты		
40	Роговая обманка . . .	$<1\cdot10^{-8}$—0,002	И. и В. Ноддак (1935)
41	Мусковит	0,01	То же
42	Ортоклаз	$<1\cdot10^{-8}$—0,02	» »
43	Пироксен	0,002	» »
44	Альвит	0,06—0,2	» »
45	Циркон	$<1\cdot10^{-8}$—0,5	» »
46	Оранжит	0,02	» »
47	Тортвейтит	0,6	» »
48	Гадолинит	0,03—0,6	» »
49	Каолинит	0,2	В. Н. Горохова (1960)
	Прочие минералы		
50	Вольфрамит	0,02	И. и В. Ноддак (1935)
51	Шеелит	0,02	То же
52	Гюбнерит	0,01	» »
53	Повеллит	5,0—170,0	В. Н. Горохова (1960); С. Т. Бадалов (1961)
54	Ферримолибдит	$<1,0\cdot10^{-5}$—0,7	Данные А. С. Лифиренко и Д. Е. Морачевского
55	Вульфенит	0,3—11	С. Т. Бадалов (1961); Geilmann usw (1948)

Примечание. И. и В. Ноддаки при чувствительности метода $1\cdot10^{-8}$ в следующих 97 минералах не обнаружили рения: аргиродите, аурипигменте, доубреелите, франкеите, блеклой руде, гауерите, кобальтине, реальгаре, гессите, сфалерите, касситерите, киновари, мышьяке (самородном), мышьяковом железе, мышьяковом серебре, свинце (самородном), золоте (самородном), меди (самородной), серебре (самородном), висмуте (самородном), альбите, амблигоните, андалузите, аквамарине, берилле, биотите бронзите, кристобалите, диопсиде, эпидоте, эвклазе, форстерите, гранате, гармотоме, гейландите, гелландите, гиалофане, каолине, лепидолите, лейците, малаконе, натролите, нефелине, нефрите, оливине, ортите, поллуците, родоните, серпентине, тальке, талените, циннвальдите, арагоните, церуссите, доломите, магнезите, малахите, родохрозите, сидерите, стронцианите, витерите, смитсоните, флюоцерите, флюорите, кианите, карналлите, криолите,галите, апатите, бломстрандите, целестине, деклуазите, гипсе, ильмените, крокоите, монаците, пироморфите, барите, ванадините, вульфените, ксенотиме, иттротанталите, гематите, гаусманите, магнетите, псиломелане, пиролюзите, ярозите, малахите, торианите и др.

Возможность неограниченного изоморфизма дисульфида рения и молибденита была экспериментально доказана И. и В. Ноддаками (I. u. W. Noddack, 1931). Смесь молибденита с дисульфидом рения обрабатывалась хлором при температуре 300° С, и образовавшиеся летучие хлориды молибдена и рения вновь приводились в соприкосновение с сероводородом. В результае были получены искусственные молибдениты с содержанием рения 0,5—10%.

Все это приводит к тому, что основная масса рения накапливается в молибденитах молибденовых месторождений различных генетических типов.

Форма нахождения рения в минералах гранитных пегматитов — гадолините, альвите, тортвейтите, колумбите и др.— пока не выяснена. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1954) считал, что небольшие количества Re^{6+} и Re^{7+} могут замещать кремний в гадолините, тортвейтите,

альвите и цирконе. Однако, с нашей точки зрения, маловероятно существование рения в гипогенных условиях (при недостатке свободного кислорода) в шестивалентном или семивалентном состоянии. Кроме того, в гадолините и тортвейтите, по данным В. и И. Ноддаков (I. u. W. Noddack, 1931), содержится достаточное количество сульфидной серы, чтобы связать присутствующие в этих минералах молибден, мышьяк, медь и рений. Исходя из этого, предполагается, что рений находится в этих минералах в виде тонкорассеянных сульфидов.

Повышенные содержания рения в платиновой руде и в минералах платиновой группы обусловлены близостью кристаллохимических свойств этих металлов. Так, радиус атома металлического рения в 12-й координации равен 1,37 Å, а радиусы атомов платины, осмия и иридия в этой же координации равны соответственно 1,38; 1,34 и 1,35 Å (Green, 1959).

Отмечается незначительная концентрация рения в минералах вольфрама. Так, по В. и И. Ноддакам, содержание рения в гюбнерите и шеелите составляет соответственно $1 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-6}$%. Анализы вольфрамитов из вольфрамовых месторождений Кок-Куль и Калгуты (Горный Алтай) и вольфрамита из касситерито-сульфидного месторождения Илинтас (Якутия), произведенные в лаборатории аналитической химии ИМГРЭ АН СССР, дали отрицательные результаты. Возможно, содержание рения в этих вольфрамитах лежит ниже предела чувствительности применяемого в лаборатории метода химического анализа ($1 \cdot 10^{-5}$%).

Флейшером (Fleischer, 1959) было высказано предположение о возможной концентрации рения в весьма редком минерале — тунгстените (WS_2), что вполне вероятно, так как четырехвалентный вольфрам и четырехвалентный рений обладают близкими радиусами ионов (по Гольдшмидту они равны 0,68 Å) и, кроме того, тунгстенит и дисульфид рения имеют одинаковые параметры кристаллических решеток (Lagrenaudie, 1956). Однако спектральные анализы, произведенные Бэстеном (Baston) в лаборатории Геологического надзора Соединенных Штатов Америки, имевшие весьма низкую чувствительность (порядка $5—10 \cdot 10^{-3}$%), рения в тунгстените не обнаружили (Fleischer, 1959).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ПОРОДАМ И МИНЕРАЛАМ И ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Рений в магматическом процессе

В настоящее время имеется недостаточно сведений, чтобы судить о поведении рения в магматическом процессе. Проведенные С. М. Баситовой (1950) исследования по содержанию рения в породах позволили ей сделать вывод о некоторой концентрации его в основных и ультраосновных породах. Содержание рения в смеси из семи основных пород оказалось в пять раз выше содержания его в смеси из четырех кислых пород (табл. 352).

Однако произведенное позднее Моррисом и Фифелдом (Morris, Fifield, 1961) определение содержания рения в породах методом нейтронной активации показало, что содержания его в пробах стандартных гранита и диабаза близки и в среднем составляют $6,7 \cdot 10^{-8}$ и $7,1 \cdot 10^{-8}$% (табл. 353).

Содержание рения в габброидных породах о. Масс Аберденшира и в гранитных породах Нигерии, проанализированных этими же

Таблица 352

Содержание рения в интрузивных и эффузивных породах

Порода	Re, %
Траппы	$1{,}02 \cdot 10^{-6}$
Оливиновый базальт . .	$1{,}07 \cdot 10^{-6}$
Нормальный гранит . . .	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$
Щелочной » . . .	$2\,4 \cdot 10^{-7}$
Смесь семи основных пород	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$
» четырех кислых »	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$

Таблица 353

Содержание рения (%) в стандартных граните (I) и диабазе (II)

I	II
$5{,}2 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$
$8{,}4 \cdot 10^{-8}$	$5{,}9 \cdot 10^{-8}$
$5{,}7 \cdot 10^{-8}$	$8{,}3 \cdot 10^{-8}$
$7{,}1 \cdot 10^{-8}$	$5{,}6 \cdot 10^{-8}$
$7{,}6 \cdot 10^{-8}$	$8{,}4 \cdot 10^{-8}$
$6{,}1 \cdot 10^{-8}$	—
Среднее $6{,}7 \cdot 10^{-8}$	Среднее $7{,}1 \cdot 10^{-8}$

Таблица 354

Содержание рения в некоторых изверженных породах
(по Моррису и Фифелду)

Порода	Местонахождение	Re, %
Габбро-сиенит	Аберденшир	$3{,}6 \cdot 10^{-8}$
Сиенит	»	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$
Фореленштейн	»	$3{,}1 \cdot 10^{-8}$
Гибридизированный диорит	»	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
Альбитово-рибекитовый гранит	Нигерия	$11{,}2 \cdot 10^{-8}$
Биотитовый гранит . . .	»	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$
Риолит	»	$11{,}2 \cdot 10^{-8}$
Рибекитово-эгириновый гранит	»	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$
Комендит	»	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$
Кварцево-пироксеново-фаялитовый порфирит . . .	»	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$

исследователями, колеблется от $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ до $11{,}4 \cdot 10^{-8}$%. При этом повышенное содержание рения отмечается в альбитово-рибекитовом граните и в риолите, т. е. в кислых породах (табл. 354).

Здесь же можно отметить, что в пятнадцати образцах гранитов из Южной Норвегии, Гарца и Андана, а также в трех образцах базальтовой лавы Везувия И. и В. Ноддаками (I. u. W. Noddack, 1931) рений обнаружен не был.

Несмотря на то, что данные относительно распространения рения в магматических породах в настоящее время во многом противоречивы, с достаточной ясностью намечается тенденция к накоплению его в поздних производных основных и ультраосновных пород — в магматических месторождениях платины, меди и никеля. Согласно данным И. и В. Ноддаков, содержание рения в платиновой руде и в минералах платиновых месторождений колеблется от $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$% (табл. 355).

В магматических месторождениях меди и никеля не проявляется столь четкой концентрации рения. В пирротине медно-никелевого месторождения Эвье (Норвегия) содержание его составило $3 \cdot 10^{-6}$, в пентландите месторождения Эспедален (Норвегия) — $1 \cdot 10^{-6}$% (I. u. W. Noddack, 1931).

Таблица 355

Содержание рения в платиновой руде и минералах группы платины

Минерал	Месторождение	Количество исследованных образцов	$Re \cdot 10^{-4}$, %
Осмистый иридий . .	Новый Южный Уэльс	8	0,1
» » . .	Урал	—	1
Платиновая руда . .	»	—	0,8
» » . .	Бразилия	11	0,03
Сперрилит	Вермильон Майн Онтарио, Канада	1	0,02

Более поздние сведения о содержании рения в сульфидных минералах магматических медно-никелевых месторождений еще более ограничены, что, по-видимому, объясняется недостаточной чувствительностью принятого в настоящее время метода химического анализа ($1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-5}$%), не позволяющего улавливать небольшие, но в десятки раз превышающие кларковые, концентрации рения.

В лаборатории аналитических исследований ИМГРЭ было проанализировано несколько проб пирротина, пентландита и халькопирита из медно-никелевых месторождений Печенги и Норильска. Лишь в двух образцах пирротина Печенги (месторождения Котсельваара и Каула) были обнаружены следы рения (чувствительность анализа $1 \cdot 10^{-5}$%; химики-аналитики З. М. Пискова, А. В. Ларюкова).

Рений в пегматитовом процессе

Благодаря чрезвычайной летучести галоидных соединений рения не исключена возможность его миграции в расплавленной гранитной магме с последующей концентрацией в остаточном пегматитовом

Таблица 356

Содержание рения в минералах гранитных пегматитов
(по И. и В. Ноддак)

Минерал	Местонахождение	Количество исследованных образцов	$Re \cdot 10^{-4}$, %
Альвит	Крагере, Норвегия	4	0,06
»	Колорадо		0,2
Гадолинит	Арендаль, Норвегия	64	0,03
»	Эвье »		0,05
»	Хитере »		0,3
»	Ивеланд »		0,6
Тортвейтит	» »	2	0,6
Циркон	Цейлон	14	0,01
»	Норвегия		0,05
Оранжит	Лангезундфиорд, Норвегия	2	0,02
Колумбит	Арендаль »	23	0,2
»	Мосс »		0,1
»	Мадагаскар		0,05
Танталит	Штейнкопф, Южная Африка	18	0,03
»	Финляндия		0,08
Эвксенит	Крагере, Норвегия	4	0,01
Фергюсонит	Арендаль »	6	0,02

расплаве-растворе. Однако сведений о распространении рения в пегматитовых образованиях очень мало. Имеются данные о накоплении некоторых кличеств рения в таких минералах гранитных пегматитов, как альвит, гадолинит, тортвейтит, колумбит, танталит и др. (табл. 356), характерных для поздних стадий пегматитового процесса. Содержание рения в этих минералах колеблется от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$%. При этом наибольшее содержание его И. и В. Ноддаками отмечено в гадолините пегматитов Норвегии. Выделение этого минерала, по-видимому, так же как и в пегматитах Карелии, связано с этапом альбитизации.

Таблица 357

Содержание рения в молибденитах из молибденоносных пегматитов

Тип пегматитов	Месторождение	Re, %	Исследователь
Гранитные	Янкан, Дальний Восток	0,0006	Н. А. Хрущов и др. (1960)
»	Джангрык, Средняя Азия	0,0064	С. М. Баситова (1950)
»	» » »	0,0033	С. Т. Бадалов, С. М. Баситова, Л. И. Годунова (1962)
»	» » »	0,0035	То же
»	Иркутское, Забайкалье	0,0040	Н. А. Хрущов и др. (1960)
»	Точка Шаталова, Красноярский край	0,0052	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
»	Сунгат, Средняя Азия	0,0025	По данным С. М. Баситовой
»	Слюдяная гора, Урал	0,0020	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
»	Калерское, Закавказье	0,080	А. С. Фарамазян (1961)
Десилицированные гранитные	Изумрудные Копи, Урал	0,0007	С. М. Баситова (1950)
То же	» » »	0,0009—0,0045	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
» »	» » »	0,0018	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Щелочные	Тахтарвумчорр, Хибины	0,0004	С. М. Баситова (1950)
»	Пиче-Холь, Тува	0,003	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
»	Вишневые горы, Урал	0,0003	То же
	» » »	0,0006	» »

В 1957 г. в колумбите из пегматитов Джанья, Индия, установлено содержание рения в количестве $2{,}57 \cdot 10^{-4}$% (Sen Sujata, 1957).

Особенно высоких концентраций рений достигает в молибденитах из пегматитов. В молибденитах одиннадцати месторождений молибденоносных пегматитов СССР содержание его колеблется от 0,0004 до 0,08%, в среднем составляя 0,003% (табл. 357) (данные Гороховой; Баситова, 1950; Бибикова, 1946; Хрущов и др., 1960; Бадалов и др., 1962).

Рений в гидротермальном процессе

В процессе длительной кристаллизации магматического очага рений совместно с другими халькофильными элементами накапливается в виде легколетучих галоидных и сернистых соединений. Благодаря чрезвычайной близости геохимических свойств рения и молибдена рений на всем протяжении пневматолитово-гидротермального и гидротермального процессов является постоянным спутником молибдена, образуя существенные концентрации лишь в молибденитах месторождений различных генетических типов (табл. 358).

Таблица 358

Содержание рения в молибденитах и молибденитовых концентратах месторождений зарубежных стран

Месторождение	Re,%	Mo,%	Исследователь
Аризона, Багдад	0,0020	—	Kaiser a. oth. (1954)
» Коппер Хил	0,0030	—	То же
» » Крик	0,0040	—	Hiskey, Meloche (1940)
» » »	0,0027	—	То же
» » »	0,000	—	» »
» » »	0,0020	—	Kaiser a. oth (1954)
» Миами	0,0152		Boyd, Larson (1956)
» »	0,0150	—	То же
» »	0,0297	—	» »
» »	0,0688	—	» »
» » (?)	0,0070	—	Hiskey, Meloche (1940)
» » (?)	0,0325	—	То же
» » (?)	0,0597	—	» »
Колорадо	0,00018	—	I. u. W. Noddack (1931)
» Клаймекс	0,0005	—	Hiskey, Meloche (1940)
» »	0,00012	—	То же
» »	0,0028	82,5	Geilmann u a. (1948)
» »	0,0020	—	Boyd, Larson (1956)
Нью-Мексико, Чайно	0,00175	—	Hiskey, Meloche (1940)
» » Квеста	0,00075	—	То же
» » »	0,00075	—	» »
» » »	0,00075	—	» »
» » »	0,0009	—	» »
» » »	0,00125	—	» »
Невада, Мегилл	0,1030	—	Boyd, Larson (1956)
Юта, Бингем	0,0031	—	Hiskey, Meloche (1940)
» »	0,0044	—	То же
» Гарфилд	Нет	—	» »
» »	»	—	» »
» »	0,00035	—	» »
» »	0,0006	—	» »
» »	0,0007	—	» »
» »	0,0037	—	» »
Канада	0,00204	99,6	Gellmann u. a. (1948)
Мексика, Кананеа	0,0120	92,1	То же
Бразилия	0,00125	—	Hiskey, Meloche (1940)
Боливия	0,000005	—	I. u. W. Noddack (1931)
Чили, Сан-Антонио	0,0519	—	Herr, Merz (1955)
Перу	0,0036	73,2	Geilmann u. a. (1948)
Финляндия	0,0018	83,0	То же
Швеция, Лайнеджаур	0,2500	—	Aminoff (1943)
Норвегия	0,0008	91,9	Geilmann u. a. (1948)
» Арендал	0,1400	98,6	То же
» Бандкели	0,00012	—	I. u. W. Noddack (1931)
» Драммон	0,00075	—	То же
» Флекфиорд	0,00125	97,2	Geilmann u. a. (1948)
» »	0,0005	—	Hiskey, Meloche (1940)

Таблица 358 (окончание)

Месторождение	Re,%	Mo,%	Исследователь
Норвегия, рудник Кнабен	0,00133	94,6	Geilmann u. a. (1948)
»	0,00014	—	I. u. W. Noddack (1931)
» Хвалерьене	0,0090	98,7	Geilmann u. a. (1948)
» Лир	0,0002	—	I. u. W. Noddack (1931)
» Лофотен	0,0509	—	Herr, Merz (1955)
» Моос	0,00006	—	I. u. W. Noddack (1931)
» Нюммедален	0,0811	—	Herr, Merz (1955)
» Ставангер	0,3055	98,2	Geilmann u. a. (1948)
» »	0,3130	—	Herr, Merz (1955)
Неизвестно, возможно, Ставангер	0,3250	98,5	Geilmann u. a. (1948)
Норвегия, Ставангер	0,3040	98,0	То же
» Телемарк	0,0021	—	I. u. W. Noddack (1931)
ГДР, мансфельдские сланцы	0,0100	—	Гольдшмидт (1937)
Алтенбург	0,0044	82,2	Geilmann u. a. (1948)
Гонесфатига	0,0019	92,8	То же
Болгария	0,0005	46,5	» »
Турция, Кескин	0,0050	98,4	» »
Япония	0,0010	—	I. u. W. Noddack (1931)
» Ширакава	0,00096	98,2	Geilmann u. a. (1948)
Австралия	0,0110	—	Morgan, Davies (1938)
» Нью-Соут Валей	0,00025	—	I. u. W. Noddack (1931)
» » Кингсдейт	0,0048	—	Herr, Merz (1955)
Восточная Африка	0,2710	98,2	Geilmann u. a. (1948)

Исходя из имеющихся данных по содержанию рения в молибденитах зарубежных месторождений, И. и В. Ноддаки, Ранкама и Сахама и, отчасти, Гольдшмидт пришли к выводу об обогащении рением высокотемпературных молибденитов пневматолитического происхождения. При этом И. и В. Ноддаки предполагали, что при температуре ниже 350° рений, переносящийся в форме галоидов, в присутствии жидкой воды образует анион ReO_4^{1-}, и в этом случае судьба его будет решаться растворимостью солей рениевой кислоты — перренатов. Содержание рения в сульфидах будет тем меньше, чем дольше в их образовании участвовала вода.

А. Е. Ферсман (1939), освещая геохимические особенности рения, отметил, что накопление рения как летучего вещества должно происходить совместно с молибденом в пневматолитах, и в системе сульфидных пневматолитов он будет концентрироваться в самых высокотемпературных сульфидах. С понижением температуры содержание рения в сульфидах будет падать до нуля.

Однако накопленный в течение последних лет в Советском Союзе фактический материал по содержанию рения в молибденитах магматогенных молибденовых месторождений разных генетических типов показал, что концентрация его несколько изменяется от одного генетического типа месторождения к другому и растет с понижением их температуры формирования (табл. 359—366).

Таблица 359

Содержание рения в молибденитах месторождений кварц-молибденитовой формации

Месторождение	Re, %	Исследователь
Чикой, Забайкалье	0,0063	С. М. Баситова (1950)
» »	0,0086	То же
» » . . .	0,00017 *	В. И. Бибикова (1946)
Харбей, Северный Урал . .	0,0064	Данные С. М. Баситовой
» » »	0,0020	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Лонгот-Юган, Северный Урал	0,0003	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
Пяя-Варское, Карелия . . .	0,000067	Данные Г. П. Балыкова и Л. И. Шарова
Ялон-Варское, Карелия . .	0,012	То же
Неглинское, Северо-Восток СССР	0,0004	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
Орлиное, то же	0,00025	То же
Верхне-Омолонское, то же	0,0009	» »
Нявлингинское, » »	0,0046	» »
Аплитсайское, Средняя Азия	0,0025	В. М. Петров, И. П. Заревич (1961)
Каракарум » »	0,008	То же
Унавдинское » »	0,015	С. Т. Бадалов и др. (1962)
» » »	0,020	То же

* Получено путем пересчета содержания рения в молибденовом концентрате.

Согласно данным, полученным в ВИМСе (Хрущов и др., 1960) для ряда молибденовых месторождений Советского Союза, среднее содержание рения в молибденитах месторождений разных рудных формаций (по классификации Н. А. Хрущова) выражается цифрами, приведенными в табл. 367.

Обобщение нами всех имеющихся на данный момент материалов по содержанию рения в молибденитах главнейших месторождений Советского Союза привело к некоторому изменению указанных цифр (см. табл. 368). Как видно из этой таблицы, наиболее высокое содержание рения характерно для медно-молибденового и медного типов месторождений формации молибденоносных вторичных кварцитов. Это наиболее важная для молибдена обширная группа месторождений прожилково-вкрапленных руд, расположенных в интенсивно гидротермально измененных (превращенных во вторичные кварциты) эффузивных или интрузивных породах и большей частью генетически связанных с гипабиссальными или близповерхностными малыми интрузиями.

Повышенным содержанием рения характеризуются также молибдениты месторождений кварц-молибденит-серицитовой формации, а также месторождения сульфидного типа формации молибденоносных скарнов. Кварц-молибденит-серицитовую формацию составляют многочисленные жильные молибденовые месторождения, характеризующиеся интенсивным проявлением околорудных изменений, выраженных в основном серицитизацией и окварцеванием вмещающих пород.

Наименьшие концентрации рения характерны для молибденитов гипотермальных месторождений кварц-молибденит-вольфрамит-грейзеновой формации и формации молибденоносных пегматитов.

Таблица 360

Содержание рения в молибденитах месторождений формации молибденоносных скарнов

Тип скарнового месторождения	Месторождение	Re, %	Исследователь
Молибденито-шеелитовый	Тырны-Ауз, Северный Кавказ	0,00001—0,00048	З. В. Студеникова, В. А. Золотарева (1958)
	То же	0,0015	С. М. Баситова (1950)
	» »	0,0010	Данные Д. Е. Морачевского
	» »	0,0011	Н. А. Хрущов и др. (1960)
	» »	0,0013	То же
	Чорух-Дайрон, Средняя Азия	0,0011—0,0021	С. Т. Бадалов и др. (1962)
	Лянгар, то же	0,0010—0,0055	С. М. Баситова (1950, 1959)
	» » »	0,0011	С. Т. Бадалов (1961)
	» » »	0,0005	Данные Д. Е. Морачевского
	» » »	0,0036	С. Т. Бадалов (1959)
	» » »	0,0015—0,0085	С. Т. Бадалов и др. (1962)
	Кой-Таш	0,0026	Данные С. М. Баситовой
	» » » »	0,006	С. Т. Бадалов (1961)
	» » » »	0,0026	В. Н. Горохова (1960)
	» » » »	0,001—0,006	С. Т. Бадалов и др. (1962)
	Ледниковое » »	0,0078	Данные С. М. Баситовой
	Миена-Дара » »	0,0079	То же
	» » » »	0,0065	С. Т. Бадалов и др. (1962)
	Юрук-Дара » »	0,0011	То же
Сульфидный (молибденито-халькопиритовый)	ЮлияМедная, Хакассия	0,0066	Данные А. С. Лифиренко
	» » »	0,0012	» Л. И. Никоновой
	» » »	0,0072	» В.Н.Гороховой,ИМГРЭ
	Киялых-Узень »	0,0088	» Л. И. Никоновой
	» » »	0,0034—0,0068	» »
	» » »	0,0088	» А. С. Лифиренко
	» » »	0,0062	» »
	» » »	0,005	» В.Н.Гороховой,ИМГРЭ
	Глафира »	0,001	» А. С. Лифиренко
	» »	0,0021	» В.Н.Гороховой,ИМГРЭ
	Сосновское »	0,0052	» А. С. Лифиренко
	» »	0,003	» В.Н.Гороховой,ИМГРЭ
	Сахарское »	0,003	» А. С. Лифиренко
	Чимган, Средняя Азия	0,0053	С. М. Баситова (1950)
	» » »	0,0031—0,0124	В. М. Петров, И. П. Заревич (1961)
	Худайрот » »	0,0107	То же
	» » »	0,068	» »
	Майдантал » »	0,091	» »
	Саук-Булак » »	0,0138	» »
	Чепташ » »	0,0018	» »

Таблица 361

Содержание рения в жильном типе месторождений кварц-молибденит-вольфрамит-грейзеновой формации

Месторождение	Re, %	Исследователь
Кара-Оба, Центральный Казахстан . .	0,0001—0,0010	Данные А. В. Паршина
» » » » . .	0,0001—0,0005	К. К. Жиров, Г. Ф. Иванова (1959)
» » » » . .	0,0000	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
» » » » . .	0,0005	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Акчатау, » » . .	0,0004—0,0005	Данные Г. Б. Жилинского
» » » . .	0,0007—0,0058	» Ф. М. Цхай
» » » . .	0,0003—0,0005	» А. В. Паршина
» » » . .	0,00012	К. К. Жиров, Г. Ф. Иванова (1959)
» » » . .	0,0017	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
Восточный Коунрад, то же	0,0026—0,0036	С. М. Баситова (1950)
» » » »	0,0018	Данные А. В. Паршина
» » » »	0,0024	То же
» » » »	0,0030	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
» » » »	0,0025	Н. А. Хрущов и др. (1960)
» » » »	0,0018—0,0031	Ф. В. Чухров (1960)
Северный Коунрад » »	0,0015	Данные А. В. Паршина
» » » »	0,0038	То же
» » » »	0,0018—0,0020	Ф. В. Чухров (1960)
Аир-Шоку » »	0,001	С. М. Баситова (1950)
	0,00027	К. К. Жиров, Г. Ф. Иванова (1959)
Дальненское » »	0,000227	То же
Калгуты, Горный Алтай	0,0034	С. М. Баситова (1950)
	0,002	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
Мульчиха » »	0,0034	С. М. Баситова (1950)
	0,002	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
Чиндагатуй » »	0,0033	То же
	0,0053	» »
Белуха, Забайкалье	0,0006	Данные Д. Е. Морачевского
Букука »	0,0003—0,007	» В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
	Не обн.	» Д. Е. Морачевского
Булуктаевское, Бурят-Монгольская АССР	0,0014—0,0020	» »
Джилау, Средняя Азия	0,0042	С. Т. Бадалов и др. (1962)
Тынгильчакское, Северо-Восток СССР	0,0008	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ

Интересно, что содержание рения в молибденитах формации молибденоносных вторичных кварцитов неуклонно возрастает по мере повышения содержания меди в этих месторождениях, и наибольшее содержание рения отмечается в собственно медных месторождениях. Характерно, что зависимость содержания рения в молибденитах от содержания меди в рудах четко проявляется лишь в месторождениях формации молибденоносных вторичных кварцитов. В сульфидном (медно-молибденовом) типе месторождений молибденоносных скарнов такой зависимости, по-видимому, не существует. Например, в Уленьской группе скарновых медно-молибденовых месторождений в Хакассии Сосновское месторождение характеризуется преобладанием молибденита, на Сахарском месторождении преобладает медь. Среднее содержание

Таблица 362

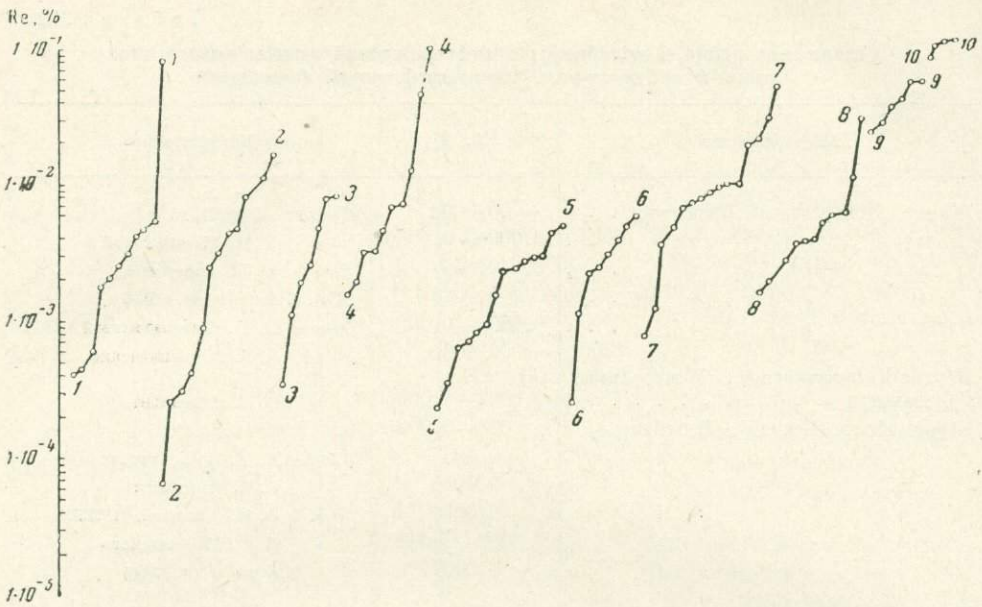
Содержание рения в молибденитах месторождений штокверкового типа кварц-молибденит-вольфрамит-грейзеновой формации

Месторождение	Re, %	Исследователь
Жанет, Центральный Казахстан . . .	0,0006	Данные А. Д. Цхай
» » » . . .	0,0006—0,0060	» В. А. Мельниковой
» » » . . .	0,0066	» С. М. Баситовой
» » » . . .	0,0024	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Батыстау » » . . .	0,0053—0,0080	Данные Н. Н. Смольяниновой
	0,0060	» Л. А. Мирошниченко
Верхне-Кайрактинское, Центральный Казахстан	0,0047—0,0066	» В. И. Степанова
Первомайское (Джида), Забайкалье	0,0018—0,0025	В. Г. Баситова (1950)
» » »	0,0055	Данные К. И. Александрова
» » »	0,0015	» С. С. Тентилова
» » »	0,0019	» Л. И. Агаповой, ИМГРЭ
» » »	0,0008—0,0080	» Д. Е. Морачевского
» » »	0,0007	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Югас (Яури-Окское), Кольский п-ов	0,0010	Данные Д. Е. Морачевского
» » » » »	0,0012	» Г. П. Балыкова и Л. И. Шарова
Осеннее, Северо-Восток СССР	0,0045	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
Еропол » » »	0,0020	То же
Иультин » » »	0,0002	» »

рения в молибденитах Сосновского месторождения, по данным А. С. Лифиренко, составляет 0,0052, а в молибденитах Сахарского месторождения — 0,0030%. В существенно медном скарновом месторождении Юлия среднее содержание рения в молибденитах также равно 0,0030%. В скарновом медно-молибденовом месторождении Глафира, согласно данным А. С. Лифиренко, среднее содержание рения в молибденитах составляет лишь 0,0015%.

Характер колебания в содержании рения в молибденитах различных генетических типов молибденовых месторождений хорошо иллюстрируется построенной нами вариационной диаграммой (фиг. 54). В связи со значительным разбросом в величинах среднего содержания рения в молибденитах отдельных месторождений для построения диаграммы принята логарифмическая шкала. На оси абсцисс нанесено среднее содержание рения в процентах. Точки диаграммы соответствуют отдельным месторождениям каждой формации с определенным средним содержанием рения в молибденитах.

Как видно из приведенных таблиц и диаграммы, пределы колебаний содержания рения в молибденитах разных генетических формаций довольно широкие. При этом выявляется, что в отдельных металлогенических районах Советского Союза отмечается повышенное содержание рения в молибденитах месторождений, для которых в целом характерно низкое его содержание. Так, например, в месторождениях медно-молибденовой провинции Армении высокое содержание рения отмечается не только в молибденитах медно-молибденового и медного типа формации молибденоносных вторичных кварцитов (Каджаран, Агарак, Джиндара и др.), но и в молибденитах месторождений других формаций. Содержание рения в молибденитах месторождений молибденоносных



Фиг. 54. Кривые распределения рения в молибденитах месторождений разных генетических формаций:

1—1 — формация молибденоносных пегматитов; *2—2* — кварцево-молибденитовая формация; *3—3, 4—4* — молибденитово-шеелитовый и сульфидный (молибденитово-халькопиритовый) типы формации молибденоносных скарнов; *5—5, 6—6* — жильный и штокверковый типы кварц-молибденит-вольфрамит-грейзеновой формации; *7—7* — кварц-молибденит-серицитовая формация; *8—8, 9—9, 10—10* — молибденовый, медно-молибденовый и медный типы формации молибденоносных вторичных кварцитов

пегматитов (Калерское) кварц-молибденит-серицитовой формации (Парагачай) и молибденового типа формации молибденоносных вторичных кварцитов (Мисхана), расположенных в этой провинции, примерно на один порядок выше, чем в такого же типа месторождениях, расположенных в других районах.

Согласно данным В. М. Петрова и И. П. Заревича (1961), а также С. Т. Бадалова, С. М. Баситовой и Л. И. Годуновой (1962), аналогичную рениевую провинцию, по-видимому, представляет собой и Чаткало-Кураминский район Средней Азии. Высокое содержание рения здесь отмечается как в молибденитах медно-молибденового и медного типов месторождений формации молибденоносных вторичных кварцитов (Кальмакыр, Сары-Чеку), так и в молибденитах многочисленных молибденоносных скарновых месторождений сульфидного типа (Чимган, Худайрот, Майдан-Тал, Саук-Булак и др.).

Сопоставление аналитических данных по рению для различных металлогенических провинций показывает, что рений накапливается в молибденитах молибденовых месторождений, образованных как в древние, так и в молодые тектоно-магматические циклы, при этом его поведение в молибденовых месторождениях различных генетических типов, связанных с различными металлогеническими циклами, остается примерно одинаковым. Наиболее высокие концентрации отмечаются в медном и медно-молибденовом типах формации молибденоносных вторичных кварцитов, образованных как в ранние геологические эпохи (например, раннекаледонский металлогенический цикл в Центральном

Таблица 363

Содержание рения в молибденитах кварц-молибденит-серицитовой формации

Месторождение	Re, %	Исследователь
Давенда, Забайкалье	0,0015—0,0050	Данные Ю. А. Казаченко
» »	0,0044—0,0170	» Д. Е. Морачевского
» »	0,0100	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Ключевское »	0,00468—0,0080	Данные Ю. А. Казаченко
» »	0,0050—0,0105	» Д. Е. Морачевского
Костромихинское, Забайкалье	0,0065—0,0110	» »
Амуджикан »	0,0040	» Ю. А. Казаченко
» »	0,0050—0,0095	» Д. Е. Морачевского
» »	0,0170	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Больше-Кудечинское »	0,0070	Данные Д. Е. Морачевского
Студенческое (Петровское), Забайкалье	0,018	То же
Шахтама, то же	0,0015—0,0062	Данные И. И. Егорова и Л. И. Московской
» » »	0,0016—0,0080	Данные Д. Е. Морачевского
Верхняя Шахтама, Забайкалье . . .	0,0077	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Студенческое (Улекчинское), то же	0,0110—0,0280	То же
Амонан-Макит » » . .	0,0070	Данные Д. Е. Морачевского
» » » » . .	0,0068	» С. М. Баситовой
» » » » . .	0,0038	Н. А. Хрущов и др. (1960)
мальта, Хабаровский край	0,0016	С. М. Баситов (1950)
	0,0007	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Тугучакское, Северо-Восток СССР	0,0007	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
Хакандьинское » » »	0,044	Н. А. Хрущов и др. (1960)
	0,033	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
Парагачай, Закавказье	0,041—0,069	С. М. Баситова (1950)

Казахстане), так и в более поздние геологические эпохи (альпийский металлогенический цикл в Закавказье). Любопытно отметить, что в месторождениях этого типа, разного возраста и расположенных в различных металлогенических провинциях, порядок содержания рения в молибденитах остается примерно одинаковым.

Неодинаковое содержание рения в молибденитах магматогенных месторождений разных генетических типов в первую очередь, по-видимому, следует объяснить различной ренieносностью интрузий, с которыми генетически связаны месторождения, и, следовательно, различным содержанием рения в рудоносных растворах. При этом вхождение рения в структуру молибденита контролируется другими сопряженными факторами, а именно: температурой и давлением во время кристаллизации молибденита; режимом летучести и концентрацией сероводорода в растворе.

При низком внешнем давлении легколетучие сернистые соединения рения так же, как и молибдена, будут целиком переходить из остаточного расплава в дистиллят, и тем самым растворы будут в значительной степени обогащаться этими элементами. Это приведет к тому, что при прочих равных условиях молибдениты гидротермальных месторождений средних глубин и близповерхностных будут более обогащены рением, чем молибдениты месторождений, образованных на большой глубине.

Таблица 364

Содержание рения в молибденитах месторождений молибденового типа формации молибденоносных вторичных кварцитов

Месторождение	Re, %	Исследователь
Бугдая, Забайкалье	0,0048—0,0050	Данные А. К. Сахнова и И. С. Васильева
Кудикан »	0,0018	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Сырыгичи »	0,0033—0,0046	Данные Д. Е. Морачевского
» »	0,0280	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Сорское, Красноярский край	0,0012—0,0145	Данные А. С. Лифиренко
» » »	0,002—0,008	» В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
Оборонное, Дальний Восток	0,0100	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Ипчульское, Красноярский край	0,0019	Данные Л. И. Никоновой
» » »	0,0020	» А. С. Лифиренко
Шалгия, Казахстан	0,0022—0,0039	К. К. Жиров, Г. И. Иванова (1959)
Умбетты, Центральный Казахстан	0,020—0,031	С. Т. Бадалов (1961)
» » »	0,022	» (1959)
» » »	0,03	С. Р. Рузматов (1960)
Мисхана, Закавказье	0,050	Данные И. Г. Магакьяна
» »	0,023	» »
» »	0,037	» »
» »	0,0293—0,0375*	Данные Н. С. Хачатряна и Е. Д. Акопяна
» »	0,022	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Ункурташ, Средняя Азия	0,007—0,010	С. Т. Бадалов (1961)
» » »	0,0031	В. М. Петров, И. П. Захаревич (196
Чавата » »	0,0025—0,0042	»
Верхнеихначское, Средняя Азия	0,0052	»

* Получено путем пересчета содержания рения в молибденовом концентрате.

Из аналитической химии рения известно, что реакция осаждения двухсернистого рения (ReS_2) наиболее полно протекает при низких температурах. При высокой температуре двухсернистый рений разлагается снова на элементы. При средних и низких температурах осаждение двухсернистого рения происходит тем полнее, чем больше избыток сероводорода.

Исходя из этих предпосылок, можно предположить, что наиболее благоприятными условиями для концентрации рения в молибденитах гидротермальных месторождений являются: небольшая глубина формирования месторождения и сравнительно невысокая температура кристаллизации молибденита. Немалая роль, видимо, принадлежит наличию меди в растворах. Однако причина связи высокой концентрации рения в молибденитах с медиеносностью месторождения пока что остается неясной.

Следует отметить, что в существенно медных мезотермальных месторождениях высокие концентрации рения отмечаются только в молибденитах. Сопутствующие молибдениту минералы — халькопирит и пирит — не содержат рения или содержат его в крайне ничтожных количествах.

Помимо молибденита, рений в молибденовых месторождениях концентрируется, правда в меньшей степени, в халькопирите — до $2 \cdot 10^{-3}$

Таблица 365

Содержание рения в молибденитах месторождений медно-молибденового типа формации молибденоносных вторичных кварцитов

Месторождение	Re, %	Исследователь
Каджаран, Закавказье	0,024—0,082	С. М. Баситова (1950)
» »	0,025	Данные И. Г. Магакьяна
» »	0,0111—0,070*	» Г. О. Пиджяна
» »	0,033—0,120	Н. А. Хрущов и др. (1960)
» »	0,008—0,1	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
» »	0,019—0,161	А. С. Фарамазян (1961)
Агарак »	0,0103	С. М. Баситова (1950)
» »	0,016	Данные И. Г. Магакьяна
» »	0,0852	» Г. О. Пиджяна
Дастакерт »	0,013	» С. Л. Асланяна
» »	0,0557	» Г. О. Пиджяна
» »	0,011—0,030	» И. Г. Магакьяна
» »	0,033	» С. М. Баситовой
» »	0,019—0,022	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Далидаг »	0,021	Данные С. М. Баситовой
Красногорское, Камчатка	0,028—0,063	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Сары-Чеку, Средняя Азия	0,028—0,059	С. Т. Бадалов (1959)
» » » »	0,032—0,064	» (1961)
» » » »	0,075*	Данные А. Ф. Зайченко, С. Т. Бадалова
» » » »	0,050	С. Р. Рзуматов (1961)

* Получено путем пересчета содержания рения в молибденовом концентрате.

Таблица 366

Содержание рения в молибденитах месторождений медного типа формации молибденоносных вторичных кварцитов

Месторождение	Re, %	Исследователь
Кальмакыр, Средняя Азия	0,025—0,055	С. Т. Бадалов (1959)
» »	0,028—0,185	» (1961)
» »	0,104—0,119*	Данные А. Ф. Зайченко, С. Т. Бадалова
» »	0,098	С. Р. Рузматов (1961)
Джиндара, Закавказье	0,107*	Данные Н. С. Хачатряна и Б. Д. Акопяна
» »	0,09	Данные П. Г. Тер-Абрамяна и И. Е. Исаханяна
» »	0,076	Н. А. Хрущов и др. (1960)
Коунрад (медный), Центральный Казахстан	0,0183—0,0593*	В. И. Бибикова (1946)
То же	0,087 —0,193*	Данные Ф. М. Цхай
» »	0,052	С. Т. Бадалов (1961)
Бощекуль, Центральный Казахстан	0,08—0,13	З.А. Козловская, Н.М. Митряева (1961)

* Получено путем пересчета содержания рения в молибденитовом концентрате.

Таблица 367

Среднее содержание рения в молибденитах молибденовых месторождений СССР

Рудные формации	Re, %
Молибденитовая	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$
Молибденито-шеелитовая	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
Кварц-молибденит-вольфрамит-грейзеновая	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Кварц-молибденит-серицитовая	$1{,}63 \cdot 10^{-2}$
Кварц-молибденит-халькопиритовая	$5{,}4 \cdot 10^{-2}$

Таблица 368

Содержание рения в молибденитах молибденовых месторождений СССР

Рудные формации	Количество проб	Колебания в содержаниях Re, %	Среднее содержание Re,%
Молибденоносные пегматиты	16	0,0004 —0,0064	0,0023
Кварц-молибденитовая	16	0,00006—0,012	0,0033
Молибденоносные скарны:			
молибденито-шеелитовый тип	115	0,00001—0,0085	0,0036
сульфидный (молибденито-халькопиритовый) тип	24	0,001 —0,091	0,017
Кварц-молибденит-вольфрамит-грейзеновая:			
жильный тип	70	0,00001—0,0070	0,0018
штокверковый тип	40	0,0002 —0,0080	0,003
Кварц-молибденит-серицитовая	89	0,0015 —0,069	0,0121
Молибденоносные вторичные кварциты:			
молибденовый тип	79	0,0018 —0,05	0,0052
медно-молибденовый тип	190	0,008 —0,12	0,0478
медный тип	30	0,028 —0,193	0,094

Таблица 369

Содержание рения в некоторых сульфидах молибденовых месторождений СССР

Минерал	Тип месторождения	Re, %	Исследователь
Халькопирит	Молибденовое, Бугдая, Забайкалье	0,0014 0,0014 0,0020	Данные А. К. Сахнова и И. С. Васильева
»	Пиритово-молибденовое, Ключевское, Забайкалье	Не обн.	Данные Д. Е. Морачевского
»	Кварцево-халькопиритовое, Саук-Булак, Средняя Азия	Сл.	С. Т. Бадалов (1961)
»	Молибденовое, Умбетты, Средняя Азия	Сл.	То же
»	Молибденово-медное, Кальмакыр, Средняя Азия	0,0001 0,0001	» » » »
»	Медно-молибденовое, Сары-Чеку, Средняя Азия	0,00004	» »
»	То же	0,0004	» »
»	» »	0,0001	» »

Таблица 369 (окончание)

Минерал	Тип месторождения	Re, %	Исследователь
Халькопирит	Медно-молибденовое, Сары-Чеку, Средняя Азия	0,0001	С. Т. Бадалов (1961)
»		Не обн.	То же
»	Медно-молибденовое, Каджаран, Армения	Не обн.	В. Н. Горохова (1960, 1961)
»	То же	» »	То же
»	» »	» »	» »
»	» »	» »	А. С. Фарамазян (1961); вторая и третья пробы содержат соответственно 0,11 и 0,04% Mo
»	» »	0,0001	
»	» »	0,00005	
»	» »	Не обн.	
»	Медно-молибденовое, Айгедзор, Армения	» »	В. Н. Горохова (1961)
»	То же	» »	То же
»	Молибденово-медное, Бощекуль, Казахстан	» »	З. А. Козловская, Н. М. Митряева (1961)
Арсенопирит	Молибденовое, Бугдая, Забайкалье	» »	Данные А. К. Сахнова, И. С. Васильева
Пирит	То же	0,0002	То же
»	» »	Не обн.	» »
»	» »	» »	» »
»	Молибденовое, Шахтама, Забайкалье	0,000035	Данные Д. Е. Морачевского
»	Медно-молибденовое, Каджаран, Армения	0,00004	В. Н. Горохова (1960)
»	То же	0,0003	То же
»	» »	Не обн.	» »
»	» »	» »	А. С. Фарамазян (1961)
»	» »	» »	То же
»	» »	0,00005	» »
»	» »	0,00005	» »
»	Молибденовое, Мисхана, Армения	0,0020	Данные И. Г. Магакьяна
»	Медно-молибденовое, Айгедзор, Армения	0,0001	В. Н. Горохова (1961)
»	То же	Не обн.	То же
»	Молибденово-медное, Джиндара, Армения	Сл.	Данные А. Г. Тер-Абрамяна и Е. А. Исаханяна
»	То же, Кальмакыр, Средняя Азия	0,00008	С. Т. Бадалов (1961)
»	Молибденово-медное, Бощекуль, Центральный Казахстан	Не обн.	З. А. Козловская, Н. М. Митряева (1961)
Галенит	Медно-молибденовое, Каджаран, Армения	Не обн.	А. С. Фарамазян (1961)
»	Молибденовое, Бугдая, Забайкалье	» »	Данные А. К. Сахнова, И. С. Васильева
»	Полиметаллическое, Ат-Киз, Армения	» »	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
»	Касситерито-сульфидное, Алысхая, Якутия	» »	То же
Сфалерит	Молибденовое, Бугдая, Забайкалье	» »	Данные А. К. Сахнова и И. С. Васильева
»	Медно-молибденовое, Каджаран, Армения	» »	А. С. Фарамазян (1961)
»	То же, Айгедзор, Армения	» »	Данные В. Н. Гороховой, ИМГРЭ
»	Молибденово-медное, Бощекуль, Центральный Казахстан	» »	З. А. Козловская, Н. М. Митряева (1961)

и пирите — до $2 \cdot 10^{-3}$%, в других сульфидных минералах молибденовых месторождений содержание рения обычно ниже чувствительности ($>1 \cdot 10^{-5}$) метода определения (табл. 369).

Рений в экзогенном процессе

Поведение рения при выветривании и осадконакоплении изучено слабо. Можно предположить, что в зоне окисления рений, заключенный в молибдените, окисляясь до устойчивого семивалентного состояния, находится в виде Re_2O_7 или, что более вероятно, в виде рениевой кислоты, так как Re_2O_7 очень гигроскопичен и на воздухе, поглощая влагу, распадается. Все соли рениевой кислоты, за исключением перренатов таллия, калия, цезия и рубидия, чрезвычайно растворимы. А для образования малорастворимых перренатов требуется достаточно высокая концентрация указанных катионов. Поэтому в зоне окисления месторождений, расположенных в условиях влажного климата, происходят почти полный вынос и рассеивание рения.

С целью выяснения поведения рения при окислении молебденита интересные опыты были проведены Д. Е. Морачевским и А. А. Нечаевой (1960). Для выявления процента окисленного молибдена в молибденитах этими авторами навески чисто отобранного молибденита погружались на сутки в 10%-ный раствор соляной кислоты или в воду. Далее осадок отфильтровывался, и в фильтрате определялось содержа-

Таблица 370

Соотношение окисленных молибдена и рения в молибденитах некоторых месторождений Восточного Забайкалья

(по Д. Е. Морачевскому и А. А. Нечаевой)

Содержание Mo в 10%-ном растворе HCl, *г/т*	Содержание Re в 10%-ном растворе HCl, *г/т*	Содержание Re в MoS_2, *г/т*	Процент растворенного Mo	Процент растворенного Re	Отношение окисленного Re к окисленному Mo
363	0,14	120	0,06	0,1	2:1
440	0,25	110	0,08	0,2	2:1
570	0,3	80	0,1	0,4	4,1
600	0,6	95	0,1	0,64	6:1
600	0,2	60	0,1	0,3	3:1
614	0,12	50	0,1	0,2	2:1
690	0,6	120	0,12	0,5	4:1
710	0,3	100	0,12	0,3	3:1
900	0,2	70	0,15	0,25	2:1
1000	0,14	50	0,18	0,28	3:2
1200	0,4	110	0,20	0,3	3:2
1200	0,3	100	0,20	0,3	3:2
1200	0,4	140	0,20	0,3	3:2
1300	0,3	130	0,22	0,23	1:1
2500	0,5	120	0,43	0,4	1:1
2500	0,3	40	0,43	0,7	1:1
3000	0,4	60	0,5	0,6	1:1
5500	0,8	92	0,95	0,8	1:1

ние молибдена и рения. Дисульфид молибдена, а также дисульфид рения ни в воде, ни в слабом солянокислом растворе не растворяются, поэтому обнаруженные в водных и солянокислых вытяжках молибден

и рений, по всей вероятности, находились в молибдените в окисленной форме, легко переходящей в раствор (табл. 370).

Как видно из приведенных данных, процент переходящего в раствор рения больше, чем процент растворенного молибдена. При этом в молибденитах, содержащих сравнительно небольшие количества окисленного молибдена (0,06—0,1%), отношение окисленного рения к окисленному молибдену изменяется от 2 до 6, при большем содержании окисленного молибдена это отношение равно 1,5, а при содержании окисленного молибдена свыше 0,25% отношение становится равным единице.

Таким образом, при окислении молибденитов растворение и вынос рения происходят быстрее, чем молибдена, и чем больше степень окисления молибденитов, тем больше они обедняются рением.

Имеющийся аналитический материал по содержанию рения в минералах зоны окисления также может служить подтверждением высказанного предположения о выносе и рассеивании рения в зоне окисления. Содержание рения в повеллите Каджаранского медно-молибденового месторождения, определенное в лаборатории аналитической химии ИМГРЭ, равно 0,0005%, в то время как в молибдените этого же образца содержание рения составляет 0,028%, т. е. в 56 раз больше (Горохова, 1960). В каолините и железных охрах этого же месторождения, содержащих до нескольких процентов молибдена, обнаружены лишь следы рения. В Сорском месторождении Красноярского края, где содержание рения в молибденитах на один порядок ниже, чем в Каджаране, согласно данным А. С. Лифиренко, рений в минералах зоны окисления не обнаружен.

В повеллите и железных охрах зоны окисления медно-порфирового месторождения Кальмакыр, расположенного в засушливом районе Средней Азии, по данным С. Т. Бадалова (1961), содержание рения уже заметно выше, чем на Каджаране. Содержание рения в повеллите равно в среднем 0,015, в железных охрах — 0,0003—0,0004%, т. е. в условиях жаркого и сухого климата в зоне окисления возможно некоторое сохранение рения. Однако и здесь, по-видимому, может происходить его частичное рассеивание в связи с сильной летучестью окисла Re_2O_7. При температуре 30° С этот окисел плавится и быстро улетучивается.

В табл. 371 приведены имеющиеся к настоящему времени сведения о содержании рения в минералах зоны окисления различных месторождений СССР и других стран.

В последние годы все чаще появляются сведения о значительных концентрациях рения не только в гипогенных молибденовых месторождениях, но и в других типах месторождений, главным образом осадочного генезиса.

Проведенные в 1956—1958 гг. Т. А. Сатпаевой, С. К. Калининым и Э. Е. Файном (1959) исследования вещественного состава руд Джезказганского месторождения медистых песчаников показали наличие в этих рудах высоких содержаний рения от 0,0005 до 0,01%. Этими авторами было установлено, что рений на Джезказгане не связан с одним каким-либо минералом, так как значительные его концентрации отмечаются во всех типах сульфидных руд (в халькопиритовых, борнитовых, халькозиновых и др.). Химические анализы проб руды Джезказганского месторождения, произведенные в 1960 г. в лаборатории аналитической химии ИМГРЭ (химики-аналитики С. Н. Федорчук и З. М. Пискова), подтвердили данные этих исследователей, показав содержание рения в различных типах руд от 0,0002 до 0,0085%.

Таблица 371

Содержание рения в минералах зоны окисления

Минерал	Тип месторождения	Re, %	Исследователь
Повеллит	Молибденовое, Умбетты, Средняя Азия	0,017	С. Т. Бадалов (1961)
»	То же	0,012	То же
»	Медно-молибденовое, Каджаран, Армения	0,0005	В. Н. Горохова (1960)
»	Молибденовое, Восточный Коунрад	Не обн.	Ф. В. Чухров (1960)
Ферримолибдит	Молибденово-вольфрамовое, Первомайское, Забайкалье	0,00007	Данные Д. Е. Морачевского
»	Молибденовое, Сорское, Красноярский край	Не обн.	Данные А. С. Лифиренко
»	То же	» »	То же
»	» »	» »	» »
Железные охры	Молибденово-медное, Кальмакыр, Средняя Азия	0,0004	С. Т. Бадалов (1961)
» »	То же	0,0003	То же
» »	Медно-молибденовое, Каджаран, Армения	$2 \cdot 10^{-5}$	В. Н. Горохова (1960)
Каолинит (?)	То же	$2 \cdot 10^{-5}$	То же
»	Молибденовое, Сорское, Красноярский край	Не обн.	Данные А. С. Лифиренко
»	То же	» »	То же
»	» »	» »	» »
Лимонит	Медно-молибденовое, Каджаран, Армения	» »	А. С. Фарамазян (1961)
Ярозит	То же	» »	То же
Малахит	» »	» »	В. Н. Горохова (1960)
Псиломелан	Молибденово-медное, Кальмакыр, Средняя Азия	0,0002	С. Т. Бадалов (1961)
Вульфенит	Свинцово-цинковое, Кургашин-Кан, Средняя Азия	0,0011	То же
»	Блайберг	0,00018	I. u. W. Noddack (1931)
		0,00011	То же
»	Портенкиркен	0,00033	» »
»	Германия	0,00022	» »
»	Аризона	0,00003	» »
		0,00005	» »
»	Мексика	0,00005	» »

Следует отметить, что молибден в этих рудах присутствует приблизительно в таких же количествах, что и рений, поэтому рений нельзя здесь рассматривать как примесь к молибдениту.

Т. А. Сатпаевой, С. К. Калининым и Э. Е. Файном было высказано предположение, что рений так же, как и молибден, образует здесь самостоятельный сульфид и находится в рудах в тонкодисперсном состоянии. Позже Л. И. Вишневской, С. Ш. Заком и Е. М. Поплавко (1961) при детальном минераграфическом изучении пятнистых свинцово-медных руд Джезказгана, отличающихся повышенным содержанием рения, в сульфидных скоплениях и реже в рассеянной сульфидной вкрапленности, в тесном срастании с борнитом, халькозином и галенитом, были обнаружены мельчайшие выделения слабо анизотропного неизвестного

Таблица 372

Содержание рения в некоторых образцах руд Удоканского месторождения

Тип руды	Re, %	Химик-аналитик
Массивная борнит-халькозиновая . .	0,0002	А. В. Лебедкова, А. Т. Черепкова
То же	0,0001	И. А. Элиазян, Н. С. Налбандян
Халькопирит-борнитовая массивная	0,0001	То же
Халькопиритовая	0,00007	» »
Бедная халькозиновая	Не обн.	» »
Вкрапленная борнитовая	» »	» »

минерала с отражательной способностью, несколько более высокой, чем у борнита.

Избирательным растворением сульфидов, находящихся в ассоциации с неизвестным минералом, растворителями, не действующими на последний, и локальным спектральным анализом на полированном шлифе в участках, обогащенных этим минералом, была выявлена повышенная концентрация в нем рения, на основании чего авторами было высказано мнение, что данный минерал является самостоятельным рениевым минералом.

Электродиализ мономинеральных сульфидных фракций из Джезказганского месторождения, содержащих рений, произведенный в Институте минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (Разенкова, Поплавко, 1963), также показал, что значительная часть рения в сульфидных минералах (за вычетом воднорастворимой формы) находится не в виде изоморфной примеси, а, по-видимому, образует самостоятельный минерал, рассеянный в тонкодисперсном состоянии в минералах и рудах месторождения.

Концентрация рения отмечается не только в рудах Джезказганского месторождения, но и в других месторождениях медистых песчаников.

Согласно И. А. Польшанской, в медном концентрате (с содержанием меди 24,6%), полученном из объединенной пробы бедной халькозиновой руды Коп-Казганского месторождения медистых песчаников (Атбасарская группа месторождений Центрального Казахстана), отмечено до 0,002% Re. Незначительное количество рения сохраняется и в полностью окисленных рудах этого месторождения. В некоторых пробах медной зелени, собранных автором из зоны окисления месторождения, определено содержание рения в количестве 0,0003—0,0004% (Химическая лаборатория треста № 1).

Некоторая концентрация рения отмечается также в рудах Удоканского месторождения медистых песчаников (Восточная Сибирь). Однако, согласно предварительным данным, в сульфидных рудах этого месторождения содержание рения весьма невысокое, не выше 0,0002% (табл. 372).

Такое сравнительно низкое содержание рения в рудах Удоканского месторождения, по всей вероятности, обусловлено явлениями регионального и контактного метаморфизма, а также процессами окисления, протекавшими в древнечетвертичное время, в доледниковый период, сопровождавшимися интенсивным выносом рения.

Петерсон, Гамельтон и Майерс (Petersen a. oth., 1959) сообщают о накоплении рения в урановом месторождении Сан-Валей в Северной Аризоне. Это месторождение расположено в U-образной излучине палеозойского канала потока. Урановое оруденение приурочено большей частью к линзообразным образованиям в средней пачке осадков потока, к так называемым «рудным коконам». Рудные минералы представлены уранинитом, пиритом, сфалеритом, гематитом и галенитом (редко). Хотя анализы некоторых образцов руды показали содержание молибдена до 10%, молибденит в рудах не обнаружен. На основании изобилия вторичного молибденового минерала ильземанита (который легко образуется по иордизиту) предполагается, что в рудах имелось некоторое количество иордизита.

При спектральном анализе образцов урановой руды в одиннадцати из двадцати девяти был обнаружен рений в количестве 0,005—0,1%. Рений, как правило, ассоциирует с ураном и молибденом. При этом отмечено, что зависимость между рением и молибденом наблюдается лишь в тех образцах, где содержание молибдена относительно высокое. Однако в некоторых образцах, содержащих такие же или еще более высокие количества молибдена, рений не обнаружен. Более четкая зависимость отмечена между содержанием рения и урана. Но имеется также несколько образцов с высоким содержанием урана, но без рения.

С целью отделения рения и ренийсодержащего минерала авторами было произведено несколько механических сепараций. В результате в высокотемпературной воднорастворимой фракции двух образцов концентрация рения достигала 1,5%, и фильтрат одного из этих образцов содержал до 72% всего рения, обнаруженного в необработанном образце.

Химическими реакциями, концентрирующими рений в осадке в виде перрената калия, авторами статьи было установлено присутствие рения в рудах месторождения в форме окисла Re_2O_7. Ими было высказано предположение, что рений на месторождении первоначально содержался в иордизите, далее в процессе окисления руд переотложился в форме окисла рения Re_2O_7 и ассоциирует с воднорастворимым молибденовым минералом ильземанитом.

В 1960 г. Майерсом, Гамильтоном и Вильмартом (Myers a. oth., 1960) опубликовано сообщение о наличии рения в некоторых образцах черных песчаников и в рудных прожилках уранового-молибденового месторождения Рандж (Runge) в Южной Дакоте в количестве 0,007%. В высушенном фильтрате водных вытяжек из этих образцов содержание рения достигает 0,7%. В фильтратах водных вытяжек большинства образцов, в которых спектральным анализом рений не был обнаружен, также отмечено содержание его в количестве 0,003—0,15%. На этом месторождении так же, как и на месторождении Сан-Валей, повышенные концентрации рения отмечены большей частью в образцах руд с относительно высоким содержанием молибдена (0,3—0,7%).

Накопление рения, как и других тяжелых металлов, отмечается также в битуминозных осадках. Примером могут служить крупнейшие мансфельдские месторождения медистых сланцев, расположенные в районе Эйслебена, ГДР. Содержание рения в отдельных пластах мансфельдских сланцев, по данным Книтцшке (Knitzschke, 1961), колеблется от 0,0023 до 0,0235% и в среднем составляет 0,0060—0,0090%. По данным Гольдшмидта (Goldschmidt, 1954), в молибдените мансфельдского сланца содержится 0,01% Re.

Детальное изучение минерального состава оруденелых медистых сланцев Мансфельда, проведенное Шуллером (Schüller, 1959), позво-

лило ему придти к выводу, что накопление рения в сланцах связано с поступлением поздних гидротермальных растворов, накладывающихся на уже образованные собственно медистые сланцы. Рений тесно парагенетически связан с ураном и молибденом. По предположению Шуллера, рений выделяется в виде собственного сульфида ReS_2 совместно с молибденитом и образует с последним шаровидные агрегаты, обрастающие почки колломорфной урановой смолки. Этот сульфид слагает внутреннюю часть шаровидных образований молибденита и отличается от последнего большей твердостью, слабой анизотропией и желтым оттенком.

К сожалению, в связи с трудностью выделения чистого минерала для рентгеноструктурных и спектроскопических исследований никаких количественных констант минерала не приводится.

Некоторое накопление рения отмечается также в ванадиеносных углисто-кремнистых сланцах Прибалтики.

Некоторые количества рения накапливаются и в собственно угольных месторождениях. К сожалению, сведения по этому вопросу в настоящее время очень ограничены. В. В. Кузнецовой и А. А. Сауковым (1961), проводившими исследования по выявлению возможных форм нахождения рения в углях, установлено, что этот металл находится в бурых углях в виде металлоорганических соединений и в виде примеси в микровключениях сульфида (иордизита).

На основании близких химических свойств марганца и рения можно было бы ожидать совместного накопления рения с минералами марганца в осадочных марганцовых месторождениях. Однако И. и В. Ноддаками (1935) рений в марганцовых минералах не был обнаружен.

Хард и Хискей (Hurd, Hiskey, 1938) проанализировали 80 образцов пиролюзита из следующих месторождений: Арканзаса — 13, Алабамы — 4, Аризоны — 2, Калифорнии — 1, Колорадо — 6, Идаго — 4, Виргинии — 2, Монтаны — 15, Северной Дакоты — 1, Тенесси — 1, Вайоминга — 1, Африки — 4, Бразилии — 4, Болгарии — 1, Доминиканской республики — 1, Египта — 2, Мексики — 5, Новой Скоты — 1, Сиама — 1, Советского Союза — 4 и четырех неизвестных месторождений. Лишь в восьми образцах был обнаружен рений — в четырех мексиканских ($0{,}1 \cdot 10^{-6}$%) и в четырех из Монтаны (в трех образцах $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ и в одном образце $0{,}2 \cdot 10^{-6}$).

В собранных В. Н. Гороховой образцах богатой браунит-псиломелановой руды осадочно-метаморфогенного месторождения Джезды в Центральном Казахстане, проанализированных в химической лаборатории ИГН АН АрмССР (химики-аналитики И. А. Элиазян, Н. С. Налбандян), рений также или не обнаружен, или присутствует в весьма незначительных количествах (0,0001—0,00007%).

Практически полное отсутствие рения в марганцевых минералах, повидимому, объясняется тем, что в гипогенных условиях марганец устойчив в двух- и трехвалентном состоянии, а рений в этих условиях находится преимущественно в четырехвалентной форме. Радиус двухвалентного марганца почти на 30% больше радиуса иона четырехвалентного рения (Mn^{4+} равен 0,52 Å), значения электроотрицательности марганца и рения также расходятся (электроотрицательность, по Горди и Томсу, 1956: Re^{5+} 1,8, Mn^{4+} 2,1).

Четырехвалентный марганец устойчив только в гипергенной обстановке, где рений присутствует в семивалентной форме, в виде чрезвычайно растворимого окисла Re_2O_7 или иона рениевой кислоты. Некоторые количества рения в пиролюзите, возможно, обусловлены сорбцией.

* *
*

Фактический материал, накопленный к настоящему времени по вопросам геохимии рения, позволяет прийти к следующим основным выводам:

1. Рений является одним из наиболее редких рассеянных элементов земной коры. К настоящему времени известен лишь один рениевый минерал — джезказганит.

2. Кларк рения изучен очень слабо. Согласно И. и В. Ноддакам, содержание рения в породах составляет $1 \cdot 10^{-7}\%$, по С. М. Баситовой, — $5—6 \cdot 10^{-7}\%$, по более поздним данным Морриса и Фифелда, содержание рения в породах примерно на порядок ниже.

3. Для рения характерно ярко выраженное геохимическое сходство с молибденом, в результате чего на всем протяжении пневматолитово-гидротермального и гидротермального этапов рений является постоянным спутником молибдена, образуя существенные концентрации лишь в молибденитах месторождений различных генетических типов. При этом наиболее высокие концентрации рения характерны для молибденитов медно-молибденовых и молибденово-медных месторождений (медно-молибденовый и медный типы месторождений формации молибденоносных вторичных кварцитов).

4. В магматическом процессе намечается тенденция к накоплению рения в поздних производных основных и ультраосновных пород — в магматических месторождениях платины, меди и никеля. В пегматитовом процессе отмечается некоторое накопление рения в минералах, характерных для поздних стадий,— в альвите, гадолините, тортвейтите, колумбите, танталите и др.

5. Заметные концентрации рения отмечаются в месторождениях осадочного генезиса: медистых песчаниках, медистых и углистых сланцах, собственно угольных месторождениях и осадочных ураново-молибденовых месторождениях. Для большинства указанных месторождений характерна тесная парагенетическая ассоциация рения с молибденом, а также с другими тяжелыми металлами.

6. В зоне окисления месторождений происходят вынос и рассеяние рения.

ЛИТЕРАТУРА

ОБЩАЯ[1] *И СПРАВОЧНАЯ*

Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия берилла.— Геохимия, 1962, № 5, стр. 420—433.

Белов Н. В. Об изоморфных замещениях в группе апатита.— Докл. АН СССР, 1939, **22**, № 2, стр. 90—93.

Белов Н. В.$_1$ Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магмы.— В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 95—100.

Белов Н. В.$_2$ Развернутые формулы берилла — Геохимия, 1959, № 8, стр. 734—736.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.— Минер. сб. Львовск. геол. об-ва при ун-те (1950—1961): I, 1950, № 4, стр. 21—34; III, 1952, № 6, стр. 21—34; V, 1954, № 8, стр. 13—40; X, 1959, № 13, стр. 23—52; XI, 1960, № 14, стр. 3—33; XII, 1961, № 15, стр. 5—43.

Белов Н. В., Беляев Л. М. Кристаллическая структура рамзаита $Na_2Ti_2Si_2O_9$.— Докл. АН СССР, 1949, **69**, № 6, стр. 805—808.

Белов Н. В., Бокий Г. Б. Современное состояние кристаллохимии и ее ближайшие задачи.— В кн.: Первое совещание по кристаллографии. Рефераты докладов. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 7—38.

Белов Н. В., Органова Н. И. Кристаллохимия и минералогия группы ломоносовита в свете кристаллической структуры ломоносовита.— Геохимия, 1962, № 1, стр. 6—12.

Белов Н. В., Тархова Т. Н. Кристаллическая структура миларита.— Докл. АН СССР, 1949, **69**, № 3, стр. 365—368.

Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолиздат, 1950. 957 стр.

Бетехтин А. Г., Генкин А. Д., Филимонова А. А., Шадлун Т. Н. Текстуры и структуры руд. М., Госгеолтехиздат, 1958. 435 стр.

Беус А. А. О зональности гранитных пегматитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1951, № 6, стр. 87—102.

Беус А. А.$_1$ Бериллий. Оценка месторождений при поисках и разведках. М., Госгеолтехиздат, 1956. 148 стр.

Беус А. А.$_2$ Геохимия бериллия.— Геохимия, 1956, № 5, стр. 75—92.

Беус А. А. Основные черты геохимии бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. Автореф. докторск. дисс. Изд. 2. М., 1959. 40 стр.

Беус А. А.$_1$ Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1960, 330 стр.

Беус А. А.$_2$ Геохимия грейзеновых месторождений и закономерности распределения в них редких элементов.— В кн.: Геохимические циклы. М., Госгеолтехиздат, 1960, стр. 52—64.

Блох М. А. Хронология важнейших событий в химии и смежных дисциплинах и библиография по истории химии. Л.— М., Госхимиздат, 1940. 753 стр.

Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. М., Изд-во МГУ, 1954, 491 стр.

Бокий Г. Б. Кристаллохимия. Изд. 2. М., Изд. МГУ, 1960, 357 стр.

Вернадский В. И. К вопросу о распространении скандия.— Изв. АН, серия 6, 1908, **2**, № 17, стр. 1273—1274.

Вернадский В. И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре.— Изв. Росс. АН, серия 6. I. К истории рубидия, цезия и таллия. II. О распространении таллия в земной коре, 1909, **3**, № 12, стр. 821—832. III. (Совместно с Ревуцкой Е. Д., Твалчрелидзе А. А.). Наблюдения 1909—1910 года, 1910, **5**, № 14, стр. 1129—1149. IV. О распространении индия, 1911, **5**, № 3, стр. 187—193. VI. История рубидия в земной коре, 1914, **8**, № 13, стр. 951—966.

[1] В целях сокращения объема работы литература, относящаяся к общим вопросам геохимии, вынесена из отдельных очерков в общий список.

Вернадский В. И. Об элементах редких земель в массивных горных породах.— Докл. АН СССР, серия А, 1929, № 2, стр. 35—38.
Вернадский В. И. Очерки геохимии. Изд. 4. М.—Л.—Грозный — Новосибирск, ОНТИ, Гос. науч.-техн. горно-геол.-нефт. изд., 1934, 380 стр.
Виноградов А. П. Биогеохимические провинции.— В кн.: Труды Юбилейной сессии, посвященной столетию со дня рождения В. В. Докучаева. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 59—84.
Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1950. 279 стр.
Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1, стр. 6—52.
Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд. 2, дополн. М., Изд-во АН СССР, 1957, 238 стр.
Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры. Сообщение I.— Геохимия, 1961, № I, стр. 3—29.
Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7, стр. 555—571.
Власов К. А. Эманационный процесс и кристаллизационная дифференциация как ведущие факторы образования ряда месторождений редких элементов.— В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 83—93.
Власов К. А. Основные генетические типы редкометальных месторождений и факторы их образования.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 12, стр. 13—32.
Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. М., Изд-во АН СССР, 1959. 623 стр.
Власов К. А., Кутукова Е. И. Изумрудные копи. М., Изд-во АН СССР, 1960. 251 стр.
Гевеши Г., Александер Е., Вюрстлин К. О количественном соотношении ниобия и тантала в титановых минералах.— В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 2. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1935, стр. 141—146.
Гевеши Г., Янцен Ф. Т. Содержание гафния в циркониевых минералах. I—II.— В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 2. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1935, стр. 130—140.
Геохимия редких элементов. Сборник статей. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1959. 534 стр.
Герасимовский В. И. Геохимия редких элементов Ловозерского щелочного массива.— В кн.: Геохимические циклы. М., Госгеолтехиздат, 1960, стр. 16—25.
Герасимовский В. И., Кахана М. М., Родионова Л. М., Венкина В. А. К геохимии ниобия и тантала в Ловозерском щелочном массиве.— Геохимия, 1959, № 7, стр. 646—655.
Гинзбург А. И.$_1$ Генетические типы месторождений редких элементов.— Разведка и охрана недр, 1957, № 6, стр. 1—12.
Гинзбург А. И.$_2$ Некоторые особенности геохимии лития.— Труды Минер. музея АН СССР, 1957, вып. 8, стр. 29—41.
Гинзбург А. И. Типы редкометальных месторождений, генетически связанных с различными интрузивными комплексами.— В кн.: Вопросы магматизма и металлогении СССР. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1958, стр. 211—219.
Гинзбург А. И. Новые данные по минералогии месторождений редких элементов.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 9. М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 3—28.
Гольдшмидт В. М. Проблемы и методы геохимии.— В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 1. Л., Госхимтехиздат, 1933, стр. 210—220.
Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1937. 64 стр.
Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.— Л., ГОНТИ, 1938. 244 стр.
Дегенхардт Х. О геохимическом распределении циркония в литосфере.— В кн.: Геохимия редких элементов. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1959, стр. 157—208.
Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. I—II. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1950—1954.
Капустинский А. Ф. Новая физико-химическая константа — кристаллохимическая электроотрицательность.— Докл. АН СССР, 1949, **67**, № 4, стр. 663—666.
Коржинский Д. С. Очерки метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 332—452.
Коржинский Д. С. Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах.— Геохимия, 1956, № 7, стр. 3—10.
Коржинский Д. С. Режим кислотности послемагматических растворов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 12, стр. 3—12.
Краускопф К. Осадочные месторождения редких металлов.— В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1959, стр. 388—440.

Кэй Д., Лэби Т. Справочник физика-экспериментатора. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1949, 299 стр.
Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., Изд. ЛГУ, 1957. 342 стр.
Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Несколько мыслей о дифференциации и природе магмы.— Изв. Петрогр. политехн. ин-та, 1915, **23**, вып. 2, стр. 459—475.
Менделеев Д. И. Основы химии. Т. 2. Изд. 13. М.— Л., Госхимиздат, 1947. 708 стр.
Некрасов Б. В. Курс общей химии. Изд. 13. М., Госхимиздат, 1960, 973 стр.
Ноддак И., Ноддак В. Частота химических элементов.— В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 2. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1935, стр. 5—22.
Паулинг Л. Природа химической связи. М.— Л., Госхимиздат, 1947. 440 стр.
Поваренных А. С. О некоторых основных вопросах кристаллохимии и их понимании в минералогии.— Записки ВМО, 1955, ч. 84, вып. 4, стр. 469—492.
Разумовский Н. К. О значении логарифмически-нормального закона распределения частот в петрологии и геохимии.— Докл. АН СССР, 1941, **33**, № 1, стр. 48—49.
Ранкама К. Изотопы в геологии. М., Изд-во иностр лит-ры, 1956. 464 стр.
Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Сб. статей. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952. 394 стр.
Сиборг Г., Перлман И., Холлендер Дж. Таблица изотопов.— Дюмонд Дж., Коэн Э. Атомные постоянные. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1956. 371 стр.
Соловьев С. П. Распределение магматических горных пород в СССР и некоторые вопросы петрологии. М., Госгеолиздат, 1952. 216 стр.
Солодов Н. А. Внутреннее строение и геохимия редкометальных гранитных пегматитов. Изд-во АН СССР, 1962.
Сонгина О. А. Редкие металлы. Изд. 2. М., Металлургиздат, 1955. 384 стр.
Спицын В. И., Шостак В. И. Исследование термической устойчивости и летучести нормальных сульфатов щелочных элементов.— Ж. общей химии, 1949, **19**, вып. 10, стр. 1801—1808.
Спицын В. И., Шостак В. И., Мееров М. А. Исследование летучести хлоридов щелочных элементов при высокой температуре.— Ж. общей химии, 1952, **22**, вып. 5, стр. 758—765.
Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. М., Изд-во АН СССР, 1961. 231 стр.
Турекьян К. К., Калп Дж. Геохимия стронция.— В кн.: Геохимия редких элементов. М., Изд. иностр. лит-ры, 1959, стр. 69—156.
Уклонский А. С. Изобары, изотопы устойчивых изотопов и их параэлементы.— Докл. АН УзбССР, 1959, № 11, стр. 16—19.
Федоров Е. С. Об изучении химизма минералов и горных пород.— Записки минер. об-ва, 1899, ч. 37. стр. 269—310.
Ферсман А. Е. Драгоценные и цветные камни России. Т. 1—2. Изд-во Акад. наук. Т. 1. Пг., 1920. 420 стр.; т. 2. Л., 1925. 386 стр.
Ферсман А. Е. Самоцветы России. Т. 1. Пг., Изд-во Акад. наук, 1921. 214 стр.
Ферсман А. Е. Пегматиты, их научное и практическое значение. Т. 1. Гранитные пегматиты. (Изд. 1). Л., Изд-во АН СССР, 1931. 646 стр.
Ферсман А. Е. Геохимия. Т. 1—4. Л., Госхимтехиздат, 1933—1939.
Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1939. 446 стр.
Ферсман А. Е. Пегматиты. Т. 1. Гранитные пегматиты. Изд. 3, исправл. и дополн. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1940. 712 стр.
Ферсман А. Е. Региональная геохимия.— В кн. Избранные труды. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 9—242.
Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955, 672 стр.
Шоу Д. М.$_1$ Геохимия индия.— В кн.: Геохимия редких элементов. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1950, стр. 265—304.
Шоу Д. М.$_2$ Геохимия таллия.— В кн.: Геохимия редких элементов. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1959, стр. 335—409.
Щербина В. В. Геохимия. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1939, 336 стр.
Щербина В. В. Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных и восстановительных процессов.— Докл. АН СССР, 1949, **67**, № 3, стр. 507—510.
Щербина В. В. Химия процессов минералообразования в осадочных породах.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 3 и 4. Львов, Изд. Львовск. ун-та, 1956, стр. 27—38.
Щербина В. В. Факторы, определяющие геохимическое распределение скандия.— Геохимия, 1959, № 8, стр. 711—715.
Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1959. 206 стр.
Ahrens L. H. The lognormal distribution of the elements. (A fundamental law of geochemistry and its subsidiary).— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, **5**, № 2, p. 49—73.

Ahrens L. H. Lognormal-type distributions. III. Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 4, p. 205—212.
Berg G. Das natürliche Zusammenvorkommen der Elemente in seinen Beziehungen zum periodischen System.— Z. angew. Chem., 1924, **37**, № 24, S. 352—355.
Berg G. Das Vorkommen der chemischen Elemente auf der Erde. Leipzig, 1932. 204 s.
Brögger W. C. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der südnorwegischen Augit und Nephelinsyenite. — Z. Kristallogr., 1820, **16**, S. 1—663.
Clarke F. W. Data of geochemistry. 5th ed.— Bull. Geol. Surv. America, 1924, № 770, p. 1—841.
Clarke F. W., Washington H. S. The composition of the Earth's crust.— Geol. Surv. Profess. Paper, 1924, № 127, p. 1—117.
Degenhardt H. Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithospäre. — Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 4, p. 279—309.
Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Bd. 1—4. Dresden—Leipzig, 1912—1931.
Fleischer M. Recent estimates of the abundances of the elements in the Earth's crust.— Circ. Geol. Surv. America, 1953, № 285, p. 1—7.
Fleischer M. Estimates of the abundances of some chemical elements and their reliability. — Special Paper. Geol. Soc. America, 1955, № 62, p. 145—154.
Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten. — Srk. Norske vid.-akad. Oslo. — Mat.-naturv. Kl., 1937, № 4, S. 1—148.
Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954, 730 p.
Goldschmidt V. M., Peters C. Zur Geochemie des Berylliums. — Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl., Fachgr. IV, 1932, 1, № 25, S. 360—376.
Graf D. L. Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks. Pt. 3. Minor elements distrubution. — Circ. Geol. Surv. Illinois State, 1960, № 301, p. 1—71.
Green J. Geochemical table of the elements for 1953. — Bull. Geol. Soc. America, 1953, **64**, № 9, p. 1001—1012.
Green J. Geochemical table of the elements for 1959. — Bull. Geol. Soc. America, 1959, **70**, № 9, p. 1127—1183.
Grossweiner L. I., Seifert R. L. The reaction of beryllium oxide with water vapor. — J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, № 11, p. 2701—2704.
Handbook of chemistry and physics. Pt. 1, 2. 37th ed. Cleveland, 1955—1956. 3156 p.
Hintze C. Handbuch der Mineralogie. Bd. I. Leipzig, Abt. 3, Hf. 1—1930. 2675—3655 S. Abt. 4, Hf. 2—1933. 721—1454 S.
Krishnan M. S. Mineral resources and their problems.— In: «Proceedings of the 43rd Indian Science Congress». Pt. II. Agra, 1956. 1—24 p.
Mason B. Principles of geochemistry. N. Y.— London, 1st ed., 1952. 276 p., 2nd ed., 1958. 310 p.
Noddack I., Noddack W. Die Häufigkeit der chemischen Elemente.— Naturwissenschaften, 1930, **18**, H. 35, S. 757—764.
Noddack I., Noddack W. Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente. — Svenskkem. tidsskr., 1934, **46**, S. 173—200.
Rankama K., Sahama Th. G. Geochemistry. Chicago, 1950, p. 912.
Turekian K. K., Kulp J. The geochemistry of strontium. — Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 5/6, p. 245—296.
Turekian K. K., Wedepohl K. H. Distribution of the elements in some major units of Earth's crust. — Bull. Geol. Soc. America, 1961, **72**, № 2, p. 175—192.
Vogt J. H. L.$_1$ Der Marmor in Bezug auf seine Geologie, Structur und seine mechanischen Eigenschaften. — Z. prakt. Geol., 1898, H. 1, S. 4—16.
Vogt J. H. L.$_2$ Über die relative Verbreitung der Elemente besonders der Schwermetalle und über die Concentration des ursprünglich fein verteilten Metallgehaltes zu Erzlagerstätten.— Z. prakt. Geol., 1898, H. 1, S. 314—327.

ЛИТИЙ, РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ

Аренс Л. Х., Либенберг У. Р. Геохимическое исследование редких элементов южноафриканских минералов и пород. Литий в слюдах и полевых шпатах.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 43—50.
Бардоши Д. Геология бокситовых месторождений Венгрии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 9, стр. 3—18.
Барсуков В. Л. К геохимии олова.— Геохимия, 1957, № 1, стр. 36—45.
Белов Н. В. По поводу работы А. А. Беуса «О положении щелочных металлов в структуре берилла».— Геохимия, 1959, № 3, стр. 282—283.
Беус А. А.$_1$ О положении щелочных металлов в структуре берилла.— Геохимия, 1959, № 3, стр. 278—281.

Беус А. А.₂ Основные черты геохимии бериллия в гидротермально-пневматолитическом процессе.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 7—18.
Беус А. А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1960. 330 стр.
Беус А. А. К геохимии лития в процессах послемагматического метасоматоза.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 7, стр. 50—60.
Беус А. А., Северов Э. А., Ситнин А. А., Субботин К. Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М., Изд-во АН СССР, 1962. 196 стр.
Беус А. А., Соболев Б. П. О галоидном переносе элементов в эндогенных процессах.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 67—75.
Беус А. А., Фабрикова Е. А. Распределение цезия в гранитах СССР.— Геохимия, 1961, № 10, стр. 875—880.
Боровик-Романова Т. Ф. Рубидий в биосфере.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, 1946, 8, стр. 145—180.
Боровик-Романова Т. Ф., Соседко А. Ф. Содержание редких щелочей в минералах из пегматитовых жил Кольского полуострова по спектральным анализам.— Геохимия, 1957, № 5, стр. 368—379.
Власов К. А. Текстурно-парагенетическая классификация гранитных пегматитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1952, № 2, стр. 30—55.
Власов К. А. Принципы классификации гранитных пегматитов и их текстурно-парагенетические типы.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 1, стр. 8—29.
Герасимовский В. И., Лебедев В. Н. О распространении рубидия и лития в породах Ловозерского массива.— Геохимия, 1959, № 1, стр. 60—63.
Герасимовский В. И., Лебедев В. И. О содержании цезия в породах Ловозерского массива.— Геохимия, 1960, № 6, стр. 545—546.
Гинзбург А. И. К вопросу о химическом составе бериллия.— Труды Минер. музея АН СССР, 1955, вып. 7, стр. 56—69.
Гинзбург А. И., Берхин С. Н. О составе и химической конституции литиевых слюд.— Труды Минер. музея АН СССР, 1953, вып. 5, стр. 90—131.
Гольдшмидт В. М. Проблемы и методы геохимии.—В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 1. Л., Госхимтехиздат, 1933, стр. 210—220.
Гольдшмидт В. М., Берман Г., Гауптман Г., Петерс К. К геохимии щелочных металлов. I—В кн.: Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.— Л., ГОНТИ, 1938, стр. 185—192.
Демин А. М., Хитаров Д. Н. Геохимия калия, рубидия и таллия в приложении к вопросам петрологии.— Геохимия, 1958, № 6, стр. 570—581.
Забродин Н. И., Нечаева А. А., Коробочкина Т. В. Содержание редких щелочных элементов в соляном сырье Советского Союза и перспективы их промышленного освоения.— В кн.: Редкие щелочные элементы. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1960, стр. 97—100.
Заварицкий А. Н. Об амазоните.— Записки ВМО, 1943, ч. 72, вып. 1, стр. 29—38.
Заварицкий А. Н. Граниты и аплиты.— Записки ВМО, 1950, ч. 79, вып. 2, стр. 81—85.
Залашкова Н. Е. Закономерности распределения бериллия, лития и рубидия в гранитах Восточного Забайкалья.— В кн.: Геохимические циклы. М., Госгеолтехиздат, 1960, стр. 110—120.
Злобин Б. И., Лебедев В. И. Геохимические связи Li, Na, K, Rb и Tl в щелочной магме и их некоторое петрогенетическое значение. Геохимия, 1960, № 2, стр. 87—103.
Иванов В. В. Новые данные по геохимии акцессорных элементов в касситеритово-сульфидных рудах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 7, стр. 26—49.
Иванов Д. Н. Распространение лития, рубидия и цезия в продуктах современного выветривания и почвах.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 77—84.
Капустин Н. П. Зависимость окраски амазонита от содержания в нем рубидия.— Изв. АН СССР, серия геол., 1939, № 3, стр. 111—115.
Коган Б. И. Литий.— В кн.: Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов. Вып. 41. Изд. 2. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 1—27.
Коган Б. И. Литий. Области освоенного и возможного применения. М., 1960. 111 стр.
Когарко Л. Н. Распределение щелочных элементов и таллия в гранитоидах Тургоякского массива (Средний Урал).— Геохимия, 1959, № 5, стр. 455—462.
Кузьменко М. В. О роли слюд в процессе концентрации тантала.— Докл. АН СССР, 1961, **140**, № 6, стр. 1411—1414.
Кутукова Е. И. Бериллийсодержащий маргарит со Среднего Урала.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 79—84.
Лебедев В. Л. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., Изд. ЛГУ, 1957. 342 стр.
Лепешков Н. Н. Физико-химическое исследование природных солей Цайдама (КНР).— Ж. неорган. химии, 1959, **4**, вып. 10, стр. 2414—2415.

Лившиц А. К. Литий в США.— Цветные металлы, 1956, № 6, стр. 84—89.
Ляхович В. В.$_1$ Петрографо-минералогические особенности амблигонит- и сподумен-содержащих гранитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 3, стр. 63—82.
Ляхович В. В.$_2$ О содержании лития, рубидия и стронция в жильных породах, связанных с гранитоидами.— Геохимия, 1963.
Матиас В. В., Бондарева А. М. Литиофосфат — новый минерал.— Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 1, стр. 124—126.
Мелентьев Г. Б. Первая находка поллуцита в гранитных пегматитах Саяна.— Докл. АН СССР, 1961, **141**, № 4, стр. 950—953.
Нейман М. Б., Садиленко К. М. Термоядерное оружие. М., Воениздат, 1958. 237 стр.
Никитин В. Д. К теории генезиса пегматитов.— Записки Ленингр. горн. ин-та, 1955, **30**, вып. 2, стр. 44—117.
Новые виды ракетных топлив. Химические топлива.— Экспресс-информация ВИНИТИ. Ракетная техника, 1957, вып. 28, № РТ-83, стр. 1—2, 3—4.
Нокколдс С. Р., Митчелл Р. Л. Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород: исследование связи между основными и рассеянными элементами изверженных пород и их минералов.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 295—366.
Орджоникидзе К. Г. Относительная распространенность изотопов лития в урановых минералах и метеоритах.— Геохимия, 1960, № 1, стр. 37—44.
Пилипенко П. П. К геохимии лития.— Изв. Ассоциации научно-иссл. ин-тов при физ.-мат. фак. I Московск. ун-та, 1928, **1**, вып. 3—4, стр. 304—313.
Пилипенко П. П. О совместном нахождении лития и бора в глауконите.— Ученые записки Саратовск. ун-та, 1934, **12**, вып. 1, стр. 93—95.
Пилипенко П. П., Лизунов Н. В. Спектроскопическое исследование состава глауконитов.— Труды МГРИ, 1940, **20**, стр. 104—112.
Рябчиков Д. И., Соловьева Б. А. К геохимии рубидия и лития в слюдоносных пегматитах Северной Карелии.— Геохимия, 1961, № 4, стр. 316—323.
Сажина Л. И. О распространении рубидия в гранитах СССР.— Геохимия, 1958, № 6, стр. 602—604.
Сахама Т. Г. Рассеянные элементы в породах южной финской Лапландии.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 228—294.
Семенов Е. И. Изоморфизм и эндокриптия редких земель.— Геохимия, 1957, № 7, стр. 626—637.
Семенов Е. И. Литиевые и другие слюды и гидрослюды в щелочных пегматитах Кольского полуострова.— Труды Минер. музея АН СССР, 1959, вып. 9, стр. 107—137.
Семенов Е. И. О содержании лития и рубидия в минералах из щелочных пегматитов Ловозерского массива.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 20—24.
Ситнин А. А., Сажина Л. И. О содержании рубидия в бериллах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 84—86.
Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. М., Металлургиздат, 1952. 764 стр.
Слепнев Ю. С. Особенности распространения лития и рубидия в некоторых гранитоидах Якутии.— Геохимия, 1958, № 2, стр. 115—117.
Слепнев Ю. С. Особенности распространения некоторых редких элементов в метаморфических породах, гранитах и редкометальных пегматитах Саян.— Геохимия, 1959, № 3, стр. 252—258.
Слепнев Ю. С. Соотношения таллия с рубидием, цезием и калием в метаморфических породах, гранитах и редкометальных пегматитах Саян.— Геохимия, 1961, № 4, стр. 359—361.
Слепнев Ю. С. Процессы замещения в редкометальных гранитных пегматитах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 8, стр. 133—146.
Слепнев Ю. С., Мелентьев Г. Б., Филиппова Ю. И. Процессы минералообразования в редкометальных гранитных пегматитах, формирующихся в неспокойной тектонической обстановке.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963.
Смирнов А. И. Новые данные по элементарному составу фосфоритов бассейна Кара-Тау — Докл. АН СССР, 1959, **125**, № 1, стр. 177—180.
Солодов Н. А. О распределении редких элементов в минералах редкометальных гранитных пегматитов.— Геохимия, 1958, № 8, стр. 749—756.
Солодов Н. А. К геохимии редкометальных гранитных пегматитов.— Геохимия, 1959, № 7, стр. 628—637.
Солодов Н. А. Распределение щелочных элементов и бериллия в минералах одного из зональных пегматитов Монгольского Алтая.— Геохимия, 1960, № 8, стр. 726—732.
Солодов Н. А. Главные промышленные типы редкометальных пегматитов.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 5, стр. 43—79.

Ставров О. Д., Знаменский Е. Б. Распределение редких щелочей элементов-минерализаторов (B, F) в гранитоидах Калбинского массива (Восточный Казахстан).— Геохимия, 1961, № 12, стр. 1108—1114.

Терентьева К. Ф. Редкие элементы в бокситах.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 6. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 1—48.

Тихоненкова Р. П., Тихоненков И. П. Закономерности распределения редких элементов в контактовых породах Ловозерского массива.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 9, стр. 125—141.

Толмачев Ю. М., Филиппов А. Н. О нахождении Li, Rb и Cs в базальтах, гранитах, полевых шпатах и глинистых сланцах.— В кн.: Академику В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1936, стр. 203—221.

Хорстман Э. Л. Распределение лития, рубидия и цезия в изверженных и осадочных породах.— В кн.: Геохимия редких элементов. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1959, стр. 9—68.

Шамрай Ф. И. Литий и его сплавы. М., Изд-во АН СССР, 1952. 284 стр.

Щербина В. В. К методике полевых геохимических исследований.— В кн.: Геохимические поиски рудных месторождений в СССР. М., Госгеолтехиздат, 1957, стр. 98—104.

Юань Цзянь-ци. Типы соляных озер в бассейне Цайдам.— Acta geol. sinica, 1959, **39**, № 3, p. 318—327.

Adamson O. J. Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXXI. The feldspar group.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1942, 64, H. 1, № 428, S. 19—54.

Ames L. L., Sand L. B., Goldick S. S. A contribution on the Hector, California bentonite deposit.— Econ. Geol., 1958, **53**, № 1, p. 22—37.

Brock R. W. Weathering of igneous rocks near Hong Kong.— Bull. Geol. Soc. America, 1943, **54**, № 6, p. 717—738.

Butler J. R. The geochemistry and mineralogy of rock weathering. (1). The Lizard area, Cornwall.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, **4**, № 4, p. 157—178.

Butler J. R. The geochemistry and mineralogy of rock weathering. (2). The Nordmarka area, Oslo.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, **6**, № 5/6, p. 268—281.

Cabell M. J., Smales A. A. The determination of rubidium and cesium in rocks, minerals and meteorites by neutron — activation analysis.— Analyst, 1957, **82**, № 975, p. 390—406.

Canney F. C. Some aspects of the geochemistry of potassium, rubidium, cesium and thallium in sediments. (Abst.).— Bull. Geol. Soc. America, 1952, **63**, № 12, pt. 2, p. 1238.

Deleon G., Ahrens L. H. The distribution of Li, Rb, Cs and Pb in some Yugoslav granites.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **12**, № 1/2, p. 95—102.

Durum W. H., Haffty J. Occurrence of minor elements in water.— Circ. Geol. Surv, America, 1961, № 445m, p. 1—11.

Hess F. L. The natural history of the pegmatites.— Engng. and Mining. J., 1925, **120**, № 8, p. 284—298.

Hess F. L., Fahey J. J. Cesium biotite from Custer-county, South Dakota.— Amer. Mineralogist, 1932, **17**, № 5, p. 173—176.

Landergren S. On the geochemistry of Swedish iron ores and associated rocks.— Sver. geol. undersökn. Arsbok. Ser. C, 1948, № 496, p. 1—182.

Landes K. K. Origin and classification of pegmatites.— Amer. Mineralogist., 1933, **18**, № 2, p. 33—56; № 3, 95—103.

Landolt P. E. Lithium. In: «Rare metals handbook». 2nd ed. N. Y.— London, 1961, p. 239—270.

Liebenberg C. J. The spectrochemical determination of Cs in igneous rocks using a chemical concentration procedure.— Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 3, p. 196.

Maxwell R. A., Lonsdale J. T., Dickson K. O. The Big Bend region [Texas].— W. Texas Geol. Soc. Guidebook Field Trip, 1949, № 1, p. 13—62.

McKerrow W. S., Taylor S. R., Blackburn A. L., Ahrens L. H. Rare alkali elements in trilobites.— Geol. Mag., 1956, **93**, № 6, p. 504—516.

Nicholls G. D., Loring D. H. The geochemistry of some British carboniferous sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1962, **26**, Febr., p. 181—223.

Nockolds S. R., Allen R. The geochemistry of some igneous rock series. Pt. 1, 2.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, **4**, № 3, p. 105—142; 1954, **5**, № 6, p. 245—285.

Nockolds S. R., Mitchell R. L. The geochemistry of some Caledonian plutonic rocks: a study in the relationship between the major and trace elements of igneous rocks and their minerals.— Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1948, **61**, pt. 2, p. 533—575.

Pearson T. G. The chemical background of the aluminium industry.— Lectures, Monogr. and Repts. Roy. Inst. Chem., 1955, № 3, p. 1—103.

Pinson W. H., Ahrens L. H., Franck M. L. The abundances of Li, Sc, Sr, Ba and Zr in chondrites and some ultramafic rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, **4**, № 5, p. 251—260.

Quensel P. The paragenesis of the Varuträsk pegmatite.— Geol. Mag., 1952, **89**, № 1, p. 49—60.
Sahama Th. G. Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch-Lappland.— Bull. Commiss. géol. Finlande, 1945, № 135, p. 1—86.
Schaller W. T. Mineral replacement in pegmatites.— Amer. Mineralogist, 1927, **12**, № 3, p. 59—63.
Schreck A. E. Lithium.— Minerals Yearbook, 1959, **1**, p. 701—707.
Shaw D. M. Trace elements in pelitic rocks. Pt. 1, 2.— Bull. Geol. Soc. America, 1954, **65**, № 12, pt. 1, p. 1151—1166, 1167—1182.
Shirey W. B. Metallic constituents of petroleum.— Industr. and Engng. Chem., 1931, **23**, № 10, p. 1151.
Stevens R. E., Schaller W. T. The rare alkalies in micas.— Amer. Mineralogist, 1942, **27**, № 8, p. 525—537.
Strock L. W. Zur Geochemie des Lithiums.— Nachr. Ges. Wiss. Göttingen., Math.-phys. Kl., Fachgr. IV, Neue Folge, 1936, **1**, № 15, S. 171—204.
Zemann-Hedlich A., Zemann J. Die Kristallstruktur von Petalit, $LiAlSi_4O_{10}$. Acta crystallogr., 1955, 8, № 12, p. 781—787.
Wager L. R., Mitchell R. L. Preliminary observations on the distribution of trace elements in the rocks of the Skaergaard intrusion, Greenland.— Mineral. Mag., 1943, **26**, № 180, p. 283—296.
Wager L. T., Mitchell R. L. The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma. A further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland.— Geochim. et cosmochim. acta, 1951, **1**, № 13, p. 129—203.

БЕРИЛЛИЙ

Бетехтин А. Г. О влиянии режима серы и кислорода на парагенетические соотношения минералов в рудах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1949, № 3, стр. 3—26.
Беус А. А. Об изоморфизме бериллия в связи с явлениями его рассеяния и концентрации.— Докл. АН СССР, 1953, **90**, № 3, стр. 425—428.
Беус А. А. Особенности изоморфного вхождения бериллия в кристаллические структуры минералов.— Геохимия, 1956, № 1, стр. 67—80.
Беус А. А. К геохимии бериллия в гранитных пегматитах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 8, стр. 3—15.
Беус А. А. Роль комплексных соединений в переносе и концентрации редких элементов в эндогенных растворах.— Геохимия, 1958, № 4, стр. 307—313.
Беус А. А. Основные черты геохимии бериллия в гидротермально-пневматолитическом процессе.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 7—18.
Беус А. А., Сажина Л. И. О кларке бериллия в кислых магматических породах СССР.— Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 4, стр. 807—810.
Беус А. А., Соболев Б. П. О галоидном переносе элементов в эндогенных процессах.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 67—75.
Беус А. А., Федорчук С. Н. О кларке бериллия в гранитных пегматитах.— Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, стр. 108—111.
Власов К. А. Каталитическая роль фтора в процессе десиликации пегматита и генезиса берилла. (Изумрудные копи, Средний Урал).— Труды Ломоносовск. ин-та геохимии, кристаллографии и минералогии АН СССР, 1938, вып. 9, стр. 65—94.
Гольдшмидт В. М., Петерс К. К геохимии бериллия.— В кн.: Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.— Л., ГОНТИ, 1938, стр. 86—98.
Джэнс. «Риббон-рок» — необычные бериллиеносные тактиты.— В кн.: Геохимия, минералогия и месторождения бериллия. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1955, стр. 107—127.
Дудыкина А. С., Семенов Е. И. Ловозерский и Хибинский массивы — редкометальная-биогеохимическая провинция.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1957, вып. 1, стр. 35—37.
Залашкова Н. Е., Лизунов Н. В., Ситнин А. А. Опыт металлометрической съемки на бериллий в районе развития бериллоносных пегматитов, закрытых наносами.— Разведка и охрана недр, 1958, № 8, стр. 9—14.
Семенов Е. И. Новые водные силикаты бериллия — гельбертрандит и сферобертрандит.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1957, вып. 1, стр. 64—69.
Семенов Е. И., Быкова А. В. Бериллосодалит.— Докл. АН СССР, 1960, **133**, № 5, стр. 1191—1193.
Соболев Б. П. Фторкомплексные соединения в надкритических и гидротермальных растворах.— В кн.: Четвертая конференция молодых научных сотрудников ИМГРЭ. Материалы. М., 1962, стр. 5—8.
Черник Г. П. Результаты исследования химического состава двух разновидностей ортита.— Записки Минер. об-ва, 1907, ч. 45, стр. 285—300.

Шилин Л. Л., Семенов Е. И. Бериллиевые минералы — эпидидимит и эвдидимит — в щелочных пегматитах Кольского полуострова.— Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 2, стр. 325—328.
Brögger W. C. Die Mineralien der Südnorwegischen Granitpegmatitgänge. I.— Skr. Norske vid.-akad. Oslo., Mat.-naturv. Kl., 1906, H. 6, S. 1—162.
Goldschmidt V. M., Peters C. Zur Geochemie des Berylliums.— Nachr. Ges. Wiss, Göttingen, Math.-phys. Kl., Fachgr. IV, 1932, **1**, № 25, S. 360—376.
Gordon M., Murata K. Minor elements in Arkansas bauxite.— Econ. Geol., 1952, **47**, № 2, p. 169—179.
Hurlbut C. Beryllian idocrase from Franklin, New Jersey.— Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 1—2, p. 118—120.
Iimori T. Tangerite found in Iisaka and its chemical composition.— Scient. Papers Inst. phys. and chem. Res., 1938, **34**, p. 832—841.
Iimori T. Beryllium bearing variety of allanite.— Scient. Papers Inst. phys. and chem. Res., 1939, **36**, p. 53—55.
Krauskopf K. B. Sedimentary deposits of rare metals. In: «Economic geology. Fiftiezh anniversary volume. 1905—1955». Pt. I. Urbana, 1955, p. 411—463.
Landergzen S. On the geochemistry of Swedish iron ores and associated rocks.— Sver. geol. undersökn. Arsbok., ser. C, 1948, № 496, p. 1—182.
Lindström G. Analyse des Hyalotekit von Langban.— Z. Kristallogr., 1888—1889, **15**, H. 1, S. 96—97.
Pierruccini R. Determinazione spekttrografica del berillo in alcune rocce sedimitarie dell appennino tosco-emiliano.— Spectrochim. acta, 1943, **2**, H. 6, S. 269—290.
Preuss E., Gliszczynski S. Über deu Berylliumgehalt einiger Wavellite.— Geochim. et cosmochim. acta, 1951, **1**, № 2, p. 86—88.
Quensel P. Berylliumorthit (muromontit) fran Skuleboda fältspatbrott.— Arkiv kemi, mineralogi och geol., 1944, **18A**, № 22, p. 1—16.
Sahama Th. Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch — Lappland.— Bull. Commiss. géol. Finlande, 1945, № 135, p. 1—86.
Sandell E. B. The beryllium content of igneous rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1952, **2**, № 4, p. 211—216.
Stoll W. C. The presence of beryllium and associated chemical elements in the wall rocks of some new England pegmatites.— Econ. Geol., 1945, **40**, № 2, p. 136—141.
Szelényi T. Spektralanalytische Bestimmung des Berylliumgehaltes der Bauxite.— Math. es term. tud. ertesitö, 1937, **56**, p. 231—248.
Zambonini F. Sur la véritable nature du titanolivine de la vallée d'Ala (Piémont).— Bull. Soc. franc. mineral., 1919, **42**, № 5, p. 250—281.

СТРОНЦИЙ

Афанасьев Г. Д. О стронции в минералах пегматитов и гидротермальных дериватов каледонских интрузий Западного Кавказа.— Докл. АН СССР, 1948, **62**, № 5, стр. 677—679.
Бардоши Д. Новые данные по бокситовым месторождениям юго-западного склона Баконя (Венгрия).— Acta geol. Acad. hung., 1955, **3**, № 1/3, h. 1—14.
Бетехтин А. Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 122—275.
Бондарь В. Г. О месторождении целестина, связанном с гидротермальной деятельностью траппов на территории Сибирской платформы.— Записки ВМО, 1959, ч. 88, вып. 2, стр. 177—180.
Бородин Л. С. О перовскитовом оруденении в массиве Вуориярви.— Геология рудных месторождений, 1959, № 5, стр. 21—30.
Брей Дж. М. Распределение второстепенных элементов в изверженных породах района Джемстаун, Колорадо, по данным спектроскопических исследований.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 109—153.
Бурков В. В. Новые данные о мангышлакских месторождениях стронция.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 5, стр. 144—150.
Бурков В. В., Подпорина Е. К. Стронций. Минералогия, геохимия и главные типы месторождений.— Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 12, стр. 1—179.
Вагер Л. Р., Митчелл Р. Л. Предварительные данные о распределении редких элементов в породах интрузии Скаергаард, Гренландия.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 169—182.
Варов А. А., Ромм И. И. Распространение стронция и бария в водах нефтяных месторождений Урало-Поволжья.— Докл. АН СССР, 1942, **35**, № 4, стр. 124—128.

Виноградов А. П. Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения. (О значении коэффициентов пропорциональности).— Труды Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, 1948, **1**, стр. 25—35.

Виноградов А. П., Боровик-Романова Т. Ф. К геохимии стронция.— Докл. АН СССР, 1945, **46**, № 5, стр. 211—214.

Виноградов А. П., Ронов А. Б., Ратынский В. М. Эволюция химического состава карбонатных пород.—В кн.: Совещание по осадочным породам. Вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 104—123.

Гвахария Г. В. К вопросу о содержании стронция, галлия и германия в цеолитовых ассоциациях Грузии.— В кн.: Сборник трудов Геологического института АН Грузинской ССР. Тбилиси, Изд-во АН ГрузССР, 1959, стр. 37—42.

Герасимовский В. И. К минералогии юго-восточной части Луяврурта.— Труды Ломоносовск. ин-та геохимии, кристаллографии и минералогии АН СССР, 1936, вып. 7, стр. 5—47.

Герасимовский В. И. Уссингит Ловозерских тундр.— Труды Ломоносовск. ин-та геохимии, кристаллографии и минералогии АН СССР, 1937, вып. 10, стр. 5—28.

Герасимовский В. И., Лебедев В. И. О соотношении стронция и кальция в породах Ловозерского массива.— Геохимия, 1958, № 6, стр. 553—557.

Глаголева М. А. Формы миграции элементов в речных водах.— Докл. АН СССР, 1958, **121**, № 6, стр. 1052—1055.

Гладковский А. К., Шарова А. К. Сульфаты алюминия, стронция, кальция и магния, образовавшиеся при выветривании бокситов.— Труды Свердловск. горн. ин-та, 1960, вып. 35, стр. 145—154.

Золотарев Б. П., Бурков В. В. Стронций в палеозойских ультраосновных щелочных породах Кольского полуострова.— В кн.: Четвертая конференция молодых научных сотрудников ИМГРЭ. Материалы. М., 1962, стр. 14—18.

Каржаув Т. К. О характере и значении метасоматических замещений в образовании вторичных залежей целестина.— Изв. АН УзССР, 1955, № 6, стр. 63—70.

Катченков С. М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях.— Труды Всес. нефт. научно-иссл. геол.-развед. ин-та, 1959, вып. 143, стр. 1—271.

Лабунцов А. Н. Ферсманит — новый минерал из Хибинских тундр.— Докл. АН СССР, серия А, 1929, № 12, стр. 297—301.

Луканина М. И. Сванбергит в бокситах Каменского района на Среднем Урале.— Записки ВМО, 1959, ч. 88, вып. 5, стр. 586—591.

Ляхович В. В. О распределении микроэлементов в сибирских траппах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1957, вып. 1, стр. 93—120.

Миропольский Л. М. К генезису целестина в пермских отложениях окрестностей г. Казани и северо-востока России.— Труды о-ва естествоиспыт. при Казанск. ун-те, 1926, **51**, вып. 4, стр. 3—61.

Посохов Е. В. Соляные озера Казахстана. М., Изд-во АН СССР, 1955. 187 стр.

Сахама Т. Г. Рассеянные элементы в породах южной финской Лапландии.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 228—294.

Сердюченко Д. П. Минералы коры выветривания на змеевиках реки Малки.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 23—63.

Старынкевич-Борнеман И. Д. Ловчоррит и его аналоги.— Труды Кольск. фил. АН СССР, 1935, вып. 1, стр. 43—66.

Страхов Н. М., Борнеман-Старынкевич И. Д. О стронции, боре и броме в породах нижнепермской галогенной толщи Башкирского Приуралья.— В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.— Л., Изд. АН СССР, 1946, стр. 262—274.

Франк-Каменецкий В. А. Витерит из баритовых жил на Северном Кавказе (Джаланкол и Архыз).— Записки ВМО, 1946, ч. 75, вып. 3, стр. 181—186.

Assary T. Geochemical distribution of strontium.— J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 1950, **71**.

Black W., Mitchell R. L. Trace elements in the common brown algae and in sea water.— J. Marine Biol. Assoc. U. K., 1952, **30**, № 3, p. 575—584.

Cornwall H. R., Rose H. J. Minor elements in Keweenawan lavas, Michigan.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **12**, № 3, p. 209—224.

Eckermann H. The distribution of barium and strontium in the rocks and minerals of the syenite and alkaline rocks of Alnö Island.— Arkiv kemi, mineralogi och geol., 1952, **1**, № 3—4, p. 367—375.

Engelgardt W. Die Geochemie des Barium.— Chem. Erde, 1936, **10**, H. 2, S. 187—246.

Eskola P. The silicates of strontium and barium.— Amer. J. Sci., 1922, **4**, № 23, p. 331—374.

Eugster H. P. Spurenelemente in einigen metamorphen Gesteinen des Aarmassivs.— Eclogae geol. helv., 1960, **52**, № 2, p. 421—439.

Fairbairn H. W., Ahrens L. H., Gorfinkle L. G. Minor element content of Ontario diabase.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, **3**, № 1, p. 34—46.

Faivre R. Etude par diffraction des rayons X et analyse dilatométrique des carbonates mixtes de calcium et de strontium et de leurs transformations.— Compt. rend. Acad. sci., Paris, 1944, **219**, № 2, p. 73—74.
Frondel C. Geochemical scavenging of strontium.— Science, 1958, **128**, № 3339, p. 1623—1624.
Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. Chemistry of Pacific pelagic sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1958, **13**, № 2/3, p. 153—212.
Gundlach H. Untersuchungen zur Geochemie des Strontiums auf hydrothermalen Lagerstätten.— Geol. Jahrb., 1959, **76**, № 11, S. 637—711.
Hahn-Weinheimer P. Geochemische Untersuchungen an den ultrabasischen und basischen Gesteinen der Münchberger Gneismasse (Fichtelgebirge). Ein Beitrag zur Klärung von Genese und Alter dieser Gesteine.— Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1959, **92**, H. 3, S. 203—278.
Hawley J. Spectrographic study of some Nova Scotia coals.— Canad. Mining and Metallurg.— Bull., 1955, **48**, № 523, p. 712—726.
Heier K. S., Taylor S. R. Distribution of Ca, Sr and Ba in Southern Norwegian Pre-Cambrian alkali feldspars.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **17**, № 3/4, p. 286—304.
Hevesy G., Würstlin K. Über die Häufigkeit des Strontiums.— Z. anorgan. und allgem. Chem., 1934, **216**, H. 3, S. 312—314.
Higazy R. A. Trace elements of volcanic ultrabasic potassic rocks of Southwestern Uganda and adjoining part of the Belgian Congo.— Bull. Geol. Soc. America, 1954, **65**, № 1, p. 39—70.
Holmes A., Harwood H. F. Petrology of the volcanic fields East and South — East of Ruwenzori, Uganda.— Quart. J. Geol. Soc. London, 1932, **88**, № 351, p. 370—442.
Jäger E., Niggli E., Veek van der. A hydrated barium-strontium pyrochlore in a biotite rock from Panda Hill, Tanganyika.— Mineral. Mag., 1959, **32**, № 244, p. 10—25.
Jung W., Knitzschke G. Kombiniert — feinstratigraphisch — geochemische Untersuchungen der Anhydrite des Zechsteins I im SE — Harzvorland.— Geologie, 1960, **9**, H. 1, S. 58—72.
Keith M. L., Degens E. T. Geochemical indicators of marine and freshwaters sediments. In: «Researches in geochemistry». N. Y., 1959, p. 38—61.
Kulp J. L., Turekian K., Boyd D. Strontium content of limestones and fossils.— Bull. Geol. Soc. America, 1952, **63**, № 7, p. 701—716.
Lippman F. Benstonit $Ca_7Ba_6(CO_3)_{13}$ — ein neues Mineral.— Naturwissenschaften, 1961, **48**, H. 16, S. 550—551.
Lundegårdh P. H. Rock composition and development in central Roslagen, Sweden.— Arkiv kemi, mineralogi och geol., 1947, **23**, № 9, p. 1—160.
McLaughlin R. The geochemistry of kaolinitic clays.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **17**, № 1/2, p. 11—16.
Milton C., Axelrod J. M., Carron M. K., Stearns F. Gorceixite from Dale county, Alabama.— Amer. Mineralogist, 1958, **43**, № 7/8, p. 688—694.
Mohr P. A. A geochemical study of the shales of the Lower Cambrian manganese shale group of the Harlech Dome, North Wales.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **17**, № 3/4, p. 186—200.
Nockolds S. R., Allen R. The geochemistry of some Caledonic plutonic rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1956. **9**, № 1/2, p. 34—77.
Noll W. Geochemie des Strontiums. Mit Bemerkungen zur Geochemie des Bariums.— Chem. Erde, 1934, **8**, H. 4, S. 507—600.
Olson J. C., Shawe D. R., Pray L. C., Sharp W. N. Rare-earth mineral deposits of the Mountain Pass district, San Bernardino county, California.— Science, 1954, **119**, № 3088, p. 325—326.
Oxburgh U. M., Segnit R. E., Holland H. D. Coprecipitation of strontium with calcium carbonate from aqueous solutions.— Bull. Geol. Soc. America. 1959, **70**, № 12, pt. 2, p. 1653—1654.
Pecora W. T., Kerr J. H. Burbankite and calkinsite, two new carbonate minerals from Montana.— Amer. Mineralogist, 1953, **38**, № 11/12, p. 1169—1183.
Pinson W. N., Ahrens L. H., Franck M. L. The abundances of Li, Sc, Sr, Ba and Zr in chondrites and ultramafic rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, **4**, № 5, p. 251—260.
Prashnowsky A. A. Sedimentpetrographische und geochemische Untersuchungen im südlichen Rheinischen Schiefergebirge.— Neues Jahrb. Geol. und Paläontol. Abhandl., 1957, **105**, H. 1, S. 47—70.
Sen N., Nockolds S. R., Allen R. Trace-elements in minerals from rocks of the Southern California batholith.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **16**, № 1/3, p. 58—78.
Shaw D. M. Trace elements in pelitic rocks. Pt. 1, 2.— Bull. Geol. Soc. America, 1954, **65**, № 12, pt. 1, p. 1151—1166, 1167—1182.

Shimer J. A. Spectrographic analysis of New England granites and pegmatites.— Bull. Geol. Soc. America, 1943, **54**, № 8, p. 1049—1066.
Weber J. N. Geochemistry of graywackes and shales.— Science, 1960, **131**, № 3401, p. 664—665.
Wilkinson J. F. G. The geochemistry of a differentiated teschenite sill near Gunnedah, New South Wales.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **16**, № 1/3, p. 123—150.
Ygberg E. R. Svanbergite from Horrsjöberg.— Arkiv kemi, mineralogi och geol., 1945, **20**, № 4, p. 1—17.

СКАНДИЙ

Башарина Л. А. Вулканические газы на различных стадиях активности вулканов.— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1961, вып. 19, стр. 69—79.
Белопольский М. П., Гумбар К. К., Попов Н. П. Фотоколориметрический метод определения скандия в алюмосиликатах и золах углей.— Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1961, № 51, стр. 21—43.
Белопольский М. П., Попов Н. П. К методике количественного выделения скандия из минералов типа самарскита.— Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1961, № 51, стр. 45—55.
Бондарев Д. Е., Басихин Ю. В. Ферриты системы $MgO—MnO—Fe_2O_3$ с добавкой Sc_2O_3.— Докл. АН СССР, 1963, **148**, № 2, стр. 365—368.
Борисенко Л. Ф. К геохимии скандия.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1957, вып. 1, стр. 14—22.
Борисенко Л. Ф. О нахождении скандия в костных остатках рыб третичного возраста.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 7, стр. 65—70.
Борисенко Л. Ф.$_1$ О распределении скандия в изверженных породах на примере некоторых массивов Советского Союза.— Геохимия, 1959, № 7, стр. 623—627.
Борисенко Л. Ф.$_2$ Скандий в месторождениях различных генетических типов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 4, стр. 53—60.
Борисенко Л. Ф.$_3$ Скандий в редкоземельных минералах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 78—83.
Борисенко Л. Ф. Скандий. Основные черты геохимии, минералогии и генетические типы месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1961. 130 стр.
Борисенко Е. Н., Борисенко Л. Ф. Волконскоит из красноцветов Прикамья.— Труды Минер. музея АН СССР, 1962, вып. 13, стр. 153—160.
Борисенко Л. Ф., Коганович С. Я. Скандий в различных видах минерального сырья.— Цветные металлы, 1961, № 7, стр. 61—64.
Борисенко Л. Ф., Комиссарова Л. Н. Скандий в минералах группы вольфрамита.— Докл. АН СССР, 1960, **135**, № 2, стр. 430—433.
Борисенко Л. Ф., Лизунов Н. В. К вопросу о распределении скандия в вольфрамитах.— Геохимия, 1958, № 3, стр. 222—227.
Борисенко Л. Ф., Лизунов Н. В. К вопросу о нахождении скандия и некоторых других редких элементов в касситерите.— Геохимия, 1959, № 1, стр. 64—68.
Борисенко Л. Ф., Родионов Д. А. Распределение скандия в интрузивных породах.— Геохимия, 1961, № 9, стр. 765—770.
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, стр. 9—16.
Бурксер Е. С., Горный Г. Я., Ивантишин М. И., Кульская О. А. Материалы по геохимии скандия. Киев, Изд-во АН УССР, 1955. 140 стр.
Бурксер Е. С., Брадіс Е. М., Кульска О. А., Фока Г. М. Мікроелементи у торфах України.— Докл. АН УкрССР, 1962, № 9, стр. 1222—1226.
Вернадский В. И. О рассеянии химических элементов.— В кн.: Отчет о деятельности Академии наук за 1926 г. Л., Изд-во АН СССР, 1927, стр. 1—15.
Волков К. Ю. О закономерностях распространения германия в углях Подмосковного бассейна.— Материалы по геол. и полезн. ископаемым центр. р-нов Европейской части СССР, 1958, вып. 1, стр. 228—242.
Волков К. Ю. Новые данные о распространении некоторых редких и рассеянных элементов в глинах и углях Подмосковного бассейна.— Материалы по геол. и полезн. ископаемым центр. р-нов Европейской части СССР, 1962, вып. 5, стр. 183—184.
Ганеев И. Г. О возможном переносе вещества в форме сложных комплексных соединений.— Геохимия, 1962, № 10, стр. 917—925.
Герман-Русакова Л. Д. Распределение элементов в зоне окисления Блявинского месторождения и формы их фиксации.— Канд. дисс. М., 1959. 531 л.
Гинзбург И. И., Витовская И. В. Соконит в коре выветривания свинцово-цинковых месторождений Центрального Казахстана.— В кн.: Кора выветривания. Вып. 2. М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 184—187.

Гольдшмидт В. М., Петерс К. К геохимии скандия.— В кн.: Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.— Л., ГОНТИ, 1938, стр. 53—72.
Горний Г. Я. До питання про визначення форми вхождення скандію до кристалічної решітки цирконів.— Геологічний ж., 1961, **21**, № 5, стр. 95—97.
Григорьев И. Ф. Геохимическая характеристика оловянных и оловянно-вольфрамовых месторождений Восточной Сибири.— Труды МГРИ, 1961, **37**, стр. 90—101.
Доминиковский В. Н., Либрович В. Л. К геохимической характеристике фосфоритов ордовика Иркутского амфитеатра.— Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 4, стр. 658—660.
Дудыкина А. С. Парагенетические ассоциации элементов-примесей в гранатах различного генезиса. — Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 28, стр. 90—110.
Иванов В. В., Борисенко Л. Ф., Лизунов Н. В. Скандий в минералах кварцевых жил и грейзенов одной из интрузий хр. Полоусного.— Докл. АН СССР, 1959, **125**, № 3, стр. 608—610.
Ингерсон Э. (Выступление в прениях).— В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 133.
Калита А. П. Редкоземельные пегматиты Алакуртти и Приладожья. М., Изд-во АН СССР, 1961. 119 стр.
Капустинский А. Ф. К теории изоморфизма.— Кристаллография, 1961, **6**, вып. 3, стр. 413—417.
Комиссарова Л. Н. Скандий и его соединения.— В кн.: Скандий. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1958, стр. 5—17.
Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Зазубин А. И., Саврукова Г. Д. Выделение скандия из вольфрамовых и бедных полиметаллических железистых руд.— В кн.: Разделение близких по свойствам редких металлов. М., Металлургиздат, 1962, стр. 155—167.
Кудрина М. А., Кудрин В. С., Сидоренко Г. А. Бритолит и алюмобритолит из щелочных пегматитов Сибири.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 9. М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 108—120.
Кульская О. А., Вдовенко О. Ф. Спектральный метод определения Ge, Be и Se в золах углей.— В кн.: Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов. М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 135—139.
Кухаренко А. А., Клер М. М. К геохимии скандия в щелочно-ультраосновных породах Кольского полуострова и Карелии.— Записки ВМО, 1962, ч. 91, вып. 5, стр. 520—536.
Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. Изд. 2, переработ. М., Физматгиз, 1962. 247 стр.
Лахтин Г. А., Решетников Н. И., Поляков В. Е. Комплексная переработка полупродуктов оловозаводов с извлечением редких металлов.— В кн.: Пути совершенствования техники и технологии в оловодобывающей промышленности. М., 1962, стр. 132—137.
Ляхович В. В. О распределении микроэлементов в сибирских траппах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1957, вып. 1, стр. 93—120.
Мальцев М. В., Данилова Г. П., Каменская Е. А. Влияние редких металлов на окисляемость титана и некоторых его сплавов.— В кн.: Редкие металлы и сплавы. М., Металлургиздат, 1960, стр. 42—51.
Месторождения урана и тория.— В кн.: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, состоявшейся в Женеве 8—20 августа 1955 г. Т. 6. М., Госгеолтехиздат, 1958, стр. 11—72.
Нокколдс С. Р., Аллен Р. Геохимические наблюдения. Геохимия некоторых серий изверженных пород. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1958. 176 стр.
Нонешникова В. И. Чёрчит из Красноярского края.— Записки ВМО, 1960, ч. 89, вып. 2, стр. 221—227.
Петросян Э. В. Особенности геологического строения и вещественный состав руд одного из проявлений ураново-титановой формации.— Сов. геология, 1961, сб. 11, стр. 64—72.
Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Буров И. В., Маркова Н. А., Наумкин О. П. Сплавы редкоземельных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1962. 267 стр.
Самсонов Г. В., Верхоглядова Т. С., Вдовенко С. А. Химические соединения системы скандий — бор и их свойства.— В кн.: Совещание по новым направлениям в исследовании и применении редкоземельных металлов. Тезисы докладов. М., 1963.
Свяжин Н. В. Тернебомит из щелочной провинции Урала.— Записки ВМО, 1962, **91**, вып. 1, стр. 97—99.
Ситнин А. А., Леонова Т. Н. О находке стрюверита в экзоконтактовых грейзенах одного из гранитных массивов в Восточной Сибири.— Докл. АН СССР, 1961, **137**, № 3, стр. 685—687.
Скандий. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1958. 240 стр.

Спицын В. И., Комиссарова Л. Н., Меньков А. А. Получение и некоторые свойства металлического скандия.— Докл. АН СССР, 1961, **139**, № 4, стр. 903—906.
Степанов А. В., Северов Э. А. Гагаринит — новый редкоземельный минерал.— Докл. АН СССР, 1961, **141**, № 4, стр. 954—957.
Сэрджент Д. Д. Скандий.— В кн.: Сборник переводов. № 2—3, 1959. (Отраслевое бюро техн. информации. Гос. спец. проект. ин-т).
Терентьева К. Ф. Редкие элементы в бокситах.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 6. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 1—48.
Травин А. Б., Арнаутов Н. В. О германии и некоторых других редких элементах в углях Западной Сибири и Красноярского края. 1956. (Рукопись. Фонды Зап.-Сиб. фил. АН СССР).
Фаворская Л. В., Никифорова Г. А., Гурьева А. И. О возможности извлечения скандия из вольфрамитов.— Металлургия и хим. промышленность Казахстана, 1960, № 4, стр. 49—54.
Хвостова В. А. Минералогия ортита. М., Изд-во АН СССР, 1962. 119 стр.
Amstutz G. C. Geochemistry of Swiss lavas.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, **3**, № 4, p. 157—168.
Ant-Wuorinen J. Der Wiikit und seine chemische Zusammensetzung.— Bull. Commiss. géol. Finlande, 1936, № 115, p. 213—229.
Berg G. Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe. Leipzig, 1929. 414 S.
Baroch Ch. T. Scandium.— Bull. Bur. Mines (U. S. A.), 1960, № 585, p. 717—720.
Bergerhoff G., Nowacki W. Über die Kristallstruktur des Bazzit und ihre Beziehungen zu der des Beryll.— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1955, **35**, H. 2, S. 410—421.
Byers F. M. Petrology of three volcanic suites, Umnak and Bogoslof Islands, Aleutian Islands, Alaska.— Bull. Geol. Soc. America, 1961, **72**, № 1, p. 93—128.
Chao E. C., Evans H., Skinner J., Milton C. Neighborite, $NaMgFe_3$, a new mineral from the Green River formation, South Ouray, Utah.— Amer. Mineralogist, 1961, **46**, № 3/4, p. 379—393.
Cuppels N. P. Geologic environment of an oxidized uranium deposit in the Black Hills, South Dakota.— Bull. Geol. Surv. America, 1962, № 1063-c, p. 61—83.
Davidson C. F. A prosoector's handbook to radioactive mineral deposits. London, 1949. 28 p.
Deer W. A., Howie R. A., Zussman I.— Rock-forming minerals. Vol. 1. London, 1962. 333 p.
Deul M., Annell C. S. The iccurrebce of minor elements of ash of low-rank coal from Texas, Colorado, N. Dakota and S. Dakota.— Bull. Geol. Surv. America, 1956, № 8036.— H., p. 152—172.
De Vore G. W. Crystal growth and the distribution of elements.— J. Geol., 1955, **63**, № 5, p. 471—494.
Eberhard G. Über die weite Verbreitung des Scandium auf der Erde. I—II. Sitzungsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss., 1908, Halbbd. **2**, № 38, S. 851—868; 1910, Halbbd. **1**, № 22, S. 404—426.
Erickson R. L., Myers A. T., Horr C. A. Association of uranium and other metals with crude oil, asphalt, and petroliferous rock.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1954, **38**, № 10, p. 2200—2218.
Fairbairn H. W., Ahrens L. H., Gorfinkle L. G. Minor element content, of Ontario diabase.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, **3**, № 1, p. 34—46.
Fisher F., Meyrowitz R. Brockite, a new calcium thorium phosfate from the Wet Mountains, Colorado.— Amer. Mineralogist, 1962, **47**, № 11—12, p. 1346—1355.
Francis G. H. Petrological studies in Glen Urguhart, Invernesshire.— Bull. Brit. Museum (Natur. History). Mineral., 1958, **1**, № 5, p. 123—162.
Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. Chemistry of Pacific pelagic sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1958, **13**, № 2/3, p. 153—212.
Goldschmidt V. M., Peters C. Zur Geochemie des Skandiums.— Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl., Fachgr. IV, 1931, № 16, S. 257—279.
Goldschmidt V. M. Grundlagen der quantitativen Geochemie.— Fortschr. Mineral., 1933, **17**, Zl. 2, S. 112—156.
Goldschmidt V. M. Drei Vorträge über Geochemie.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1934, **56**, H. 3, № 398, S. 385—427.
Hamaguchi H., Kuroda R., Tomura K., Osawa M., Watanabe K., Onuma N., Yosunaga T., Hosohara K., Endo T. Values for trace elements in G-1 and W-1 with neutron activation analysis.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, **23**, № 3/4, p. 296—298.
Harz N., Dutra C. V. Minor elements abundance in a part of the Brazilian shield.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, **21**, № 1/2, p. 81—98.
Hayton J. D. The constitution of davidite.— Econ. Geol., 1960, **55**, № 5, p. 1030—1038.
Hewett D. F., Fleischer M., Conkin N. Deposits of the manganese oxides (Suppl.).— Econ. Geol., 1963, **58**, № 1.

Hongslo T., Langmyhr F. J. Contributions to the mineralogy of Norway. № 6. On the chemical composition of blomstrandine and euxenite.— Norsk geol. tidsskr., 1960, **40**, H. 2, S. 157—164.
Huttenlocher H., Hügi Th., Nowacki W. Röntgenographische und spektrographische Untersuchungen an Bazzit.— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1954, **34**, H. 2, S. 501—504.
Krauskopf K. B. Sedimentary deposits of rare metals. In: «Economic geology. Fiftieth anniversary volume 1905—1955». Pt. 1, Urbana, 1955, p. 411—463.
Kretz R. Chemical study of garnet, biotite and hornblende from gneisses of Southwestern Quebec, with emphasis on distribution of elements in coexisting minerals.— J. Geol., 1959, **67**, № 4, p. 371—402.
Kvalheim A., Strock L. W. Spectrochemical determination of scandium in silicate rocks.— Spectrochim. acta, 1939, **1**, H. 3, S. 221—226.
Larsen E. S. Batholith and associated rocks of Corona, Elsinore and San Luis Rey quadrangles, Southern California.— Mem. Geol. Soc. America, 1948, № 29, p. 1—182.
Leutwein F. Die Wolframit-Gruppe. Mineralogisch — lagerstättenkundliche Untersuchungen.— Freibergor Forschungsh. C, 1952, H. 8, S. 8—19.
Lindberg M. L., Weeks A. D., Thompson M. E., Elston D. P., Meyrowitz R. Hendersonite, a new calcium vanadyl vanadate from Colorado and New Mexico.— Amer. Mineralogist, 1962, **47**, № 11—12, p. 1252—1272.
Mackenzie G. Minor elements in Arkansas bauxite.— Econ. Geol., 1952, **47**, № 2, p. 169—179.
Maksimovic Z. Mineralogy and geochemistry of weathering and hydrothermal alteration of peridotites and serpentinites in Serbia.— Bull. scient. Conseil acad. RPEY, 1958, **4**, № 2, p. 49—50.
Marble J. P., Glass J. J. Some new data on thortveitite.— Amer. Mineralogist, 1942, **27**, № 10, p. 696—698.
Mooney R. C. L. The structure of anhydrous scandium phosphate.— Acta crystallogr., 1956, **9**, № 8, p. 677—678.
Mrose M. E., Weppner B. New data on the hydrated scandium phosphate minerals: sterrite, «eggonite» and kolbeckite.— Bull. Geol. Soc. America, 1959, **70**, № 12, p. 1648—1649.
Muto T., Meyrowitz R., Pommer A. M., Murano T. Nyngyoite, a new uraneous phosphate mineral from Japan.— Amer. Mineralogist, 1959, **44**, № 5/6, p. 633—650.
Neumann H. The scandium content of some Norwegian minerals and the formation of thortveitite, a reconnaissance survey.— Norsk geol. tidsskr., 1961, **41**, H. 2—4, S. 197—210.
Newman W. L., Elston D. P. Distribution of chemical elements in the Salt Wash member of the Morrison formation.— Bull. Geol. Surv. America, 1959, № 1084-E, p. 117—150.
Nockolds S. R., Mitchell R. L. The geochemistry of some Caledonian plutonic rocks: a study in the relationship between the major and trace elements of igneous rocks and their minerals.— Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1948, **61**, pt. 2, 533—575.
Oftedal I. Scandium in biotite as a geologic thermometer.— Norsk geol. tidsskr., 1943, **23**, H. 4, S. 202—213.
Parkin L. W., Glasson K. R. The geology of the Radium Hill uranium mine, South Australia.— Econ. Geol., 1954, **49**, № 8, p. 815—825.
Patterson E. M., Swaine D. T. A petrochemical study of tertiary, tholeitic basalts.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **8**, № 4, p. 173—181.
Pauling L. The sizes of ions and the structure of ionic crystals.— J. Amer. Chem. Soc., 1927, **49**, № 3, p. 765—790.
Petrů F., Hájek B., Procházka V., Vít J. Příspevky k chemii vzácnějších prvků. I. Isolace skandia ze zbytků po zpracování wolframových rud.— Che. listy, 1956, **50**, № 11, S. 1696—1701.
Pettijohn F. J. Sedimentary rocks. N. Y., 1949. 526 p.
Ringwood A. E. The principles governing trace-element behaviour during magmatic crystallization.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7**, № 5/6, p. 242—254.
Sahama Th. G. Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnish — Lapland.— Bull. Commiss. géol. Finlande, 1945, № 135, p. 1—86.
Sanderson L. Scandium.— Canad. Mining J., 1961, **82**, № 7, p. 60—63.
Sargent J. D. Scandium.— Bull. Bur. Mines (U. S. A.), 1956, № 556, p. 773—775.
Scandium extraction in South Australia.— Chem. Age, 1960, **83**, № 2122, p. 458.
Scandium now produced in Canada.— Chem. Age, 1960, **83**, № 2133, p. 886.
Schaller W. T., Stevens R. F., Jahns R. H. An unusnal beryl from Arizona.— Amer. Mineralogist, 1962, **47**, № 5—6, p. 672—699.
Schetelig J. Über Thortveitit, ein neues Mineral.— Zbl. Mineral., Geol. und Paläntol., 1911, S. 721—726.

Sen N., Nockolds S. R., Allen R. Trace elements in minerals from rocks of the Southern California batholith.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **16**, № 1/3, p. 58—78.
Shaw D. M. Trace elements in pelitic rocks. Pt. 2.— Bull. Geol. Soc. America, 1954, **65**, № 12, pt. 1, p. 1167—1182.
Snyder J. L. Distribution of certain elements in the Duluth Complex.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **16**, № 4, p. 243—277.
Sukurai Kin ichi, Nagashima Kozo, Kato Akira. Thortveitite from Kobe, Omiya, Kyoto, Japan. «Bull. Chem. Sos. Japan», 1962, **35**, № 11, p. 1776—1779.
Taylor S. R. The origin of some New Zealand metamorphic rocks as shown by their major and trace element composition.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **8**, № 4, p. 182—197.
Tongeren W. Contributions to the knowledge of the chemical composition of the earth's crust in the East Indian archipelago. I—II. Amsterdam, 1938. 181 p.
Tschanz C. M., Laub D. C., Fuller G. W. Copper and uranium deposits of the Coyote district, Mora county, New-Mexico.— Bull. Geol. Surv. America, 1958, № 1030-L, p 343—395.
Vogt J. H. L. On the average composition of the earth's crust, with particular reference to the contents of phosphoric and titanic acid.— Skr. Norske vid.-akad. Oslo. Mat.-naturv. Kl., 1931, № 7, p. 1—48.
Wager L. R., Mitchell R. L. Trace elements in a suite of Hawaiian lavas.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, **3**, № 5, p. 217—223.
Wedepohl K. H. Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantik. Ein Beitrag zur Deutung der geochemischen Sonderstellung von pelagischen Tonen.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, **18**, № 3/4, p. 200—231.
Wilkinson I. The geochemistry of a differentiated teschenite sill near Gunnedah, New South Wales.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **16**, № 1/3, p. 123—150.
Whittie A. W. G. Absite — a new mineral related to brannerite.— Mining Rev., Dept. Mines. S. Australia, 1954, № 97, p. 99—106; Bull., Geol. Surv. S. Australia, 1954, № 30, p. 79—83, 126—151.
Young E. J. Studies of trace elements in sedimentes. Thesis. 1954. [Massachusetts Inst. Technol.].

ИТТРИЙ И РЕДКИЕ ЗЕМЛИ

Александров В. Б. О поликразе из альбититов.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1957, вып. 1, стр. 70—76.
Афанасьев Г. Д. Геология магматических комлексов Северного Кавказа и основные черты связанной с ними минерализации.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1958, вып. 20, стр. 1—139.
Балашов Н. И. Уфертит — новый минерал из группы давидита.— Бюл. научно-техн. информ., ВИМС, 1961, № 2, стр. 10—12.
Балашов Ю. А.$_1$ Закономерности распределения редкоземельных элементов в магматических горных породах.— Фонды ГЕОХИ АН СССР, 1962.
Балашов Ю. А.$_2$ Эволюция состава и содержаний редкоземельных элементов в интрузивных фазах Ловозерского щелочного массива.— Геохимия, 1962, № 3, стр. 207—219.
Балашов Ю. А., Туранская Н. В. Особенности состава редкоземельных элементов в эвдиалите и лопарите Ловозерского массива.— Геохимия, 1960, № 2, стр. 121—130.
Балашов Ю. А., Туранская Н. В. О лантановом максимуме редкоземельных элементов в лампрофиллите.— Геохимия, 1960, № 7, стр. 618—623.
Балашов Ю. А., Туранская Н. В. Закономерности распределения редкоземельных элементов в породах дифференцированного комплекса Ловозерского щелочного массива в связи с некоторыми вопросами генезиса этого комплекса.— Геохимия, 1960, № 8, стр. 701—713.
Балашов Ю. А., Туранская Н. В. Редкоземельные элементы в эвдиалитовом комплексе Ловозерского щелочного массива.— Геохимия, 1961, № 12, стр. 1087—1098.
Балашов Ю. А., Туранская Н. В. Редкоземельные элементы в перидотите Полярного Урала.— Геохимия, 1962, № 4, стр. 377—378.
Балашов Ю. А., Хитров Л. М. Распределение редкоземельных элементов в водах Индийского океана.— Геохимия, 1961, № 9, стр. 796—806.
Баринский Р. Л. О соотношении четных и нечетных редкоземельных элементов в различных минералах.— Докл. АН СССР, 1958, **120**, № 3, стр. 573—576.
Бельков И. В. Иттриевая минерализация амазонитовых пегматитов щелочных гранитов Кольского полуострова.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. Вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 126—139.

Бельков И. В. Чевкинит из щелочных гранитов района Западных Кейв.— Изв. Карельск. и Кольск. фил. АН СССР, 1959, № 3, стр. 139—140.
Блох А. М. Редкие земли в остатках палеозойских рыб Русской платформы.— Геохимия, 1961, № 5, стр. 390—400.
Борнеман-Старынкевич И. Д., Боровик С. А., Боровский И. Б. Редкие земли в растениях и почвах.— Докл. АН СССР, 1941, **30**, № 3, стр. 227—231.
Боровский И. Б., Герасимовский В. И. Редкие земли в минералах.— Докл. АН СССР, 1945, **49**, № 5, стр. 362—365.
Бородин Л. С., Баринский Р. А. Редкие земли в перовскитах (кнопитах) из массивов ультраосновных — щелочных пород.— Геохимия, 1960, № 4, стр. 291—297.
Бородин Л. С., Казакова М. Е.$_1$ Беловит — новый минерал из щелочных пегматитов.— Докл. АН СССР, 1954, **96**, № 3, стр. 613—616.
Бородин Л. С. Казакова М. Е.$_2$ Иринит — новый минерал из группы перовскита.— Докл. АН СССР, 1954, **97**, № 4, стр. 725—728.
Булах А. Г. Редкометальные анкеритовые карбонатиты Себль-Яврского массива (Кольский полуостров).— Материалы ВСЕГЕИ. 1961, вып. 45, стр. 3—14.
Булах А. Г., Ильинский Г. А., Кухаренко А. А. Циркелит из месторождений Кольского полуострова.— Записки ВМО, 1960, ч. 89, вып. 3, стр. 261—273.
Бурьянова Е. З. Новый водный силикат урана — билибинит.— Записки ВМО, 1958, ч. 87, вып. 6, стр. 667—674.
Вайнштейн Э. Е., Александрова И. Т., Туранская Н. В. Состав редких земель в гадолинитах из месторождений различных генетических типов.— Геохимия, 1960, № 6, стр. 498—505.
Вайнштейн Э. Е., Пожарицкая Л. К., Туранская Н. В. О поведении редких земель в процессе формирования карбонатитов (на примере одного из карбонатитовых массивов Восточного Саяна).— Геохимия, 1961, № 11, стр. 1031—1034.
Вайнштейн Э. Е., Сидоренко Г. А., Тугаринов А. И., Туранская Н. В. О соотношении индивидуальных редких земель в гадолините.— Геохимия, 1958, № 3, стр. 245—247.
Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И., Туранская Н. В. Распределение редких земель в монацитах.— Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 2, стр. 268—271.
Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И., Туранская Н. В.$_1$ О закономерностях в распределении редких земель в некоторых минералах.— Геохимия, 1956, № 2, стр. 36—56.
Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И., Туранская Н. В.$_2$ Распределение редких земель в монацитах гранитоидов.— Докл. АН СССР, 1956, **106**, № 4, стр. 691—692.
Владимирова М. Е. Возраст минералов Ильменских гор по радиоактивным данным.— Труды Радиев. ин-та АН СССР, 1957, **6**, стр. 139—166.
Гаврилова Л. К., Туранская Н. В. Распределение редких земель в породообразующих и акцессорных минералах некоторых гранитов.— Геохимия, 1958, № 2, стр. 124—129.
Герасимовский В. И. Новый минерал Ловозерских тундр — ловозерит.— Труды ИГН АН СССР, 1940, вып. 31, стр. 7—15.
Герасимовский В. И. Нордит — новый минерал Ловозерских тундр.— Докл. АН СССР, 1941, **32**, № 7, стр. 496—498.
Герасимовский В. И., Туранская Н. В. Высокое содержание лантана и церия в минералах агпаитовых нефелиновых сиенитов Ловозерского массива (Кольский полуостров).— Геохимия, 1957, № 4, стр. 334—336.
Гинзбург А. И., Горжевская С. А., Ерофеева Е. А., Сидоренко Г. А. О химическом составе тетрагональных титано-тантало-ниобатов.— Геохимия, 1960, № 1, стр. 11—30.
Го Чен-ди. Закономерность распределения редких элементов в гранопегматитах во Внутренней Монголии.— Sci. Record. N. s., 1958, **2**, № 11, p. 400—413.
Гольдшмидт В. М., Томассен Л. Рентгено-спектрографические исследования распределения редких земель в минералах.— В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 1. Л., Госхимтехиздат, 1933, стр. 40—65.
Григорьев И. Ф., Доломанова Е. И. Смирновскит — новый минерал из группы водных фторо-силико-фосфатов тория.— Записки ВМО, 1957, ч. 86, вып. 5, стр. 607—621.
Джафф Г. В. Роль иттрия и других редких элементов в группе граната.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 85—105.
Дорфман М. Д., Белова Е. Н., Неронова Н. Н. Дельхайелит из Хибин.— Труды Минер. музея АН СССР, 1961, вып. 12, стр. 191—195.
Дробков А. А. Влияние радиоактивных элементов (Ra) и редких земель на урожай и увеличение каучука у кок-сагыза.— Докл. АН СССР, 1941, **32**, № 9, стр. 666—667.

Дудыкина А. С., Семенов Е. И. Ловозерский и Хибинский массивы — редкометальная биогеохимическая провинция.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1957, вып. 1, стр. 35—37.

Ермилова Л. П., Молева В. А., Клевцова Р. Ф. Чухровит — новый минерал из Центрального Казахстана.— Записки ВМО, 1960, ч. 89, вып. 1, стр. 15—25.

Ефимов А. Ф., Кравченко С. М., Васильева З. В. Стронцийапатит — новый минерал.— Докл. АН СССР, 1962, **142**, № 2, стр. 439—442.

Жабин А. Г., Александров В. Б., Бурова Т. А. Новые данные о ферсмите.— Записки ВМО, 1961, ч. 90, вып. 3, стр. 270—280.

Жабин А. Г., Мухитдинова Г. Н., Казакова М. Е. Парагенетические ассоциации акцессорных минералов редких элементов в экзоконтактовых фенитизированных породах интрузии миаскитов Вишневых гор.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 51—73.

Запорожцева А. С. Характеристика ломонтита из меловых отложений Ленского бассейна.— Труды Научно-иссл. ин-та геол. Арктики, 1960, **114**, стр. 95—101.

Здорик Т. Б., Сидоренко Г. А., Быкова А. В. Новый титаноцирконат кальция — кальциртит.— Докл. АН СССР, 1961, **137**, № 3, стр. 681—684.

Злобин Б. И., Балашов Ю. А. О распределении и соотношении редкоземельных элементов в щелочной плюмазитовой серии эссексита — нефелинового сиенита.— Геохимия, 1961, № 9, стр. 784—788.

Зуев В. Н., Богородский О. В., Яковлева С. В. Чевкинит из пегматитового месторождения Сибири.— Труды Минер. музея АН СССР, 1961, вып. 12, стр. 203—207.

Зуев В. И., Костерин А. В. Иттрофлюорит из месторождений Средней Азии.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 136—138.

Иовчев Э. С., Культиасов С. В., Пятнов В. И. Хлопиниты в пегматитах Заганского хребта.— Минеральное сырье, 1937, № 9, стр. 6—15.

Калита А. П. Распределение редких земель в минералах пегматитов Северо-Западной и Юго-Западной Карелии.— Геохимия, 1959, № 2, стр. 140—144.

Калита А. П. Редкоземельные пегматиты Алакуртти и Приладожья. М., Изд-во АН СССР, 1961. 119 стр.

Калита А. П. Пегматиты щелочных гранитов. Тр. ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 16.

Коган Б. И. Экономические очерки по редким землям. М., Изд-во АН СССР, 1961. 439 стр.

Комков А. И. Рентгеновское исследование искусственных редкоземельных соединений типа $TRNbO_4$.— Докл. АН СССР, 1959, **126**, № 4, стр. 853—854.

Корнетова В. А., Васильева З. В. О розовом апатите из пегматитовой линзы.— Труды Минер. музея АН СССР, 1961, вып. 11, стр. 181—183.

Костерин А. В., Кизюра В. Е., Зуев В. Н. Соотношение редкоземельных элементов в ортитах некоторых изверженных пород Северной Киргизии.— Геохимия, 1961, № 5, стр. 454—456.

Костылева Е. Е., Казакова М. Е. Ортит месторождения Бектау-Ата в Казахстане.— Докл. АН СССР, 1948, **56**, № 3, стр. 285—287.

Коченов А. В., Зиновьев В. В. Распределение редкоземельных элементов в фосфатных остатках рыб из майкопских отложений.— Геохимия, 1960, № 8, стр. 714—725.

Кудрина М. А., Кудрин В. С. Гадолинит из щелочных пегматитов Сибири.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 9. М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 120—126.

Кудрина М. А., Кудрин В. С., Сидоренко Г. А. Бритолит и алюмобритолит из щелочных пегматитов Сибири.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 9. М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 108—120.

Кузнецов И. Г. Лопарит — новый редкоземельный минерал Хибинских тундр.— Изв. Геол. ком., 1925, **44**, № 6, стр. 663—682.

Кузьменко М. В., Казакова М. Е. Ненадкевичит — новый минерал.— Докл. АН СССР, 1955, **100**, № 6, стр. 1159—1160.

Кузьменко М. В., Кожанов С. И. Новый минерал карнасуртит.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 95—98.

Куприянова И. И., Васильева З. В. О редкоземельном мизерите.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 9. М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 139—148.

Кухаренко А. А., Кондратьева В. В., Ковязина В. М. Кафертит — новый водный титанат кальция и железа.— Записки ВМО, 1959, ч. 88, вып. 4, стр. 444—453.

Кухаренко А. А. Моноклинные пироксены щелочных ультраосновных пород Кольского полуострова.— Ученые записки ЛГУ, 1962, № 312, стр. 139—172.

Лабунцов А. Н. Пегматиты Северной Карелии и их минералы.— В кн.: Пегматиты СССР. Т. 2. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1939, стр. 1—260.

Лебедев Л. М. Морфологические особенности кварца и касситерита Шах-Шагайлинского месторождения.— Геология рудных месторождений, 1959, № 3, стр. 103—114.
Ляхович В. В. Элементы редких земель в акцессорных минералах гранитоидов.— Геохимия, 1962, № 1, стр. 37—52.
Ляхович В. В., Баринский Р. Л. Особенности состава редких земель в акцессорных минералах гранитоидов.— Геохимия, 1961, № 6, стр. 467—479.
Макарочкин Б. А., Гонибесова К. А., Макарочкина М. С. Чевкинит из Ильменских гор.— Записки ВМО, 1959, ч. 88, вып. 5, стр. 547—553.
Макарочкин Б. А., Еськова Е. М., Гонибесова К. А. Об иттриевом эшините из Ильменских гор.—Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 145—150.
Меликсетян Б. М. Акцессорный ортит из Мегринского плутона.— Изв. АН АрмССР, геол.-геогр. науки, 1960, **13**, № 1, стр. 3—12.
Мелков В. Г., Пухальский Л. Ч. Поиски месторождений урана. М., Госгеолтехиздат, 1957. 217 стр.
Минералы Ильменского заповедника. Изд-во АН СССР, 1949. 659 стр.
Нонешникова В. И. Черчит из Красноярского края.— Записки ВМО, 1960, ч. 89, вып. 2, стр. 221—227.
Овчинников Л. Н., Цимбаленко М. Н. Манган-ортит из Вишневых гор.— Докл. АН СССР, 1948, **63**, № 2, стр. 191—194.
Орлова М. П. Основные петрохимические особенности каледонского комплекса ультраосновных — щелочных массивов Кольского полуострова.— В кн.: Материалы годичной сессии Ученого совета по результатам работ 1959 г. (ВСЕГЕИ). Л., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 105—108.
Орлов Ю. Л., Мартьянов Н. Н. Редкоземельный везувиан из Енисейского кряжа.— Труды Минер. музея АН СССР, 1961, вып. 11, стр. 187—190.
Остроумов Э. А. Редкие земли в глубоководных отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 1953, **91**, № 5, стр. 1175—1178.
Павленко А. С., Вайнштейн Э. Е., Туранская Н. В. О некоторых закономерностях поведения редких земель и иттрия в магматических и постмагматических процессах.— Геохимия, 1959, № 4, стр. 291—309.
Петрова Е. А. О малаконе из альбититов Сибири.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 9. М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 168—180.
Петрова Е. А., Сидоренко Г. А., Иванова Т. И. О фергусоните из альбититов.— В кн: Геология месторождений редких элементов. Вып. 9. М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 161—167.
Петросян Э. В. Особенности геологического строения и вещественный состав руд одного из проявлений ураново-титановой формации.— Сов. геология, 1961, сб. 11, стр. 64—72.
Писемский Г. В. Поведение редких элементов в подземных водах и почвах щелочного массива.— Труды ЦНИГРИ, 1960, вып. 37, стр. 175—194.
Поликарпова В. А. Ненадкевит — новый силикат урана.— Атомная энергия, 1956, № 3, стр. 132—134.
Пэн Ци-жуй. Новые минералы, содержащие редкие элементы.— Дичжи кесюэ, 1959, № 10.
Сахама Т. Г. Рассеянные элементы в породах южной финской Лапландии.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 228—294.
Семенов Е. И.$_1$ Минералы группы рабдофанита в щелочных массивах.— В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова. Сб. 1. Кировск, 1959, стр. 91—101.
Семенов Е. И.$_2$ О возможном новом фторкарбонате редких земель.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 181—186.
Семенов Е. И. Минералы группы апатита в пегматитах Ловозерского щелочного массива.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 9, стр. 36—54.
Семенов Е. И., Баринский Р. Л. Особенности состава редких земель в минералах.— Геохимия, 1958, № 4, стр. 314—333.
Семенов Е. И., Казакова М. Е. Циркониевые опалы из щелочных пегматитов.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 7, стр. 96—99.
Семенов Е. И., Холодов В. Н., Баринский Р. Л. Редкие земли в фосфоритах.— Геохимия, 1962 № 5, стр. 434—439.
Семенов Е. И., Чжан Пэй-шань. Хуанхит — новый редкоземельный минерал.— Scientia Sinica, 1961, **10**, № 8, p. 1007—1011.
Сердюченко Д. П. Генетические типы редкоземельной минерализации в осадочно-метаморфических породах.— В кн.: Очерки по металлогении осадочных пород. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 14—48.
Сердюченко Д. П., Молева В. А. Титаниты из архейских пород Южной Якутии.— Докл. АН СССР, 1960, **132**, № 1, стр. 181—184.
Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды). Т. 1—2. Томск, Изд-во Томск. ун-та, 1959—1961.

Скоробогатова Н. В. Об одной разновидности редкоземельного пирохлора из альбититов.— В кн: Геология месторождений редких элементов. Вып. 9. М., Госгеолтехиздат, 1961, стр. 152—161.

Слепнев Ю. С.$_1$ О минералах группы ринкита.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 3, стр. 63—75.

Слепнев Ю. С.$_2$ Геохимические особенности ловчоррит-ринколитовых пегматитов Хибинского щелочного массива.— Геохимия, 1957, № 5, стр. 408—416.

Соболев С. Ф. Акцессорные минералы габбро-тоналитового массива Рай-Из.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 10.

Степанов А. В., Северов Э. А. Гагаринит — новый редкоземельный минерал.— Докл. АН СССР, 1961, **141**, № 4, стр. 954—957.

Тихоненков И. П., Казакова М. Е. Ниоболопарит — новый минерал из группы перовскита.— Записки ВМО, 1957, ч. 86, вып. 6, стр. 641—644.

Тихоненкова Р. П., Тихоненков И. П. Закономерности распределения редких элементов в контактовых породах Ловозерского массива.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 9, стр. 125—141.

Тугаринов А. И., Вайнштейн Э. Е. Закономерности распределения редких земель, циркония и гафния в изверженных горных породах.— В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 20—35.

Тугаринов А. И., Вайнштейн Э. Е. Редкие земли в горных породах.— В кн.: Геохимические циклы. М., Госгеолтехиздат, 1960, стр. 65—77.

Халезова Е. Б., Князева Д. Н. Рабдофанит Вишневых гор.— Труды Минер. музея АН СССР, 1961, вып. 12, стр. 235—238.

Халезова Е. Б., Назаренко И. И. О бастнезите Вишневых гор.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 99—101.

Bertolani M. Le terre rare nella bazzite di Baveno.— Rend. Soc. mineral. ital., 1948, **5**, p. 73—78.

Bøggild O. B. On some minerals from nephelite-syenite at Julianehaab, Greenland. (Erikite and schizolite).— Medd. Grønland, 1904, H. 26, S. 91—139.

Bonatti S. Chevkinite, perrierite and epidotes.— Amer. Mineralogist, 1959, **44**, № 1/2, p. 115—137.

Bonatti S., Gottardi G. Nuovi dati sulla perrierite; relazioni tra perrierite, chevkinite et epidoti.— Rend. Soc. mineral. ital., 1954, **10**, p. 208—225.

Bowie S. H. U., Horne J. E. T. Cheralite, a new mineral of the monazite group.— Mineral. Mag., 1953, **30**, № 221, p. 93—99.

Brögger W. C., Vogt Th., Scheteli g J. Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge. 2.— Skr. Norske vid.-akad. Oslo. Mat.-naturv. Kl., 1922, № 1. S. 1—151.

Butler J. R. Rare earths in yttrotungstite.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **12**, № 3, p. 190—194.

Butler J. R. The constitution of davidite.— Econ. Geol., 1961, **56**, № 2, p. 442—443.

Coetzee G. L., Edwards C. B. The Mrima Hill carbonatite, Coast province, Kenya.— Trans. and Proc. Geol. Soc. S. Africa, 1959, **62**, p. 373—397.

Curien H., Guillemin C., Orcel J., Stenberg M. La hibonite, nouvelle éspèce minérale. Compt. rend. Acad. sci., Paris, 1956, **242**, № 24, p. 2845—2847.

Davidson C. F., Bennett J. A. E. The uranium deposits of the Tete district, Mozambique.— Mineral. Mag., 1950, **29**, № 211, p. 291—303.

Delbos L. Sur le mode de gisement d'un mineral nouveau, la hibonite de l'Androy mandrareen (Madagascar).— Compt. rend. Acad. sci., Paris, 1957, **244**, № 2, p. 214—215.

Donnay G. Roentgenite $3CeFCO_3$—$2CaCO_3$, a new mineral from Greenland.— Amer. Mineralogist, 1953, **38**, № 9/10, p. 868—870.

Durum W. H., Haffty J. Occurrence of minor elements in water.— Circ. Geol. Surv. America, 1961, № 445, p. 1—11.

Ellsworth H. V. Thucholite and uraninite from the Wallingford mine near Buckingham, Quebec.— Amer. Mineralogist, 1928, **13**, № 8, p. 442—448.

Ellsworth H. V. Four stages in the alteration of the Villeneuve uraninite.— Amer. Mineralogist, 1930, **15**, № 10, p. 445—460.

Elwakeel S. K., Riley J. P. Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, **25**, № 2, p. 110—146.

Frondel C. Systematic mineralogy of uranium and thorium.— Bull. Geol. Surv. America, 1958, № 1064, p. 1—400.

Frondel C. Two yttrium minerals: spencite and rowlandite.— Canad. Mineralogist, 1961, **6**, № 5, p. 576—581.

Geijer P. The cerium minerals of Bastnäs at Riddarhyttan.— Sver. geol. undersökn. Årsbok, ser. C, 1920, № 304, p. 1—24.

Geijer P. Some mineral associations from the Norberg district.— Sver. geol. undersökn. Arsbok, ser. C, 1926, № 343, p. 1—32.
Goldberg E. D., Arrhenius C. O. S. Chemistry of Pacific pelagic sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1958, 13, № 2/3, p. 153—212.
Graham A. R. Cerianite CeO_2: a new rare-earth oxide mineral.— Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 7/8, p. 560—564.
Graham R. P., Ellsworth H. V. Cenosite from North Burgess township, Lanark county, Ontario.— Amer. Mineralogist, 1930, **15**, № 6, p. 205—219.
Hamilton E. The distribution of radioactivity in the major rock forming minerals.— Medd. Grønland, 1960, **162**, № 8, p. 1—41.
Heinrich E. W., Gross E. B. Fluocerite and associated minerals from the Black Cloud pegmatite, Teller county, Colorado.— Amer. Mineralogist, 1960, **45**, № 3/4, p. 455—459.
Hewett D. F., Stone J., Levine H. Brannerite from San Bernardino county, California.— Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 1/2, p. 30—38.
Hildebrand F., Carron M., Rose H. Re-examination of rhabdophanite from Salisbury, Connecticut. (Abst.).— Bull. Geol. Soc. America, 1957, **68**, № 12, pt. 2, p. 1774.
Hugo P. J. The allanite deposits on Vrede Gordonia district, Cape Province.— Geol. Surv. Bull. S. Africa, 1961, № 37, p. 1—65.
Iimori S., Yoshimura J., Hata S. A new radioactive mineral found in Japan.— Scient. Papers Inst. phys. and chem. Res., 1931, **15**, № 285, p. 83—88.
Jaffe H. W., Evans H. F., Chapman R. W. Occurrence and age of chevkinite from the Devil's Slide fayalite-quartz syenite near Stark, New Hampshire.— Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 5/6, p. 474—487.
Jaffe H. W., Meyrowitz R., Evans H. T. Sahamalite, a new rare earth carbonate mineral.— Amer. Mineralogist, 1953, **38**, № 9/10, p. 741—754.
Jaffe H. W., Molinski V. J. Spencite, the yttrium analogue of tritomite from Sussex county, New Jersey.— Amer. Mineralogist, 1962, **47**, № 1/2, p. 9—25.
Jäger E., Niggli E., Veen A. H. A hydrated barium-strontium pyrochlore in a biotite rock from Panda Hill, Tanganyika.— Mineral. Mag., 1959, **32**, № 244, p. 10—25.
Klemic H., Heyl A. V., Taylor A. R., Stone J. Radioactive rare-earth deposit at Scrub Oaks mine, Morris county, New Jersey.— Bull. Geol. Surv. America, 1959, № 1082-B, p. 29—59.
Leutwein F. Die Wolframit-Gruppe. Mineralogisch-lagerstättenkundliche Untersuchungen.— Freiberger Forschungsh. C, 1952, H. 8, S. 8—19.
Masutomi K., Nagashima K., Kato A. Kobeite from the Ushio mine, Kyoto Prefecture, Japan, and re-examination of kobeite.— Mineral. J., 1961, **3**, № 3, p. 139—147.
McAndrew J., Scott T. R. Stillwellite, a new rare-earth mineral from Queensland.— Nature, London, 1955, **176**, № 4480, p. 509—510.
Milton Ch., Eugster H. P. Mineral assemblages of the Green River formation. In: «Researches in geochemistry». N. Y.— London, 1959, p. 118—150.
Minami E. Gehalte an Seltenen Erden in europäischen und japanischen Tonschiefern.— Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl., Fachgr. IV, 1935, **1**, № 14, S. 155—170.
Mrose M. E., Wappner B. New data on the hydrated scandium phosphate minerals: sterrettite, «eggonite», and kolbeckite. [Abst.].— Bull. Geol. Soc. America, 1959, **70**, № 12, pt. 2, p. 1639—1640.
Murata K. J., Dutra C. V., Teixeira da Costa M., Branco J. J. R. Composition of monazites from pegmatites in eastern Minas Gerais, Brazil.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **16**, № 1/3, p. 1—14.
Murata K. I., Rose H. I., Carron M. K., Glass I. T. Systematic variation of rare-earth elements in cerium — earth minerals.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 3, p. 141—161.
Neumann H., Sverdrup T. L. Contributions to the mineralogy of Norway. № 8. Davidite from Tuftan, Iveland.— Norsk geol. tidsskr., 1960, **40**, H. 3/4, S. 288.
Owens J. P., Altschuler Z. S., Berman R. Millisite in phosphorite from Homeland, Florida.— Amer. Mineralogist, 1960, **45**, № 5/6, p. 547—561.
Parameshwara Rao B. V., Majumdar K. K. Studies in flotation of uraniferous granite from Salem, Madras State.— J. Mines, Metals and Fuels, 1960, **8**, № 7, p. 57—58, 62.
Pecora W. T., Kerr J. H. Burbankite and calkinsite, two new carbonate minerals from Montana.— Amer. Mineralogist, 1953, **38**, № 11/12, p. 1169—1183.
Quensel P. Berylliumorthit (murmontit) från Skuleboda fältspatbrott.— Arkiv kemi, mineralogi och geol., 1944, **18A**, № 22, S. 1—17.
Robinson W. O. The occurrence of rare-earth in plants and soils.— Soil Sci., 1943. **56**, № 1, p. 1—6.
Robinson W. O., Bastron H., Murata K. J. Biogeochemistry of the rare-earth elements with particular reference to hickory trees.— Bull. Geol. Soc. America, 1957, **68**, № 12, pt. 12, p. 1786—1787.

Rogers J. J., Ragland P. C. Variation of thorium and uranium in selected granitic rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, **25**, № 2, p. 99—109.
Roscoe S. M. Monazite as an ore mineral in Elliot Lake uranium ores.— Canad. Mining J., 1959, **80**, № 7, p. 65—69.
Rowe R. B. The Oka alkaline complex and associated columbium deposits. [Abst].— Econ. Geol., 1956, **51**, № 1, p. 125—126.
Sahama Th. G., Vähätalo V. X-ray spectrographic study of the rare-earths in some Finnish eruptive rocks and minerals.— Bull. Commiss. géol. Finlande, 1941, № 126, p. 50—83.
Schmitt R. A., Mosen A. W., Suffredini C. S., Lasch I. E., Scharp R. A., Olehy D. A. Abundances of the rare-earth elements lanthanum to luthetium in chondritic meteorites.— Nature, London, 1960, **186**, № 4728, p. 863—866.
Smith W. L., Stone J., Ross D. R., Levine H. Doverite, a possible new yttrium fluocarbonate from Dover, Morris county, New-Jersey.— Amer. Mineralogist, 1960, **45**, № 1/2, p. 92—98.
Sun Ming-shan, Weber R. H. Santafeite, a new hydrated vanadate from New Mexico.— Amer. Mineralogist, 1958, **43**, № 7/8, p. 677—678.
Woodford A. Crestmore minerals.— Calif. J. Mines and Geol., 1943, **39**, № 3, p. 333—365.
Taylor S. R. Meteoritic and terrestrial rare-earth abundance patterns.— Geochim. et cosmochim. acta, 1962, **26**, № 1, p. 81—88.

ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ

Белов Н. В., Симонов В. И. Об изоморфных соотношениях между цирконием и титаном.— Докл. АН СССР, 1959, **125**, № 4, стр. 888—889.
Борисенко Л. Ф. Скандий. Основные черты геохимии, минералогии, генетические типы месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1961. 130 стр.
Борнеман-Старынкевич И. Д. Химический состав ловчоррита и кондрикита.— В кн.: Хибинские апатиты. Т. 6. Л., 1933, стр. 114—118.
Боровский И. Б., Блохин М. А.[1] Определение гафния в циркониевых минералах Союза.— Изв. АН СССР, серия геол., 1937, № 1, стр. 185—193.
Боровский И. Б., Блохин М. А.[2] Анализ минералов методом рентгеновской спектроскопии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1937, № 5, стр. 929—936.
Бородин Л. С. О типах карбонатитовых месторождений и их связи с массивами ультраосновных — щелочных пород.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 5, стр. 3—16.
Бородин Л. С., Быкова А. В. О циркониевом шорломите.— Докл. АН СССР, 1961, **141**, № 6, стр. 1454—1456.
Вайнштейн Э. Е., Гинзбург А. И., Шевалеевский И. Д. О соотношении гафния и циркония в цирконах гранитных пегматитов.— Геохимия, 1959, № 2, стр. 124—129.
Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И., Тузова А. М., Шевалеевский И. Д. О соотношении гафния и циркония в метаморфических и метасоматических породах.— Геохимия, 1958, № 3, стр. 241—244.
Герасимовский В. И. О роли циркония в минералах нефелино-сиенитовых массивов.— Докл. АН СССР, 1941, **30**, № 9, стр. 814—815.
Герасимовский В. И., Тузова А. М., Шевалеевский И. Д. О циркониево-гафниевом соотношении в породах Ловозерского массива.— Геохимия, 1958, № 8, стр. 743—748.
Герасимовский В. И., Тузова А. М., Шевалеевский И. Д. О циркониево-гафниевом отношении в минералах и породах Ловозерского массива.— Геохимия, 1962, № 6, стр. 501—507.
Герасимовский В. И., Шевалеевский И. Д. О соотношении циркония и гафния в циркониевых минералах Ловозерского массива.— Геохимия, 1957, № 8, стр. 696—698.
Еськова Е. М., Мухитдинов Г. Н., Халезова Е. Б. Некоторые особенности химико-минералогического состава щелочных пород Вишневых гор.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 127—144.
Жабин А. Г., Воронков А. А., Халезова Е. Б., Казакова М. Е. Новые данные об акцессорном давидите из Вишневых гор на Урале и о так называемых уфертите и ферутите.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 15.
Калинин П. В. Гранаты из пегматитовых жил Южного Прибайкалья.— Труды МГРИ, 1955, **28**, стр. 39—46.
Костерин А. В., Зуев В. Н., Шевалеевский И. Д. Об отношении Zr/Hf в цирконах некоторых изверженных пород Северной Киргизии.— Геохимия, 1958, № 1, стр. 86—89.

Костерин А. В., Шевалеевский И. Д., Рыбалова Э. К. Об отношении Zr/Hf в цирконах некоторых изверженных пород северного склона Кураминского хребта.— Геохимия, 1960, № 5, стр. 451—454.

Костылева Е. Е. Минералогический очерк Хибинских и Ловозерских тундр.— В кн.: Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1937, стр. 93—122.

Костылева Е. Е. О генетических взаимоотношениях циркона и цирконосиликатов в щелочных породах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1940, № 2, стр. 118—124.

Костылева Е. Е. Цирфесит — новый циркониевый минерал зоны гипергенеза.— Докл. АН СССР, 1945, **48**, № 7, стр. 531—533.

Костылева Е. Е. О метамиктном распаде минералов группы циркона.— В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1946, стр. 27—35.

Костылева Е. Е., Владимирова М. Е. Циркон.— Минералогия Союза, серия А, 1934, вып. 2, стр. 1—83.

Кухаренко А. А. О геохимии Zr и Hf в ультраосновных щелочных породах Кольского полуострова.— В кн.: Материалы годичной сессии Ученого совета по результатам работ 1959 г. ВСЕГЕИ. Л., 1960, стр. 116—119.

Кухаренко А. А., Вайнштейн Э. Е., Шевалеевский И. Д. О соотношении циркония и гафния в породообразующих пироксенах и в циркониевых минералах палеозойского комплекса ультраосновных и щелочных пород Кольского полуострова.— Геохимия, 1960, № 7, стр. 610—617.

Кухаренко А. А., Кравцов Я. М. К геохимии циркония и бериллия в ультраосновных щелочных породах.— Докл. АН СССР, 1960, **134**, № 4, стр. 931—934.

Липова И. М., Шевалеевский И. Д., Тузова А. М. О соотношении циркония и гафния в гранитоидах Верхисетской интрузии.— Геохимия, 1957, № 2, стр. 133—141.

Ляхович В. В., Шевалеевский И. Д. О соотношении циркония и гафния в акцессорном цирконе гранитоидов.— Геохимия, 1962, № 5, стр. 440—452.

Павленко А. С., Вайнштейн Э. Е., Шевалеевский И. Д. О соотношении гафния и циркония в цирконах изверженных и метасоматических пород. Сообщения 2.— Геохимия, 1957, № 5, стр. 351—367.

Пятницкий П. П. Цирконий и законы его распределения в минералах и горных породах. Харьков, Гос. научно-техн. изд. топлив. лит-ры, 1939. 80 стр.

Рудовская Л. Н. Циртолиты из пегматитов северо-западного Беломорья.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 8, стр. 212—219.

Рудовская Л. Н. Геохимия разновозрастных пегматитов северо-западного Беломорья.— Геохимия, 1963.

Сахама Т. Г. Рассеянные элементы в породах южной финской Лапландии.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 228—294.

Семенов Е. И. Окислы и гидроокислы титана и ниобия в Ловозерском щелочном массиве.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1957, вып. 1, стр. 41—59.

Семенов Е. И., Бонштедт-Куплетская Э. М., Молева В. А., Слудская Н. Н. Виноградовит — новый минерал.— Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, стр. 617—620.

Семенов Е. И., Казакова М. Е., Симонов В. И. Новый циркониевый минерал сейдозерит и другие минералы группы велерита в щелочных пегматитах.— Записки ВМО, 1958, ч. 87, вып. 5, стр. 590—597.

Сергеев А. С. Фениты и процесс фенитизации в контактовом ореоле щелочных и ультраосновных интрузий Хабозерской группы (Кольский полуостров).— Записки ВМО, 1959, ч. 88, вып. 4, стр. 430—443.

Смирчков И. Е. Щелочные породы р. Зеравшан в Туркестане.— Труды Петрографич. ин-та АН СССР, 1939, вып. 14, стр. 127—166.

Тихоненков И. П. Генетические типы и классификация месторождений циркония и гафния.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 211—229.

Тихоненков И. П. Об одном типе послемагматических метасоматических процессов в щелочных массивах.— Докл. АН СССР, 1961, **136**, № 4, стр. 917—920.

Тихоненков И. П., Казакова М. Е. Велерит из щелочных пегматитов Восточного Саяна.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 9, стр. 83—87.

Тихоненков И. П., Кухарчик М. В., Пятенко Ю. А. О вадеите из Хибинского массива и условиях его образования.— Докл. АН СССР, 1960, **134**, № 4, стр. 920—923.

Тихоненков И. П., Тихоненкова Р. П. Контактовые породы Ловозерского массива, их генезис и особенности распределения в них редкометальной минерализации.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 185—202.

Тихоненков И. П., Тихоненкова Р. П. К минералогии кантактной зоны Ловозерского массива.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 9, стр. 3—35.

Тихоненкова Р. П., Тихоненков И. П. Закономерности распределения редких элементов в контактных породах Ловозерского массива.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1962, вып. 9, стр. 125—141.

Тихоненкова Р. П., Казакова М. Е. Власовит — новый силикат циркония из Ловозерского массива.— Докл. АН СССР, 1961, **137**, № 4, стр. 944—946.

Тугаринов А. И., Вайнштейн Э. Е. Закономерности распределения редких земель, циркония и гафния в изверженных горных породах.— В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 20—35.

Тугаринов А. И., Вайнштейн Э. Е., Шевалеевский И. Д. О соотношении гафния и циркония в цирконах изверженных и метасоматических пород. Сообщение 1.— Геохимия, 1956, № 4, стр. 28—37.

Халезова Е. Б., Сосновская Л. И. Об отношении ZrO_2/HfO_2 в цирконах из щелочного комплекса Вишневых — Ильменских гор.— Геохимия, 1963, № 1, стр. 68—78.

Чирвинский П. Н., Афанасьев М. С., Ушакова З. Г. Массив ультраосновных пород у станции Африканда на Кольском полуострове.— Труды Кольск. фил. АН СССР, 1939, вып. 5, стр. 31—70.

Чирвинский П. Н., Борнеман-Старынкевич И. Д. Вудъяврит.— В кн.: Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1937, стр. 372—378.

Шевалеевский И. Д., Павленко А. С., Вайнштейн Э. С. Зависимость поведения циркония и гафния от петрохимических особенностей магматических и щелочно-метасоматических пород.— Геохимия, 1960, № 3, стр. 222—230.

DeVore G. W.$_1$ The role of adsorption in the fractionation and distribution of elements.— J. Geol., 1955, **63**, № 2, p. 159—190.

DeVore G. W.$_2$ Crystal growth and the determination of elements.— J. Geol., 1955, **63**, № 5, p. 471—494.

Engelhardt W. Geochemie des Bariums.— Chem. Erde, 1936, **10**, H. 2, S. 187—246.

Fleischer M. Hafnium content and hafnium — zirconium ratio in minerals and rocks.— Bull. Geol. Surv. America, 1955, № 1, 1021-A, p. 1—13.

Frondel C. Zirconium: mineralogy and geochemistry. In: «Proceedings of the Second Nuclear Engineering Science Conference». Vol. 2.. Philadelphia, 1957, p. 305—312.

Harada Z. Chemical analyses of Japanese minerals.— J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., ser. 4, 1936, **3**, № 3—4, p. 221—362.

Hevesy G. Recherches sur les propriétés du hafnium.— Mat.-fys. medd. Kgl. danske vid. selskab., 1925, **6**, № 7, S. 1—129.

Hevesy G. Chemical analyses by x-rays and its application. N. Y.— London, 1932. 333 p.

Hevesy G., Jantzen V. T. The hafnium content of zirconium ores.— J. Chem. Soc., 1923, **123**, pt. 2, p. 3218—3223; Chem. News, 1924, **128**, № 3346, p. 341—342; 1925, 130, № 3388, p. 179—180.

Hevesy G., Würstlin K. Die Häufigkeit des Zirconiums.— Z. anorgan. und allgem. Chem., 1934, **216**, H. 3, S. 305—311.

Jacobson R. R. E., MacLeod W. H., Black R. Ring-complexes in the Younger Granite province of Northern Nigeria, Mém. Geol. Soc. London, 1958, № 1.

Kimura K., Tanaka K. Chemical investigations of Japanese minerals containing rarer elements. XXV. Analysis of zircon from Sinpyori and from Hukusinsan, Korea. On hafnium contents of zirconium minerals of Japan.— J. Chem. Soc. Japan., 1936, **57**, № 11, p. 1205—1207.

Knorring O., Hornung G. Hafnian zircons.— Nature, London, 1961, **190**, № 4781, p. 1098—1099.

Levinson A. A., Borup R. A. High hafnium zircon from Norway.— Amer. Mineralogist, 1960, **45**, № 5—6, p. 562—565.

Loewenstein W. Estudos sôbre as propriedades quimicas dos minerals de zirconio da região de Poços da Galdas, Minas Gerais.— Bol. Univ. Sao Paulo, Fac. filos., ciênc., e letras, 1952, № 147, p. 39—74.

Martin D. R., Pizzolato P. J. Hafnium. In: «Rare metals handbook». N. Y., 1954, p. 173—189.

Nockolds S. R., Mitchell R. L. The geochemistry of some Caledonian plutonic rocks.— Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1948, **61**, № 2, p. 20.

Noll W. Geochemie des Strontiums. Mit Bemerkungen zur Geochemie des Bariums.— Chem. Erde, 1934, **8**, H. 4, S. 507—600.

Poldervaart A. Zircon in rocks. 2. Igneous rocks.— Amer. J. Sci., 1956, **254**, № 9, p. 521—554.

Washington H. S., Merwin H. The actimic pyroxenes.— Amer. Mineralogist, 1927, **12**, № 6, p. 233—252.

НИОБИЙ, ТАНТАЛ

Беус А. А., Северов Э. А., Ситнин А. А., Субботин К. Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М., Изд-во АН СССР, 1962. 196 стр.

Беус А. А., Ситнин А. А. Микролитсодержащие граниты — новый перспективный тип месторождений тантала.— Разведка и охрана недр, 1960, № 10, стр. 1—4.

Беус А. А., Ситнин А. А. К геохимии тантала и ниобия в гидротермально-пневматолитическом процессе.— Геохимия, 1961, № 3, стр. 209—214.

Борисенко Л. Ф., Комиссарова Л. Н. Скандий в минералах группы вольфрамита.— Докл. АН СССР, 1960, **135**, № 2, стр. 430—433.

Борисенко Л. Ф., Лизунов Н. В. К вопросу о распределении скандия и ниобия в вольфрамитах.— Геохимия, 1958, № 6, стр. 582—586.

Борисенко Л. Ф., Лизунов Н. В. К вопросу о нахождении скандия и некоторых других редких элементов в касситерите.— Геохимия, 1959, № 1, стр. 64—68.

Бородин Л. С. О некоторых особенностях концентрации ниобия в нефелиновых сиенитах.— Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 6, стр. 1061—1063.

Бородин Л. С., Коган Б. И. Ниобий и тантал.— В кн.: Минеральные ресурсы капиталистических стран. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 432—463.

Бородин Л. С., Назаренко И. И. Химический состав пирохлора и изоморфные замещения в молекуле $A_2B_2X_7$.— Геохимия, 1957, № 4, стр. 278—295.

Бородин Л. С., Назаренко И. И., Рихтер Т. Л. О новом минерале цирконолите — сложном окисле типа AB_3O_7.— Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 5, стр. 845—848.

Бурова Т. А. Ниобий в хибинских и ловозерских минералах (титано- и цирконосиликатах).— Труды Кольск. базы АН СССР, 1936, вып. 2, стр. 15—37.

Владимирова М. Е. Возраст минералов Ильменских гор по радиоактивным данным.— Труды Радиевого ин-та АН СССР, 1957, **6**, стр. 139—166.

Гевеши Г., Александер Е., Вюрстлин К. Распространенность элементов группы ванадия в изверженных породах.— В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 2. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1935, стр. 124—129.

Герасимовский В. И. К минералогии юго-восточной части Луяврурта.— Труды Ломоносовск. ин-та геохимии, кристаллографии и минералогии АН СССР, 1936, вып. 7, стр. 5—47.

Герасимовский В. И. Эрикит из Ловозерских тундр.— Труды Ломоносовск. ин-та геохимии, кристаллографии и минералогии АН СССР, 1937, вып. 10, стр 29—36.

Герасимовский В. И., Кахана М. М., Роднонова Л. М., Венкина В. А. К геохимии ниобия и тантала в Ловозерском щелочном массиве.— Геохимия, 1959, № 7, стр. 646—655.

Гинзбург А. И. О некоторых особенностях геохимии тантала и типах танталового оруденения.— Геохимия, 1956, № 3, стр. 74—83.

Григорьев И. Ф., Доломанова Е. И. Новые данные по кристаллохимии и типоморфным особенностям касситерита разного генезиса.— Труды Минер. музея АН СССР, 1951, вып. 3, стр. 73—92.

Еськова Е. М. К геохимии Nb и Ta в массивах нефелиновых сиенитов Вишневых гор.— Геохимия, 1959, № 2, стр. 130—139.

Еськова Е. М. Основные черты геохимии ниобия и тантала в массивах нефелиновых сиенитов СССР.— В кн.: Геохимические циклы. М., Госгеолтехиздат, 1960, стр. 101—109.

Еськова Е. М., Назаренко И. И. Пирохлор Вишневых гор, его парагенетические ассоциации и особенности химического состава.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 33—50.

Ефимов А. Ф., Катаева З. Т. Первая находка лейкосфенита в СССР.— Докл. АН СССР, 1959, **129**, № 4, стр. 896—899.

Залашкова Н. Е., Кухарчик М. В. Висмуто-микролит — новая разновидность микролита.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1957, вып. 1, стр. 77—79.

Залашкова Н. Е., Сидоренко Г. А. Стрюверит из пегматитов Монгольского Алтая.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 85—88.

Знаменский Е. Б. К вопросу о средних содержаниях ниобия и тантала в изверженных горных породах и земной коре.— Геохимия, 1957, № 8, стр. 730—735.

Знаменский Е. Б., Родионова Л. М., Кахана М. М. О распределении ниобия и тантала в гранитах.— Геохимия, 1957, № 3, стр. 222—225.

Иовчев Э. С., Культиасов С. В., Пятнов В. И. Хлопиниты в пегматитах Заганского хребта.— Минеральное сырье, 1937, № 9, стр. 6—15.

Калита А. П. Новые данные о некоторых минералах жилы Алакуртти № 1.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 164—172.

Калита А. П., Быкова А. В. О танталбетафите из пегматитов Приладожья.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 7, стр. 104—107.

Костылева Е. Е. Цирфесит — новый циркониевый минерал зоны гипергенеза.— Докл. АН СССР, 1945, **48**, № 7, стр. 531—533.
Кравченко С. М., Власова Е. В. О редкометальной минерализации, связанной с нефелиновыми сиенитами щелочной провинции Центрального Алдана.— Докл. АН СССР, 1959, **128**, № 5, стр. 1046—1049.
Кузнецов В. И. Материалы по химическому анализу минералов изоморфного ряда колумбит — танталит.— Геохимия, 1956, № 8, стр. 65—77.
Кузьменко М. В. К геохимии тантала и ниобия.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 3—25.
Кузьменко М. В. Генетические типы месторождений и рудопроявлений ниобия и тантала.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 142—173.
Кузьменко М. В. О роли слюд в процессе концентрации тантала.— Докл. АН СССР, 1961, **140**, № 6, стр. 1411—1414.
Кузьменко М. В. Закономерности распределения Ta и Nb в слабо дифференцированных редкометальных гранитных пегматитах и особенности их генезиса.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 16.
Кузьменко М. В., Кожанов С. И. Новый минерал карнасуртит.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 95—98.
Кутукова Е. И. Титано-ловенит Ловозерских Тундр.— Труды ИГН АН СССР, 1940, вып. 31, стр. 23—29.
Кухаренко А. А., Скрижинская В. И., Вайнштейн Э. Е., Кахана М. М. К геохимии ниобия и тантала в комплексах щелочно-ультраосновных пород.— Записки ВМО, 1961, ч. 90, вып. 2, стр. 172—192.
Минералы Хибинских и Ловозерских Тундр. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1937. 563 стр.
Одикадзе Г. Л. О нахождении ниобия и тантала в мусковитах из пегматитов Дзирульского кристаллического массива.— Геохимия, 1958, № 4, стр. 380—383.
Орлова З. В. Сборник химических анализов руд и минералов месторождений полезных ископаемых Северо-Востока СССР.— Труды Всес. Магаданск. научно-иссл. ин-та, 1956, 2, стр. 1—160.
Пилипенко П. П. Минералогия Западного Алтая.— Изв. Томск. ун-та, 1915, кн. 62, стр. 1—763.
Салтыкова В. С. Анализы минералов, содержащих редкие элементы, выполненные химической лабораторией Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР за 1954—1957 гг.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 189—208.
Семенов Е. И. Куплетскит — новый минерал группы астрофиллита.— Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 5, стр. 933—936.
Семенов Е. И. Окислы и гидроокислы титана и ниобия в Ловозерском щелочном массиве.— Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 1, стр. 41—59.
Семенов Е. И., Бонштедт-Куплетская Э. М., Молева В. А., Слудская Н. Н. Виноградовит — новый минерал.— Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 3, стр. 617—620.
Семенов Е. И., Бурова Т. А. О новом минерале лабунцовите и о так называемом титаноэльпидите.— Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 6, стр. 1113—1116.
Семенов Е. И., Казакова М. Е., Симонов В. И. Новый циркониевый минерал сейдозерит и другие минералы группы велерита в щелочных пегматитах.— Записки ВМО, 1958, ч. 87, вып. 5, стр. 590—597.
Семенов Е. И., Чжан Пэй-шань. Новый минерал — бафертисит.— Sci. Record. N. s., 1959, **3**, № 12, p. 652—655.
Сердюченко Д. П. О кристаллохимической роли титана в слюдах.— Докл. АН СССР, 1948, **59**, № 4, стр. 739—742.
Ситнин А. А., Леонова Т. Н. О находке стрюверита в экзоконтактовых грейзенах одного из массивов в Восточной Сибири.— Докл. АН СССР, 1961, **137**, № 3, стр. 685—687.
Ситнин А. А., Разина И. С. О химическом составе литиевых слюд метасоматически измененных гранитов.— Геохимия, 1963, № 7, стр. 695—699.
Слепнев Ю. С. О минералах группы ринколита.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 3, стр. 63—75.
Слепнев Ю. С., Мелентьев Г. Б. Особенности распределения тантала и ниобия в редкометальных гранитных пегматитах Саян.— Геохимия, 1962, № 3, стр. 280—284.
Солодов Н. А. О распределении редких элементов в минералах редкометальных гранитных пегматитов.— Геохимия, 1958, № 8, стр. 747—756.
Солодов Н. А. Некоторые закономерности распределения редких элементов в отчетливо зональных гранитных пегматитах.— Геохимия, 1959, № 4, стр. 316—327.
Солодов Н. А. Внутреннее строение и геохимия редкометальных гранитных пегматитов. М., Изд-во АН СССР, 1962. 234 стр.
Тихоненков И. П., Семенов Е. И., Казакова М. Е. Первая находка эльпидита в Союзе.— Докл. АН СССР. 1957, **114**, № 5, стр. 1101—1103.

Тихоненкова Р. П., Казакова М. Е. Власовит — новый силикат циркония из Ловозерского массива.— Докл. АН СССР, 1961, **137**, № 4, стр. 944—946.
Хрущов К. Д. Сообщение об анализах самарскита, пирохлора, танталита и ниобита.— Записки Минер. об-ва, 1894, ч. 31, стр. 415—417.
Черник Г. П. Химическое исследование уральского ильменорутила.— Изв. РАН, серия 6, 1921, **15**, стр. 425—428.
Щербина В. В. Геохимические особенности элементов диагонального ряда периодической системы Ti—Nb—W.— Докл. АН СССР, 1952, **85**, № 4, стр. 839—841.
Юрк Ю. Ю. Приазовит — новый минерал.— Докл. АН УССР, 1941, № 3, стр. 15—22.
Юрк Ю. Ю. Редкие минералы в пегматитах Приазовья. Киев, Изд-во АН УССР, 1956. 68 стр.
Bandy M. C. The Ribaue-Alto Ligonna pegmatites district. Portuguese East Africa.— Rocks and Minerals, 1951, **26**, № 9/10, p. 512—521.
Behrend F., Berg G. Chemische Geologie. Stuttgart, 1927, 597 S.
Bjørlykke H. Ein Betafitmineral von Tangen bei Kragerö.— Norsk geol. tidsskr., 1931, **12**, S. 73—88.
Bjørlykke H. Scheteligite, a new mineral.— Norsk geol. tidsskr., 1937, **17**, H 1, S. 47—49.
Bowley H., Taylor E. R. Simposonite from Tabba — Tabba, Western Australia.— J. Roy. Soc. W. Australia, 1939, **25**, p. 89—93.
Brögger W. C. Die Mineralien der südnorwegischen Granitpegmatitgänge.— Skr. Norske vid.-akad. Oslo, Math.-naturw. Kl., 1906, № 6, S. 1—162.
Clarke F. W., Washington H. S. The average chemical composition of igneous rocks.— Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1922, 8, № 1, p. 108—115.
Degenhardt H. Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphäre.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **11**, № 4, p. 279—309.
Ekeberg A. G. Uplysning om itterjordens egeuskaper, i synnerhet i jämförelse med berglljorden: om de fossilier, hvari, förstnäm nde jord innehälles, sant om en ny uptackt, kroff ax metallisk.— Nya handl. vet.-acad. i Stockholm, 1802, **23**, S. 68—83.
Ellsworth H. V. Rare — element minerals of Canada.— Geol. Surv. Canada, ser. Econ. Geol., 1932, № 11, p. 1—272.
Fleischer M., Murata K. J., Fletcher J. D., Perry F. N. Geochemical association of niobium (columbium) with titanium and its geological and economic significance.— Circ. Geol. Surv. America, 1952, № 225, p. 1—13.
Goldschmidt V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks.— J. Chem. Soc., 1937, № 3/4, p. 655—673.
Guimaraes D. Eschwegeita, novo mineral encontrado em Minas Gerais.— Bol. Inst. brasil. ciênc., 1926, **2**, № 1, p. 1—2.
Hauser O. Über den sogenannten Dysanalyt von Vogtsburg in Kaiserstuhl.— Z. anorgan. und allgem. Chem., 1908, **60**, H. 3, S. 237—241.
Hauser O., Herzfeld H. Über ein uralisches Vorkommen von Blomstrandin.— Zbl. Mineral., Geol. und Paläontol., 1910, S. 756—764.
Hauser O., Wirth F. Die Erden der Euxenite.— Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1909, **42**, 4, S. 4443—4447.
Headden W. P. Columbite and tantalite from the Black Hills of Sounth Dakota.— Amer. J. Sci., 1891, **41**, № 242, p. 89—102.
Hevesy G. Chemical analysis by x-rays and its applications. N. Y.— London, 1932, 333 p.
Hurlbut C. S. Bismutotantalite from Brazil.— Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 3/4, p. 178—183.
Lacroix A. Sur un groupe des niobotantalates cubiques radioactifs, des pegmatites du Vakinankaratra.— Bull. Soc. franç. minéral, 1912, **35**, № 2, p. 87—92.
Lacroix A. Mineralogie de Madagascar. T. 1—3. Paris, 1922—1923. T. 1, 1922. 624 p.; т. 2, 1922. 694 p.; т. 3, 1923. 450 p.
Macgregor A. M. Simpsonite and other tantalates from Bikita, Southern Rhodesia.— Mineral. Mag., 1946, 27, № 192, p. 157—165.
Melon J., Toussaint J. La thoréaulitede Kubitaka (Punia, Maniema, Congo belge) et la cristallographie de la thoréaulite.— Ann. Soc. géol. Belgique, 1950, **50**, № 1—3, p. 25—32.
Penfield S. L., Ford W. E. On stibiotantalite.— Amer. J. Sci., 1906, **22**, № 127, p. 61—77.
Permingeat F. Sur kes niobo-tantalates de l'Anli-Atlas, Maroc: tapiolite et columbite.— Bull. Soc. franaç. minéral., 1955, 78, № 1/3, p. 123—156.
Prior G. T., Zambonini F. On strüverite and its relation to ilmenorutile.— Mineral Mag., 1908, **15**, № 68, p. 78—89.
Quensel P. Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXV.— Geol. fören. i. Stockholm förhandl., 1945, **67**, H. 1, № 440, S. 1—27.

Rammelsberg C. F. Über die natürlichen Tantal- und Niobverbindungen. 2. (Yttrotantalit, Fergusinit, Polykras und Euxenit.).— Monatsber. Kgl. Preuss. Akad. Wiss., 1871, August, S. 406—431.
Raskama K. On the geochemistry of columbium.— Science, 1947, **106**, № 2740, p. 13—15.
Rankama K. On the geochemistry of niobium.— Ann. Acad. sci. fenn., ser. A, III, 1948, № 13, S. 5—55.
Rankama K. On the geochemistry of tantalum.— Bull. Commiss. géol. Finnlande, 1944, № 133, p. 1—78.
Schröcke H. Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe.— Heildelberg, Beitr. Mineral. und Petrogr., 1960, **7**, H. 3, S. 166—206.
Shibota Y., Kimura K. Analyse of columbite, samarskite, ishikawaite.— J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., 1922, **43**.
Simpson E. S. Further occurrences of tantalum and niobium in Western Australia.— Rept. Australia. Assoc. Advancement Sci., 1909/1910, **12**, p. 310—315.
Simpson E. S. Famous mineral localities — Wodgina, N.-W. Australia.— Amer. Mineralogist, 1928, **13**, № 9, p. 457—468.
Simpson E. S. The mineralogy of Western Australia.— J. Roy. Soc. W. Australia, 1935—1936, **2**, p. 1—18.
Thoreau J., Gastellier S., Herman P. Sur une thoreaulite du Ruanda Occidental.— Ann. Soc géol. Belgique, 1950, **73**, № 8, p. 213—218.
Tongeren W. Contributions to the knowledge of the chemical compositions of the Earth's crust in the East Indian archipelago. I—II. Amsterdam, 1938. 181 p.
Walker Th. L., Parsons A. L.$_1$ Hatchettolite and associated minerals from Hybla, Ontario Studies Univ. Toronto, ser. geol., 1923, № 16, p. 21—24.
Walker Th. L., Parsons A. L.$_2$ Schattering of minerals and rocks about inclisions.— Studies Univ. Toronto, ser. geol., 1923, № 16, p. 25—28.
Wayland E., Spenser L. Bismutotantalite, a new mineral from Uganda.— Mineral. Mag., 1929, **22**, № 127, p. 185—192.
Weibull M. Öfver hjelmitens kristallform och kemiska natur.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1887, **9**, H. 5, № 110, S. 371—380.
Weidmann S., Lenher V. Marignacite, a new variety of pyrochlore from Wausaum Wisconsin.— Amer. J. Sci., 1907, **23**, № 136, p. 287—292.

КАДМИЙ

Алявдин В. Ф., Бетехтин А. Г. Сфалерит.— В кн.: Минералы СССР. Т. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940, стр. 118—183.
Багратишвили Т. Д. К минералогии полиметаллических проявлений юго-западной части Локского массива.— Труды Геол. ин-та АН ГрузССР, минералого-петрограф. серия, 1961, **5**, стр. 65—84.
Бадалов С. Т., Еникеев М. Р. К геохимии кадмия в Алмалыкском и Алтын-Топканском рудных полях Карамазара.— Геохимия, 1959, № 4, стр. 328—335.
Барабанов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Т. 1. Букука — Белуха. Л., Изд. ЛГУ, 1961. 360 стр.
Баранов В. Д. Первичная зональность оруденения и распределение редких элементов в полиметаллических месторождениях Зыряновского рудного района (Рудный Алтай).— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 10.
Блешинский С. В., Абрамова В. Ф. Химия индия. Фрунзе, 1958. 371 стр.
Болгов Г. П., Вейц Б. И., Петровская Н. М., Покровская И. В., Розыбакиева Н. А., Ташинина М. В. Минералы Рудного Алтая. Т. 2. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1957. 424 стр.
Бродин Б. В. Вюртцит из месторождения Кен-Шаныk.— Труды Минер. музея АН СССР, 1961, вып. II, стр. 157—170.
Бурьянова Е. З. К минералогии и геохимии кадмия в осадочных породах Тувы.— Геохимия, 1960, № 2, стр. 177—182.
Вагер Л. Р., Митчелл Р. Л. Предварительные данные о распределении редких элементов в породах интрузии Скаергаард, Гренландия.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 169—182.
Вахрушев В. А. Вопросы минералогии, геохимии и генезиса железных руд Кондомского района Горной Шории (Западная Сибирь). Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1959, 190 стр.
Вейц Б. И., Покровская И. В., Болгов Г. П. Минералы Рудного Алтая. Т. 1. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1957. 344 стр.
Вернадский В. И. Опыт описательной минералогии. Т. 1. Самородные элементы. 15. Химический состав земной коры.— В кн.: Вернадский В. И. Избранные сочинения. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 23—26.

Виноградов А. П. Примечания редактора.— В кн.: Вернадский И. В. Избранные сочинения. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 361—367.
Вихерт А. В., Возин В. Ф., Ивенсон Ю. П., Каширцев А. С., Прощенко Е. Г. Геолотическое строение и рудоносность Западного Верхоянья.— Труды Якутск. фил. СО. АН СССР, серия геол., 1961, сб. 5, стр. 1—211.
Газизова К. С. Геолого-структурные и генетические особенности медного месторождения Коунрад. М., Госгеолтехиздат, 1957. 130 стр.
Гармаш А. А. Особенности распространения редких элементов в полиметаллических месторождениях Змеиногорского района Рудного Алтая.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 3—19.
Гинзбург А. И., Смирнов Ф. Л., Чернышева Л. В., Шманенков И. В., Момджи Г. С., Григорьев В. М. Минералы германия и их месторождения.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 5. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 1—112.
Грачева О. С., Золотова И. В. Характерные особенности некоторых оловорудных месторождений среднего течения р. Колымы.— Записки ВМО, 1959, ч. 88, вып. 3, стр. 275—285.
Еникеев М. Р. Галениты из Юго-западного Карамазара.— Записки Узбекист. отд. ВМО, 1959, вып. 13, стр. 14—34.
Жариков В. А. Условия образования скарновых руд.— В кн.: Генетические проблемы руд. М., Госгеолтехиздат, 1960, стр. 38—49.
Забарина Т. В., Лапина В. В., Минаева Н. А. Распределение индия в касситерите, сфалерите и халькопирите Лифудзинского оловорудного месторождения.— Геохимия, 1961, № 2, стр. 156—161.
Захаров Е. Е., Юшко С. А. Карпушихинское медно-цинковое месторождение на Среднем Урале. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1936. 110 стр.
Иваницкий Т. В., Везиришвили Е. К. Минералогия и геохимия полиметаллического оруденения Мерисского рудного поля (Аджария).— Труды Геол. ин-та АН ГрузССР, серия минералого-петрограф., 1961, 5, стр. 5—44.
Иваницкий Т. В., Гварамадзе Н. Д. К вопросу содержания и распространения некоторых рассеянных элементов в главнейших сульфидах свинцово-цинковых и полиметаллических месторождений Грузии.— Геохимия, 1960, № 2, стр. 139—148.
Иваницкий Т. В., Цинцадзе Г. В. Вюртцит в близповерхностных низкотемпературных свинцово-цинковых рудах Грузии.— Сб. трудов Геол. ин-та АН ГрузССР, 1959, стр. 51—60.
Иванов В. В. О некоторых случаях унаследования двойникового строения минералов.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 173—180.
Иванов В. В. О явлениях гипогенного замещения минералов в касситерито-сульфидных рудах.— Геология рудных месторождений, 1960, № 4, стр. 85—95.
Иванов В. В.$_1$ К геохимии кадмия в месторождениях Депутатской группы.— Геохимия, 1961, № 2, стр. 150—155.
Иванов В. В.$_2$ Новые данные по геохимии акцессорных элементов в касситерито-сульфидных рудах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 7, стр. 26—49.
Иванов В. В. О парагенезисах гидротермальных месторождений, их геохимических особенностях и возможных источниках оруденения.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 10.
Краус К. А., Нельсон Ф. Исследование продуктов деления с помощью анионного обмена.— В кн.: Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, стр. 353—384.
Кузнецов К. Ф. Редкие и рассеянные элементы в рудах некоторых полиметаллических месторождений Нерчинско-Заводской группы.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 49—73.
Куликова М. Ф. Поведение рассеянных элементов в зоне окисления полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья.— Геохимия, 1962, № 2, стр. 154—163.
Лазаренко Е. К. Новое в минералогии соленосных отложений окрестностей Трускавца.— Минер. сб. Львовск. геол. об-ва при ун-те, 1953, № 7, стр. 85—96.
Малиновский Ф. М. О сульфидоносных фосфоритах Подолии.— Записки ВМО, 1955, ч. 84, вып. 1, стр. 30—42.
Малюга Д. П. О кадмии в организмах.— Докл. АН СССР, 1941, **31**, № 2, стр. 145—147.
Мейтув Г. М. Редкие элементы в свинцово-цинковых месторождениях Кличкинского района (Восточное Забайкалье).— В кн.: Краткие сообщения по научно-исследовательским работам ИМГРЭ за 1959 г. Вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 60—65.
Мейтув Г. М. К геохимии редких элементов свинцово-цинковых месторождений Кличкинского района (Восточное Забайкалье).— Геохимия, 1962, № 7, стр. 598—609.
Могаровский В. В., Россейкин Л. В. К геохимии редких и рассеянных элементов Майхуринского оловянно-вольфрамового месторождения (Центральный Таджикистан).— Геохимия, 1961, № 6, стр. 526—534.
Моисеева М. И. Сфалериты Юго-западного Карамазара.— Записки Узбекист. отд. ВМО, 1959, вып. 13, стр. 35—51.

Нестерова Ю. С. О химическом составе сфалеритов.— Труды Минер. музея АН СССР, 1961, вып. 11, стр. 65—102.

Нечелюстов Н. В., Попова Н. Н., Минцер Э. Ф. Распределение элементов-примесей в процессе гипогенного минералообразования в свинцово-цинковых и медно-молибденовых месторождениях Карамазара.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 5, стр. 3—42.

Ноддак И., Ноддак В. Геохимия рения.— В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 2. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1935, стр. 73—109.

Овчинников Л. Н. Контактово-метасоматические месторождения Среднего и Северного Урала.— Труды Горного-геол. ин-та, 1960, вып. 39, стр. 1—495.

Орлова З. В. Сб. химических анализов руд и минералов месторождений полезных ископаемых Северо-Востока СССР.— Труды Всес. Магаданск. научно-иссл. ин-та, 1956, 2, стр. 1—160.

Осетров О. А. Новый тип колчеданно-полиметаллического оруденения на Урале.— Сб. научн. трудов Московск. ин-та цветных металлов и золота, 1957, № 27, стр. 341—357.

Поляков Г. В. О генетических связях железооруденения с интрузиями.— Геология и геофизика, 1962, № 6, стр. 3—14.

Прокопенко Н. М., Боровик С. А., Влодавец Н. И., Лизунов Н. В. Геохимия индия. М., 1953. 271 стр. (Рукопись). Библиотека ИМГРЭ.

Росляков Н. А. К поведению кадмия в зоне окисления.— Геология и геофизика, 1962, № 1, стр. 126—129.

Рузматов С. Р. Редкие и рассеянные элементы медно-молибденовых месторождений Алмалыкского рудного поля (Узбекская ССР).— Автореф. дисс., представленной на соискание ученой степени кандидата геол.-мин. наук. Ташкент — М., 1961, 21 стр.

Сандделл Э. Б., Голдич С. С. Редкие металлы некоторых американских изверженных пород.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 183—227.

Смирнов С. С. К минералогии некоторых полиметаллических руд Забайкалья.— В кн.: Смирнов С. С. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 18—128.

Удодов П. А., Парилов Ю. С. О некоторых закономерностях миграции металлов в природных водах.— Геохимия, 1961, № 8, стр. 703—707.

Фурман Е. П. О минералах, выполняющих внутренние полости фосфоритовых конкреций Подолии.— Минер. сб. Львовск. геол. об-ва при ун-те, 1953, № 7, стр. 97—108.

Хетчиков Л. Н. Геологическое строение и минералогия месторождения «Первый Советский рудник» (Тетюхе).— Труды Дальневост. фил. АН СССР, серия геол., 1960, 4, стр. 53—167.

Холодов В. Н. Некоторые вопросы поведения редких и рассеянных элементов в осадочном процессе.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 19—48.

Цинцадзе Г. В., Швелашвили А. Э. О кристаллохимической природе кадмия в сфалеритах Грузии.— Сообщение АН ГрузССР, 1960, 25, № 1, стр. 33—35.

Черукури-Боррещвара. Геохимия кадмия, индия, железа и марганца в сульфидных месторождениях садонского типа.— Автореф. канд. дисс. М., 1961. 16 стр.

Читаева Н. А. Геология и вещественный состав руд некоторых свинцово-цинковых месторождений Кадаинско-Покровского района (Восточное Забайкалье).— Автореф. канд. дисс. М., 1962. 32 стр.

Щербина В. В. Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в зоне гипергенеза.— Сов. геология, 1962, сб. 6, стр. 94—103.

Эфендиев Г. Х. Гидротермальный рудный комплекс северо-восточной части Малого Кавказа.— Минералогия и геохимия. Баку, Изд-во АН АзССР, 1957. 301 стр.

Юдин И. М. Минеральный состав руд и редкие элементы Самарского пирротин-полиметаллического месторождения на Рудном Алтае.— В кн.: Третья конференция молодых научных сотрудников ИМГРЭ АН СССР. Тезисы докладов. М., 1961, стр. 27—28.

Юшко-Захарова О. Е. Геохимия селена и теллура в медно-никелевых месторождениях.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 10.

Якжин А. А. К металлогении Нагольного кряжа.— Сов. геология, 1945, сб. 8, стр. 29—42.

Ясинская А. А. О зависимости главнейших физических свойств цинковых обманок от химического состава.— Минер. сб. Львовск. геол. об-ва при ун-те, 1951, № 5, стр. 201—210.

Ahlfeld F. Die Zink- und Kadmiumlagerstätten von Berenguela, Bolivien.— Metall und Erz, 1936, 33, H. 23, S. 613—615.

Anderson J. S. Observations on the geochemistry of indium.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, 4, № 5, p. 225—240.

Bilefield L., Vincent E. Determination of cadmium in rocks by neutron-activation analysis.— Analyst, 1961, 86, № 1023, p. 386—391.

Brooks R., Ahrens L. Some observations on the distribution of thallium, cadmium and bismuth in silicate rocks and the significance of covalency on their degree of

association with other elements.—Geochim. et cosmochim. acta, 1961, **23**, № 1/2, p. 100—115.
Brooks R., Ahrens L., Taylor S. The determination of trace elements in silicate rocks by a combined spectrochemical-anion exchange technique.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, **18**, № 3/4, p. 162—178.
Buerger M. J. Derivative crystal structures.— J. Chem. Phys., 1947, **15**, № 1, p. 1—16.
Carmichael I., McDonald A. The colorimetric and polarographic determination of some trace elements in the standart rocks G-1 and W-1.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, **22**, № 2/4, p. 87—93.
Edwards A. B. Cadmium in the Broken Hill lode.— Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1955, № 176, p. 71—96.
Fleischer M., Stevens R. Summary of new data on rock samples G-1 and W-1.— Geochim. et cosmochim. acta, 1962, **26**, May, p. 525—543.
Fryklund V., Fletcher J. D. Geochemistry of sphalerite from the Star mine Coeur d'Alene district, Idaho.— Econ. Geol., 1956, **51**, № 3, p. 223—247.
Gabrielson O. Stidier över elementfördelningen i zinkbländen fran Svenska fyndorter.— Sver. geol. undersökn. Arsbok, ser. C, 1945, № 468, S. 1—52.
Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954, p. 730 [Cd, p. 268—273].
Goldsmith J. R. Cadmium-dolomite and the system $CdCO_3$—$MgCO_3$.— Bull. Geol. Soc. America, 1958, **69**, № 12, pt. 2, p. 1570—1571.
Haberlandt H. Die Bedeutung der Spurenelemente in der geochemischen Forschung.— Monatsh. Chem., 1947, **77**, S. 293—323.
Harańczyk C. Pierwiastki śladowe w mineralach Kruszcowych ze ślasko-krakowskich zloz cynkowo-olowianych.— Biul. Inst. geol., 1957, **4**, № 115, S. 63—126.
Harańczyk C. Distribution of cadmium among various ZnS varieties occurring in the Silesia — Cracow region.— Bull. Acad. polon. sco. Cl. III, 1960, 8, № 4, p. 245—249.
Harwood H. F. The greenockite locallty at Bishoptor Scotland.— Amer. Mineralogist, 1951, **36**, № 7/8, p. 630.
Hurlbut C. S. J. The wurtzite-greenockite series.— Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 3/4, p. 184—190.
Kröger F. A. Solid solutions in the ternary system ZnS—CdS—MnS.— Z. Kristallogr., 1939, **102**, H. 2, S. 132—135.
Kullerud G. The FeS—ZnS system, a geological thermometer.— Norsk geol. tidsskr., 1953, **32**, H. 2/4, S. 61—147.
Lundegårdh P. H. Some aspects to the determination and distribution of zinc.— Ann. Roy. Ang. Coll. Sweden, 1948, **15**.
Mookherjee A. Certain aspects of the geochemistry of cadmium.— Geochim. et cosmochim. acta, 1962, **26**, p. 351—360.
Mullin J. B., Riley J. P. Cadmium in sea water.— Nature, London, 1954, **174**, № 4418, p. 42.
Muta K. The variation of FeS solibility in sphalerite from Kyushu and its relation with minor elements.— Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., 1958, **7**, p. 139—162.
Oftedal I. Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer zinkblendeführender Vorkommen.— Skr. Norske vid.-akad. Oslo. Mat.-naturv. Kl., 1940, № 8, S. 103.
Palache Ch. The minerals of Franklin and Sterling Hill, Sussex county, New Jersey.— Geol. Surv. Profess. Paper, 1935, № 180, p. 1—135.
Preuss F. Beiträge zur spectroanalytischen Methodik. II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi durch fraktionierte Destillation.— Z. angew. Mineral., 1940, **3**, H. 1, S. 8—20.
Roedder E. Studies of primary fluid inclusions in sphalerite crystals from the OH vein, Greede, Colorado. (Abst.)— Econ. Geol., 1960, **55**, № 6, p. 1337.
Sandell E. B., Goldick S. S. The rarer metallic constituents of some american igneous rocks.— J. Geol., 1943, **51**, № 2, p. 99—115; № 3, p. 167—189.
Schroll E. Über Unterschiede im Spurengehalt bei Wurtziten, Schalenblenden und Zinkblenden.— Sitzungsber. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl. Abt. 1, 1953, **162**, H. 5, S. 305—332.
Schroll E. Ein Beitrag zur geochemischen Analyse Ostalpiner Blei — Zink — Erze. Tl. 1.— Mitt. Österr. mineral. Ges., 1954, Sonderh. 3, S. 1—85.
Shazly E. M., Webb J. S., Williams D. Trace elements in sphalerite galena and associated minerals from the British Isles.— Bull. Instn. Mining and Metallurgy, 1957, № 604, p. 241—271.
Skinner B. J., Barton P. B. The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite.— Amer. Mineralogist, 1960, **45**, № 5/6, p. 612—625.
Stoiber R. E. Minor elements in sphalerite.— Econ. Geol., 1940, **35**, № 4, p. 501—519.
Vincent E., Bilefield L. Cadmium in rocks and minerals from the Skaergaard intrusion, East Greenland.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, **19**, № 1, p. 63—69.

Wager L. R., Deer W. A. The petrology of the Skaergaard intrusion, Kangerdlugssuaq, East Greenland.— Medd. Grønland, 1939, **105**, № 4, S. 1—352.
Warren H., Thompson R. Sphalerites from Western Canada.— Econ. Geol., 1945, **40**, № 5, p. 309—335.
Wedepohl K. H. Untersuchungen zur Geochemie des Zinks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, **4**, № 2/3, p. 93—142.
Zabiňske W. Geochemistry of cadmium in the oxidation zone of Silesia — Cracow zinc and lead ore deposits.— Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1960, **8**, № 4, p. 251—254.

ГАЛЛИЙ

Абрамов Ф. И., Русанов А. К. Спектроскопическое исследование цинковых обманок на германий, индий, кадмий и галлий.— Труды ВИМС, 1939, вып. 141, стр. 1—48.
Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. М., Изд. Московск. ун-та, 1959. 224 стр.
Белов Н. В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов.— В кн.: Вопросы петрографии и минералогии. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 7—13.
Борисенок Л. А. Распределение галлия в горных породах Советского Союза.— Геохимия, 1959, № 1, стр. 46—59.
Борисенок Л. А., Злобин Б. И. Галлий в щелочных породах массива гор Сандык (Северная Киргизия).— Геохимия, 1959, № 6, стр. 505—512.
Борисенок Л. А., Рябчиков И. Д. Галлий в минералах слюдоносных пегматитов месторождения Тэдино.— Геохимия, 1962, № 1, стр. 62—66.
Борисенок Л. А., Таусон Л. В. Геохимия галлия в гранитоидах Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань).— Геохимия, 1959, № 2, стр. 145—151.
Брицке Э. В., Капустинский А. Ф., Веселовский Б. К., Шамовский Л. М., Ченцова Л. Г., Анваер Б. И. Термические константы неорганических веществ.— М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949. 1012 стр.
Вершковская О. В. Генетические типы месторождений галлия и их промышленное значение.— Разведка и охрана недр, 1957, № 10, стр. 1—6.
Вершковская О. В., Краснова В. С., Салтыкова В. С., Первухина А. Е. Галлий. Методы исследований, распространение в горных породах и минералах, типы месторождений. Краткие сведения по применению и экономике галлия в зарубежных странах. М., Изд-во АН СССР, 1960. 146 стр.
Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов морской воды.— Успехи химии, 1944, **13**, вып. 1, стр. 3—34.
Герасимовский В. И., Тузова А. М., Борисенок Л. А., Рассказова В. С. Галлий в породах Ловозерского щелочного массива.— Геохимия, 1959, № 5, стр. 449—454.
Гиллебрандт В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957. 1016 стр.
Гинзбург А. И., Смирнов Ф. Л., Чернышева Л. В., Шманенков И. В., Мамджи Г. С., Григорьев В. М. Минералы германия и их месторождения.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 5. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 1—112.
Елисеев Э. Н. Исследование химического состава природных пирротинов.— Вестн. ЛГУ, серия геол. и геогр., 1958, вып. 1, стр. 24—35.
Клейнер К. Е., Гридчина Г. И. Фтористые комплексы галлия (**III**) в водных растворах.— Ж. неорган. химии, 1960, **5**, вып. 1, стр. 202—208.
Кузнецов К. Ф., Мейтув Г. М., Читаева Н. А. и Лизунов Н. В. Закономерности распределения редких элементов в полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 162—179.
Лазаренко Е. К. О химическом составе цинковых обманок Донецкого бассейна.— Записки ВМО, 1944, ч. 73, вып. 1, стр. 36—47.
Лазаренко Е. К. Цинковые обманки колчеданных залежей Среднего Урала.— Ученые записки Львовск. ун-та, 1955, **35**, вып. 8, стр. 72—119.
Мищенко К. П. Сольватация ионов в растворах электролитов. I. Химические теплоты сольватации отдельных ионов и приближенное вычисление энергии сольватации.— Ж. физ. химии, 1952, **26**, вып. 12, стр. 1736—1760.
Нокколдс С. Р., Митчелл Р. Л. Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород: исследование связи между основными и рассеянными элементами изверженных пород и их минералов.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 295—366.
Северов Э. А., Вершковская О. В. О поведении галлия в процессе альбитизации гранитоидов.— Докл. АН СССР, 1960, **135**, № 6, стр. 1498—1500.
Слепнев Ю. С. О содержании галлия в гранитных пегматитах Саян.— Геохимия, 1962, № 7, стр. 637—639.

Смирнов В. И., Гончарова Т. Я. Геологические особенности образования колчеданных месторождений западной части Северного Кавказа.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 2, стр. 3—15.
Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа. (Опыт фациально-геохимического исследования).— Труды ИГН АН СССР, 1959, вып. 23, стр. 1—223.
Теренин А. Н. Спектроскопия газов и растворов под сверхвысоким давлением.— Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1943, № 5, стр. 371—380.
Эфендиев Г. Х., Нейман-Заде Б. Галлий в важнейших сульфидах и алунитах Азербайджанской ССР.— Докл. АН АзербССР, 1947, 3, № 8, стр. 352—355.
Ясинская А. А. Зависимость свойств цинковых обманок от химического состава.— Автореф. канд. дисс. Львов, Изд. Львовск. ун-та, 1951. 7 стр.
Яценко С. П., Деменев Н. В. Исследование осаждения гидрата окиси галлия из щелочных растворов при карбонизации.— Ж. неорган. химии, 1959, 4, вып. 4, стр. 869—876.
Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951. 252 стр.
Burton J. D., Cuklin F., Riley J. P. The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **16**, № 1/3, p. 151—180.
Cornwall H. R., Rose H. J., Jr. Minor elements in Keweenawan lavas, Michigan.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **12**, № 3, p. 209—224.
Fryklund C. I., Fletcher J. D. Geochemistry of sphalerite from the Star Mine Coeur d'Alene district, Idaho.— Econ. Geol., 1956, **51**, № 3, p. 223—247.
Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. Chemistry of Pacific pelagic sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1958, **13**, № 2/3, p. 153—212.
Goldschmidt V., Peters C. Zur Geochimie des Galliums.— Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl., 1931, **1**, S, 165—183.
Gordon M., Murata K. J. Minor elements in Arkansas bauxite.— Econ. Geol., 1952, **47**, № 2, p. 169—180.
Gordy W., Thomas W. J. Electronegativities of the elements.— J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, p. 439—444.
Hahn H., Frank G. Zur Struktur des Ga_2S_3.— Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **278**, № 5—6, S. 333—339.
Hahn H., Frank G. Über die Kristallstruktur des GaS.— Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **278**, № 5—6, S. 340—348.
Hahn H., Klinger W. Über die Kristallstrukturen von Ga_2S_3, Ga_2Se_3, Ga_2Te_3.— Z. anorgan. und allgem. Chem., 1949, **259**, № 1—4, S. 135—142.
Hill G., Roy R., Osborn E. The system aluminia-gallia — water.— J. Amer. Chem. Soc., 1952, **35**, № 6, p. 135—142.
Howie R. A. The geochemistry of the charnockite series of Madras, India.— Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1955, **62**, pt. 3, p. 725—768.
Ishikawa H., Kuroda K., Hamaguchi H. Minor elements in the porphyritic orthoclase and biotite of Yakushima granite — J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists, 1962, **47**, № 3, p. 81—85.
Laves F., Goldsmith J. K. The superstructure of gallium and germanium — containing anorthites.— Acta crystallogr., 1954, **7**, № 1, p. 131—132.
Ringwood A. E. The principles governing trace — elements behaviour during magmatic crystallization.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7**, № 5/6, p. 242—254.
Roy R., Hill G., Osborn E. Polymorphism of Ga_2O_3 and the system Ga_2O_3—H_2O.— J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, № 3, p. 719—722.
Roy R., Hill G., Osborn E. Polymorphs of aluminia and gallia.— Industr. and Engng. Chem., 1953, **45**, № 4, p. 819—820.
Sen N., Nockolds S. R., Allen R. Trace elements in minerals from rocks of the Southern California batholith.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **16**, № 1/3, p. 58—78.
Shaw D. M. The geochemistry of gallium, indium, thallium. A review. In: «Physics and chemistry of the Earth». Vol. 2. London — N. Y., 1957, p. 164—211.
Strunz H., Geier B. H., Seeliger E. Gallit, $CuGaS_2$, das erste selbständige Galliummineral, und seine Verbreitung in den Erzen der Tsumeb- und Kipushi-Mine.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1958, H. 11/12, S. 241—264.
Wager L. R., Mitchell R. L. Trace elements in suite of Hawaiian lavas.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, **3**, № 5, p. 217—223.
Walenczak Z. Gallium content in feldspars of the granites and pegmatites of Karkonosze and Strzegom (Lower Silesia).— Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1959, **7**, № 8, p. 595—603.
Wilkinson J. F. G. The geochemistry of a differentiated teschenite sill near Gunnedah, New South Wales.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **16**, № 1/3, p. 123—150.

ИНДИЙ

Абрамов Ф. И., Русанов А. К. Спектроскопическое исследование цинковых обманок на германий, индий, кадмий и галлий.— Труды ВИМС, 1939, вып. 141, стр. 1—48.

Андерсен Дж. С. Геохимия индия.—В кн.: Геохимия редких элементов. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1959, стр. 305—333.

Аренс Л. Х., Либенберг У. Р. Олово и индий в слюдах по данным спектрохимических определений.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 78—84.

Барсуков В. Л. К геохимии олова.— Геохимия, 1957, № 1, стр. 36—45.

Блешинский С. В., Абрамова В. Ф. Химия индия. Фрунзе, 1958. 371 стр.

Бокий Г. Б., Ходашова Т. С. Кристаллохимия индия.— Минер. сб. Львовск. геол. об-ва при ун-те, 1959, № 13, стр. 53—64.

Боровик С. А., Прокопенко Н. М., Покровская Т. Л. Распределение индия в горных породах.— Докл. АН СССР, 1939, 25, № 7, стр. 620—623.

Вершковская О. В., Краснова В. С., Салтыкова В. С., Первухина А. Е. Галлий. Методы исследования, распространение в горных породах и минералах, типы месторождений. Краткие сведения по применению и экономике галлия в зарубежных странах. М., Изд-во АН СССР, 1960. 146 стр.

Вишневский А. С. Новые данные о распространении индия в минералах зоны окисления.— Геохимия, 1958, № 7, стр. 682—685.

Влодавец Н. И. Химические свойства индия.— В кн.: Прокопенко Н. М., Боровик С. А., Влодавец Н. И., Лизунов Н. В. Геохимия индия. М., 1953, стр. 33—38. (Рукопись). Библиотека ИМГРЭ.

Гармаш А. А. Особенности распространения редких элементов в полиметаллических месторождениях Змеиногорского района Рудного Алтая.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 3—19.

Гармаш А. А., Кузнецов К. Ф., Мейтув Г. М. Особенности распространения редких элементов в свинцово-цинковых месторождениях и методика их изучения для подсчета запасов.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 6, стр. 56—71.

Генкин А. Д., Муравьева И. В. Индит и джалиндит — новые минералы индия. Зап. ВМО, 1963, ч. 92, вып. 4.

Гинзбург А. И., Смирнов Ф. Л., Чернышева Л. В., Шманенков И. В., Мамджи Г. С., Григорьев В. М. Минералы германия и их месторождения. В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 5. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 1—112.

Громов Б. В. Осаждение гидроокисей в гидрометаллургии цинка.— Цветные металлы, 1948, № 3, стр. 29—36.

Жариков В. А. Условия образования скарновых руд.— В кн.: Генетические проблемы руд. М., Госгеолтехиздат, 1960, стр. 38—49.

Забарина Т. В., Лапина В. В., Минаева Н. А. Распределение индия в касситерите, сфалерите и халькопирите Лифудзинского оловорудного месторождения.— Геохимия, 1961, № 2, стр. 156—161.

Иванов В. В.$_1$ О геохимической специфике Тихоокеанского пояса — повышенной индиеносности месторождений.— В кн.: Материалы к Первой Всесоюзной конференции по геологии и металлогении Тихоокеанского рудного пояса. Вып. 1. Владивосток, Приморск. книжн. изд-во, 1960, стр. 24—25.

Иванов В. В.$_2$ О некоторых особенностях поведения индия в месторождениях различного возраста.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 8, стр. 94—97.

Иванов В. В.$_3$ О явлениях гипогенного замещения минералов в касситерито-сульфидных рудах.— Геология рудных месторождений 1960, № 4, стр. 85—95.

Иванов В. В. Новые данные по геохимии акцессорных элементов в касситерито-сульфидных рудах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 7, стр. 26—49.

Иванов В. В. Минералого-геохимические черты и некоторые физико-химические особенности формирования касситерито-силикато-сульфидных месторождений Северной Якутии. Геохимия, 1963, № 9, стр. 830—841.

Иванов В. В. О парагенезисах гидротермальных месторождений, их геохимических особенностях и возможных источниках оруденения.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 10.

Иванов В. В. Распространение индия в изверженных породах.— Геохимия, 1963, № 12.

Иванов В. В., Волгин В. Ю. Новые данные о природных концентрациях индия.— Докл. АН СССР, 1960, **130**, № 2, стр. 412—415.

Иванов В. В., Волгин В. Ю., Краснов А. А., Лизунов Н. В.$_1$ Таллий. Основные черты геохимии и минералогии, генетические типы месторождений и геохимические провинции. М., Изд-во АН СССР, 1960. 156 стр.

Иванов В. В., Волгин В. Ю., Лизунов Н. В. О закономерностях размещения концентраций индия.— В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых. Т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 550—587.

Иванов В. В., Лизунов Н. В. Индий в некоторых оловорудных месторождениях Якутии.— Геохимия, 1959, № 4, стр. 336—345.

Иванов В. В., Лизунов Н. В. О некоторых особенностях распространения индия в эндогенных месторождениях.— Геохимия, 1960, № 1, стр. 45—54.

Иванов В. В., Родионов Д. А., Тархов Ю. А. О характере распределения и среднем содержании индия в некоторых минералах из месторождений различных генетических типов. Геохимия. 1963, № 11.

Иванов В. В., Розбианская А. А. Геохимия индия в касситерито-сульфидных рудах.— Геохимия, 1961, № 1, стр. 60—71.

Иванов В. В., Юшко-Захарова О. Е. Находка франкеита в Якутии.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 4, стр. 131—135.

Комарова Г. Н., Новороссова Л. Е. О поведении олова и индия в колломорфных агрегатах касситерита из Джалиндинского месторождения на Малом Хингане.— Геохимия, 1959, № 8, стр. 716—720.

Кузнецов К. Ф. Редкие и рассеянные элементы в рудах некоторых полиметаллических месторождений Нерчинско-Заводской группы (Восточное Забайкалье).— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 49—73.

Кузнецов К. Ф. Индий в сульфосолях свинца.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 10.

Кузнецов К. Ф., Мейтув Г. М., Читаева Н. А., Лизунов Н. В. Закономерности распределения редких элементов в полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 162—179.

Куликова М. Ф. Поведение рассеянных элементов в зоне окисления полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья.— Геохимия, 1962, № 2, стр. 154—163.

Мейтув Г. М. К геохимии редких элементов свинцово-цинковых месторождений Кличкинского района (Восточное Забайкалье).— Геохимия, 1962, № 7, стр. 598—609.

Нечелюстов Н. В., Попова Н. Н., Минцер Э. Ф. Распределение элементов-примесей в процессе гипогенного минералообразования в свинцово-цинковых и медно-молибденовых месторождениях Карамазара.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 5, стр. 3—42.

Полякова О. П. О франкеите из оловянно-полиметаллических руд Смирновского месторождения (Восточное Забайкалье).— Труды Минер. музея АН СССР, 1957, вып. 8, стр. 103—107.

Прокопенко Н. М.$_1$ Поисковые признаки на индий.— Докл. АН СССР, 1941, **31**, № 1, стр. 16—18

Прокопенко Н. М.$_2$ Распространение индия в различных металлогенических циклах СССР.— Докл. АН СССР, 1941, **31**, № 1, стр. 19—21.

Прокопенко Н. М.$_3$ Основные этапы в истории индия в земной коре.— Докл. АН СССР, 1941, **31**, № 9, стр. 903—906.

Прокопенко Н. М., Боровик С. А., Влодавец Н. И., Лизунов Н. В. Геохимия индия. М., 1953. 271 стр. (Рукопись). Библиотека ИМГРЭ.

Пузако В. Д. Исследования в области соединений индия низших валетностей.— Дисс., представленная на соискание ученой степени кандидата хим. наук. Свердловск, 1955. 85 л.

Радонова Т. Г., Бояджиева Р. Распределение некоторых редких и рассеянных элементов в пиритах и медных минералах рудников «Радка» и «Елшица», Панагюрского района.— Трудове върху геол. Бълг, серия геохим. и полезни изкопаеми, 1961, кн. 2, стр. 335—352.

Руднев Н. А. Изучение механизма соосаждения катионов редких металлов с сульфидами.— В кн.: 8-й Менделеевский съезд. Рефераты докладов и сообщений. № 3. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 6—7.

Ahrens L. H., Fleischer M. Report on trace constituents in granite G-1 and diabase W-1.— Bull. Geol. Surv. America, 1960, № 1113, p. 83—111.

Brooks R. R., Ahrens L. H. The determination of indium and thallium in G-1, W-1 and other silicate rocks by a new technique.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, **23**, № 1/2, p. 145—147.

Brown H. A table of relative abundances of nuclear species.— Rev. Mod. Physics, 1949, **21**, p. 625—634.

Erämetsä O. Über die Verbreitung des Indiums in finnischen Mineralien und über seine Trennung von anderen Metallen.— Suomalais. tiedeakat. toimituks, sar. A, 1938, **51**, № 1, S. 1—92.

French S. J. A new low-melting alloy.— Industr. and Engng. Chem., 1935, **27**, № 12, p. 1464—1465.

Goldschmidt V. M. Grundlagen der quantitativen Geochemie.— Fortschr. Mineral., 1933, **17**, Tl. 2, S. 112—156.

Hahn H., Klingler W. Über die Kristallstrukturen des In_2S_3 und In_2Te_3.— Z. anorgan. Chem., 1949, **260**, H. 1—3, S. 97—109.

Kangro W., Weingärtner E. Zur Elektrochemie des Indiums.— Z. Electrochem., 1954, **58**, № 7, S. 505—515.

Klemm W., Vogel H. U. Messungen an Gallium- und Indium-Verbindungen. X. Über die Chanlkogenide von Gallium und Indium. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1934, **219**, H. 1, S. 45—64.
Moeller Th. Contributions to the chemistry of indium. II. The hydrolysis of indium trichloride solutions.— J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, № 5, p. 1206—1207.
Moeller Th. Contributions to the chemistry of indium. III. An electrometric study of the precipitation of hydrous indium hydroxide.— J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, № 10, p. 2625—2628.
Rigault G. Gallio e indio nella blenda.— Periodico Mineral., 1956, **25**, № 1, p. 43—78.
Roy R., Shafer M. W. Phases present and phase equilibrium in the system In_2O_3—H_2O.— J. Phys. Chem., 1954, **58**, p. 372—375.
Schindewolf U., Wahlgren M. The rhodium, silver and indium content of some chondritic meteorites.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, **18**, № 1/2, p. 36—41.
Shaw D. M. The geochemistry of indium.— Geochim. et cosmochim. acta, 1952, **2**, № 3, p. 185—206.
Shaw D. M. The geochemistry of gallium, indium, thallium. A review. In: «Physics and chemistry of the Earth». Vol. **2**. London — N. Y., 1957, p. 164—211.
Sidgwick N. V. The chemical elements and their compounds. Vol. I. Oxford, 1951. 853 p.
Smales A. A., Smith J. R., Irving H. M. Determination of In in rocks and minerals by radioactivation.— Analyst, 1957, **82**, № 977, p. 539—549.
Thompson A. J., Stubbs M. F., Schufle J. A. Thermodinamics of In—In_3S_2 system.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 2, p. 341—343.
Wager L. R., Smith J., Irving H. M. Indium content of rocks and minerals from the Skaergaard intrusion, East Greenland.— Geochim. et cosmochim. acta, 1958, **13**, № 2/3, p. 81—86.

ТАЛЛИЙ

Агапова Л. И. Распределение редких элементов на Первомайском и Холтосонском участках Джидинского месторождения.— В кн.: Краткие сообщения по научно-исследовательским работам за 1959 г. Вып. 1. М., 1960, стр. 71—74.
Алимарин И. П., Руднев Н. А., Гусев Л. И. Соосаждение никеля, марганца, таллия и цинка с сульфидами металлов группы сероводорода.— В кн.: Применение меченых атомов в аналитической химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 13—23.
Аренс Л. Х. Геохимическое исследование редких элементов южноафриканских минералов и пород. Геохимическая связь между таллием и рубидием в минералах магматического происхождения.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1952, стр. 51—77.
Баранов В. Д. Первичная зональность оруденения и распределение редких элементов в полиметаллических месторождениях Зыряновского рудного района (Рудный Алтай).— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 10.
Боришанская С. С., Воскресенская Н. Т., Карпова И. М. Минеральная форма нахождения таллия в сфалеритах Верхней Квайсы.— Научные доклады высшей школы, геол.-геогр. науки, 1958, № 4, стр. 135—136.
Боровик-Романова Т. Ф., Соседко А. Ф. О соотношении между содержанием таллия и рубидия в минералах из пегматитовых жил Кольского полуострова по данным спектрального анализа.— Геохимия, 1960, № 1, стр. 31—36.
Воскресенская Н. Т. Колориметрические методы определения малых количеств таллия.— Ж. аналит. химии, 1956, **11**, вып. 5, стр. 585—589.
Воскресенская Н. Т. Колориметрическое определение таллия с бриллиантовым зеленым в породах и рудах.— Заводская лаборатория, 1958, **24**, № 4, стр. 395—398.
Воскресенская Н. Т. К геохимии таллия и рубидия в изверженных породах.— Геохимия, 1959, № 6, стр. 495—504.
Воскресенская Н. Т.$_1$ Содержание таллия в магматических породах Большого Кавказа и некоторых других районов СССР.— Геохимия, 1961, № 7, стр. 573—583.
Воскресенская Н. Т.$_2$ Таллий в некоторых гидротермальных месторождениях Большого Кавказа.— Геохимия, 1961, № 8, стр. 676—683.
Воскресенская Н. Т., Карпова И. С. Таллий в рудных минералах Верхней Квайсы.— Геохимия, 1958, № 5, стр. 435—440.
Воскресенская Н. Т., Короновский Н. В., Титкова Н. Ф., Шуляковская Н. С. Щелочные элементы и таллий в эффузивных породах Северного Кавказа и их петрогенетическое значение.— Вестник МГУ, серия 4, 1960, № 4, стр. 21—28.
Воскресенская Н. Т., Соболева Л. Т. Еще раз о таллии в марганцевых минералах.— Геохимия, 1961, № 3, стр. 276—278.
Воскресенская Н. Т., Су Шоу-тянь. К геохимии щелочных элементов и таллия в муштинских гранитах (Северный Кавказ).— Геохимия, 1961, № 6, стр. 500—507.

Воскресенская Н. Т., Титкова Н. Ф., Шуляковская Н. С., Цзинь Цуйин. К геохимии таллия, рубидия и лития в магматическом процессе.— Геохимия, 1962, № 3, стр. 249—258.

Воскресенская Н. Т., Усевич Т. Д. К вопросу о нахождении таллия в марганцевых минералах.— Геохимия, 1957, № 7, стр. 606—614.

Ганеев И. Г., Сечина Н. П. К вопросу о геохимических особенностях альбитизированных гранитов.— Геохимия, 1962, № 2, стр. 140—146.

Гармаш А. А.$_1$ Особенности распространения редких элементов в Золотушинском месторождении.— В кн.: Краткие сообщения по научно-исследовательским работам за 1959 г. (ИМГРЭ). Вып. 1. М., 1960, стр. 54—59.

Гармаш А. А.$_2$ Особености распространения редких элементов в полиметаллических месторождениях Змеиногорского района Рудного Алтая.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 3—19.

Герасимовский В. И., Рассказова В. С. О распределении таллия в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива (Кольский полуостров).— Геохимия, 1962, № 3, стр. 241—248.

Демин А. М., Хитаров Д. Н. Геохимия калия, рубидия и таллия в приложении к вопросам петрологии.— Геохимия, 1958, № 6, стр. 570—581.

Дунин-Барковская Э. А. Таллий в рудах и минералах Лачин-Ханы (Западный Тянь-Шань, Угамский хребет).— Геохимия, 1961, № 8, стр. 684—692.

Злобин Б. И. К геохимии таллия в щелочных породах на примере массива г. Сандык (Северная Киргизия).— Геохимия, 1958, № 5, стр. 441—451.

Злобин Б. И., Лебедев В. И. Геохимические связи Li, Na, K, Rb и Tl в щелочной магме и их некоторое петрогенетическое значение.— Геохимия, 1960, № 2, стр. 87—103.

Иваницкий Т. В., Гварамадзе Н. Д. К вопросу о таллиеносности дисульфидов железа Тхморского рудопроявления.— Сообщение АН ГрузССР, 1957, **19**, № 6, стр. 701—708.

Иваницкий Т. В., Гварамадзе Н. Д. К вопросу содержания и распространения некоторых рассеянных элементов в главнейших сульфидах свинцово-цинковых и полиметаллических месторождений Грузии.— Геохимия, 1960, № 2, стр. 139—148.

Иванов В. В.$_1$ Таллий в эндогенных месторождениях Урала.— Докл. АН СССР, 1958, **122**, № 5, стр. 883—885.

Иванов В. В.$_2$ Некоторые поисковые признаки на таллий.— Разведка и охрана недр, 1958, № 11, стр. 22—24.

Иванов В. В. К вопросу о генетических типах эндогенных таллийсодержащих месторождений.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 230—241.

Иванов В. В. Новые данные по геохимии акцессорных элементов в касситерито-сульфидных рудах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 7, стр. 26—49.

Иванов В. В. О парагенезисах гидротермальных месторождений, их геохимических особенностях и возможных источниках оруденения.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 10.

Иванов В. В., Волгин В. Ю. Некоторые черты геохимии таллия и типы месторождений, благоприятные для его концентрации.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 51—60.

Иванов В. В., Волгин В. Ю., Краснов А. А., Лизунов Н. В. Таллий. Основные черты геохимии и минералогии, генетические типы месторождений и геохимические провинции. М., Изд-во АН СССР, 1960. 156 стр.

Иванов В. В., Краснов А. А. Выступление по поводу сообщения Л. В. Таусона и З. В. Студенниковой.— В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 155—157.

Карпова Х. Н., Конькова Е. А., Ларкин Э. Д., Савельева В. Ф. Авиценнит — новый таллиевый минерал.— Докл. АН УзбССР, 1958, № 2, стр. 23—25.

Когарко Л. Н. Распределение щелочных элементов и таллия в гранитоидах Тургоякского массива (Средний Урал).— Геохимия, 1959, № 5, стр. 455—462.

Кузнецов К. Ф., Мейтув Г. М., Читаева Н. В. Закономерности распределения редких элементов в полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 162—179.

Куликова М. Ф. Поведение рассеянных элементов в зоне окисления полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья.— Геохимия, 1962, № 2, стр. 154—163.

Максимов А. А. Типы марганцевых и железо-марганцевых месторождений Центрального Казахстана.—В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 389—406.

Мейтув Г. М. К геохимии редких элементов свинцово-цинковых месторождений Кличкинского района (Восточное Забайкалье).— Геохимия, 1962, № 7, стр. 598—609.

Могаровский В. В. К вопросу таллиеносности некоторых минералов месторождения Дарайсо (Таджикская депрессия).— Записки Тадж. отд. ВМО, 1959, вып. 1, стр. 47—53.

Могаровский В. В. К геохимии таллия в зоне окисления сульфидного месторождения Дарайсо (Средняя Азия).— Геохимия, 1961, № 9, стр. 771—774.
Нечелюстов Н. В., Попова Н. Н., Минцер Э. Ф. От изоморфизма селена и теллура в галените.— Геохимия, 1962, № 11, стр. 993—999.
Новикова Т. П. Минералогия «желтых охр» ртутно-сурьмяного месторождения Джижикрут.— Труды Ин-та геологии АН ТаджССР, 1957, вып. 2, стр. 283—298.
Новохатский И. П., Калинин С. К. О нахождении таллия в силикатах земной коры.— Докл. АН СССР, 1947, **56**, № 8, стр. 831—833.
Одикадзе Г. Л. О содержании Li, Rb, Cs, Tl в некоторых интрузивных породах и минералах Шрошинского пегматитового поля.— Труды Кавказск. ин-та минеральн. сырья, 1960, вып. 2, стр. 69—78.
Радонова Т. Г., Бояджиева Р. Распределение на някои редки и разсеяни елементи в пирите и медните минерали от мините «Радка» и «Елишца», «Панагюрско».— Трудове върху геол. Бълг, серия геохим. и полезни ископаеми, 1961, кн. 2, стр. 335—352.
Розбианская А. А. К вопросу определения малых количеств таллия в рудах.— Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций.— Бюллетень, 1957, № 5(169), стр. 19—29. (МГ и ОН СССР Всес. научно-иссл. ин-т минерал. сырья). Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 273—277.
Руднев Н. А., Мазур А. А. Исследование механизма соосаждения катионов с сульфидами при помощи радиоактивных изотопов.— Ж. аналит. химии, 1957, **12**, вып. 4, стр. 433—442.
Слепнев Ю. С. Соотношения таллия с рубидием, цезием и калием в метаморфических породах, гранитах и редкометальных пегматитах Саян.— Геохимия, 1961, № 4, стр. 359—361.
Солодов Н. А. Распредление таллия в минералах по мощности зонального пегматита.— Геохимия, 1962, № 7, стр. 635—637.
Сретинская Н. Г. Распределение свинца, таллия и рубидия в микроклинах из пегматитовых жил Калбинского массива.— В кн.: Четвертая конференция молодых научных сотрудников ИМГРЭ. Материалы. М., 1962, стр. 19—22.
Таусон Л. В., Бузаев Н. Н. Геохимия таллия в гранитоидах Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань).— Геохимия, 1957, № 7, стр. 600—605.
Холодов В. Н. Некоторые вопросы поведения редких и рассеянных элементов в осадочном процессе.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 19—48.
Юдин И. М. Минеральный состав руд и редкие элементы Самарского пирротин-полиметаллического месторождения на Рудном Алтае.— В кн.: Третья конференция молодых научных сотрудников ИМГРЭ АН СССР. Тезисы докладов. М., 1961, стр. 27—28.
Ahrens L. H. The unique association of thallium and rubidium in minerals.— J. Geol., 1948, v. **56**, № 6, p. 578—590.
Brooks R. R., Ahrens L. H. Some observations on the distribution of thallium, cadmium and bismuth in silicate rocks and the significance of covalency on their degree of association with other elements.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, v. **23**, № 1/2, p. 100—115.
Brooks R. R., Ahrens L. H. The determination of indium and thallium in G-1, W-1 and other silicate rocks by a new technique.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961. v. **23**, № 1/2, p. 145—147.
Butler J. R. The geochemistry and mineralogy of rock weathering. (1). The Lizard area, Cornwall.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, v. **4**, p. 157—178.
Canney F. C. Some aspects of the geochemistry of potassium, rubidium, cesium and thallium in sediments. (Abst.).— Bull. Geol. Soc. America, 1952, v. **63**, № 12, pt. 2, p. 1238; Amer. Mineralogist, 1953, v. **38**, № 3—4, p. 331—332.
Edge R. A., Brooks R. R., Ahrens L. H., Amdurer S. Some reconnaissance observations on the combined use of ion-exchange enrichment and spectrochemical analysis for the determination of trace constituents in silicate rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, v. **15**, № 4, p. 337—341.
Ehmann W. D., Huizeng J. R. Bismuth, thallium and mercury in stone meteorites by activation analysis.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, v. **17**, № 1/2, p. 125—135.
Harańczyk C. O niektórych prawidłowościach w występowaniu pierwiastków śladowych w mineralach triasu śląsko-krakowskiego.— Przegl. geol., 1956, t. 8, c. 375.
Harańczyk C. Pierwiastki śladowe w mineralach Kruszczowych ze śląsko-krakowskich złoż cynkawo-olowianych.— Biul. Inst. geol., 1957, t. **4**, № 115, c. 63—126.
Ishimori T., Takashima K. Thallium content of Japanese igneous rocks.— Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., 1955, v. **4**, № 2, p. 2.
Morris D. F. C., Killick R. A. The silver and thallium contents of rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, v. **19**, № 2, p. 139—140.
Oftedal I. Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer zinkblendeführender Vorkommen.— Skr. Norske vid.-acad. Oslo. Mat.-natuw. Kl., 1940, № 8, S. 103.

Ottemann J. Untersuchungen zur Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes.— Z. angew. Mineral., 1940, 3, H. 2, S. 142—169.
Preuss E. Beiträge zur spectranalytischen Methodik. II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi durch fraktionierte Destillation.— Z. angew. Mineral., 1940, 3, H. 1, S. 1—7.
Sederholm J. J. Pre-Quaternary rocks of Finland.— Bull. Commiss. géol. Finlande, 1930, № 91, p. 1—47.
Seeliger B. Ein neues Vorkommen von Hutchinsonit in Wiesloch in Baden.— Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1954, 86, H. 2, S. 163—178.
Shaw D. M. The geochemistry of thallium.— Geochim. et cosmochim. acta, 1952, 2, № 2, p. 118—154.
Shaw D. M. The geochemistry of gallium, indium, thallium. A review. In: «Physics and chemistry of the Earth». Vol. 2 London — N. Y., 1957, p. 164—211.
Shaw D. M., Joensuu O. I., Ahrens L. H. A double-arc method for spectrochemical analysis of geological materials.— Spectrochim. acta, 1950, 4, № 3, p. 233—236.

ГЕРМАНИЙ

Абрамов Ф. И., Русанов А. К. Спектроскопическое исследование цинковых обманок на германий, индий, кадмий и галлий.— Труды ВИМС, 1939, вып. 141, стр. 1—48.
Боровик С. А. О содержании германия и других редких элементов в топазах и бериллах СССР.— Докл. АН СССР, 1941, 31, № 1, стр. 24—25.
Боровик С. А., Прокопенко Н. М. Германий в некоторых сульфидных рудах СССР.— Изв. АН СССР, Серия геол., 1938, № 2, стр. 341—347.
Волков К. Ю. О закономерностях распространения германия в углях Подмосковного бассейна.— В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым центральных районов Европейской части СССР. Вып. 1. М., 1958, стр. 228—242.
Гинзбург А. И., Смирнов Ф. Л., Чернышева Л. В., Шманенков И. В., Момджи Г. С., Григорьев В. М. Минералы германия и их месторождения.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. ВИМС. Вып. 5. М., Госгеолтехиздат, 1959, стр. 1—112.
Гольдшмидт В. М. Принципы распределения химических элементов в минералах и породах.— В кн.: Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.— Л., ГОНТИ, 1938, стр. 215—242.
Гольдшмидт В. М., Петерс К. К геохимии германия.— В кн.: Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.— Л., ГОНТИ, 1938, стр. 144—163.
Гордон С. А., Волков К. Ю., Менковский М. А. О формах содержания германия в угле.— Геохимия, 1958, № 4, стр. 384—388.
Гуляева Л. А., Лосицкая И. Ф. Исследование содержания германия в нефтях Советского Союза.— Геохимия, 1959, № 2, стр. 152—158.
Джонсон О. Германий и его соединения.— Успехи химии, 1956, 25, вып. 1, стр. 105—132.
Егоров А. И., Калинин С. К. Распространение германия в углях Казахстана.— Докл. АН СССР, 1940, 26, № 9, стр. 921—922.
Ершов В. М. О характере связи германия с органическим веществом в ископаемых углях.— Геохимия, 1958, № 6, стр. 605—606.
Жилинский Г. Б. О некоторых закономерностях распределения германия в железорудных месторождениях.— Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1961, вып. 2, стр. 70—77.
Жукова А. С. К геохимии германия.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 26—43.
Жукова А. С. К вопросу о генетических типах германиеносных месторождений.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 174—184.
Загянский А. Л. О геохимии германия.— Докл. АН СССР, 1962, 143, № 6, стр. 1435—1437.
Зильберминц В. А., Русанов А. К., Кострикин В. М. К вопросу о распространении германия в ископаемых углях.— В кн.: Академику В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1936, стр. 169—190.
Икэда. О германии горячих источников Бэппу.— J. Mining Inst. Kyushu, 1955, 23, № 12, p. 582—587. (На японск. яз.; рез. на англ. яз.).
Ломашов И. П.$_1$ О некоторых закономерностях распределения германия в угленосных отложениях.— Докл. АН СССР, 1961, 137, № 3, стр. 692—694.
Ломашов И. П.$_2$ К вопросу о формах миграции германия при литогенезе.— Докл. АН СССР, 1961, 140, № 5, стр. 1171—1176.
Максимов А. А. Германий в железо-марганцовых месторождениях Центрального Казахстана.— Изв. высш. учебн. заведений. Геология и разведка, 1958, № 1, стр. 54—60.

Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. М., Металлургиздат, 1955. 608 стр.
Мори Г. У. Растворимость твердых веществ в газах.— В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. Вып. 1. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1960, стр. 97—138.
Муликовская Е. П., Толстихин О. Н. О содержании германия в воде некоторых источников Камчатки.— Геохимия, 1958, № 4, стр. 392—395.
Ратынский В. М. Германий в углях.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, 1946, 8, стр. 181—223.
Ратынский В. М., Штеренберг Л. Е. О связи германия с петрографическими компонентами ископаемых углей.— Докл. АН СССР, 1960, **130**, № 1, стр. 180—182.
Сауков А. А. Вопросы геохимии редких и рассеянных элементов — спутников в рудах Алтая.— Труды Казахс. фил. АН СССР, 1934, вып. 4, стр. 203—220.
Щербина В. В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза.— Геохимия, 1956, № 5, стр. 54—60.
Эфендиев Г. Х. К геохимии германия.— Изв. АН АзербССР, серия физ.-техн. и хим. наук, 1958, № 1, стр. 73—82.
Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Pt. I. Ionic radii of the elements.— Geochim. et cosmochim. acta, 1952, **2**, № 3, p. 155—169.
Anderson J. S. Observations on the geochemistry of indium.— Geochim. et cosmochim acta, 1953, **4**, № 5, p. 225—240.
Breger I. A., Schopf J. M. Germanium and uranium in coalfield wood from upper Devonian black shale.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7**, № 5/6, p. 287—293.
Brewer F. M., Cox J. D., Morris D. F. C. The occurrence of germanium in blende.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **8**, № 3, p. 131—136.
Burton J. D., Culkin F. P., Riley I. The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, **16**, № 1/3, p. 151—180.
El Wardani S. A. Germanium in meteorites.—Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 5/6, p. 321—322.
El Wardani S. A. On the geochemistry of germanium.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, **13**, № 1, p. 5—19.
El Wardani S. A. Marine geochemistry of germanium and origin of Pacific pelagic clay minerals.— Geochim. et cosmochim. acta, 1958, **15**, № 3, p. 237—254.
Evrard P. Minor elements in sphalerites from Belgium.— Econ. Geol., 1945, **40**, № 8, p. 568—574.
Frondel C., Ito J. Geochemistry of germanium in the oxidized zone of the Tsumeb mine, South-West Africa.— Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 11/12, p. 743—753.
Frondel C., Strunz H. Fleischerit und Itoit, zwei neue Germanium — Mineralien von Tsumeb.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1960, H. 6, S. 132—142.
Goldschmidt V. M. Über das Vorkommen des Germaniums in Meteoriten von Cranbourne.— Z. phys. Chem., 1930, **146**, H. 5, S. 404—405.
Goldsmith J. R. Gallium and germanium substitutions in synthetic feldspars.— J. Geol., 1950, **58**, № 5, p. 518—535.
Goldsmith J. R., Laves F. On the superstructure of gallium and germanium containing anorthites.— Acta crystallogr., 1954, **7**, № 1, p. 131—132.
Günter M. Experimentelle Untersuchungen an Zinnkiesen und analogen Germaniumverbindungen.— Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1960, **94**, № 2, S. 1125—1146.
Hallan A., Payne K. W. Germanium enrichment in lignites from the Lower Lias of Dorset.— Nature, London, 1958, **181**, № 4614, p. 1008—1009.
Harris P. G. The distribution of germanium among coexisting phases of partly glassy rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, **5**, № 4, p. 185—195.
Heide F., Herschkowitsch E., Preuß E. Ein neuer Hexaedrite von Cerros del Buen Huerto, Chile.— Chem. Erde, 1932, 7, H. 3, S. 483—502.
Kimura K., Nagashima O., Saito K., Shima M., Nakai S. Geochemical studies of germanium.— J. Chem. Soc. Japan, 1952, **73**, p. 589—591.
Kuroda K. The occurrence of germanium in the hot springs of Senami.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1939, **14**, p. 303.
Müller J. H. Germanium in smithsonite and mine waters.— Industr. and Engng. Chem., 1924, **16**, № 6, p. 604—605.
Mullers S., Brasseur H. Synthèse de mica à base de germanium.— Bull. soc. franç. minéral., 1956, **79**, № 10/12, p. 582—590.
Onishi H. Notes on geochemistry of germanium.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 6, p. 686—694.
Ovčinnikov L. N. Experimental study of the processes of ore genesis.— Acta geol. Acad. hung., 1958, **5**, № 3/4, p. 337—350.
Papish J. New occurrences of germanium. I—II.— Econ. Geol., 1928, **23**, № 6, p. 660—670; 1929, **24**, № 5, p. 470—480.
Papish J., Brewer F. M., Holt D. A. Germanium. XXV. Arc. spectrographic detection and estimation of germanium in certain minerals.— J. Amer. Chem. Soc., 1927, **49**, p. 3028.

Rowland H. A. Recent progress in spectrum analysis.— Amer. J. Sci., 1891, 41, № 243, p. 243—245.
Schroll E. Germanium in mineralogischen Rohstoffen Österreichs.— Montan-Rundschau, 1959, 7, H. 2, S. 23—26.
Sclar Ch. B., Geier B. H. The paragenetic relationships of germanite and renierite from Tsumeb, South-West Africa.— Econ. Geol., 1957, 52, № 6, p. 612—631.
Stelzner A. Die Zinnerzlagerstäten von Bolivia. [Ref.) — Neues Jahrb. Mineral., Geol. und Paläontol., 1893, 2, S. 81.
Stoiber R. E. Minor elements in sphalerite.— Econ. Geol., 1940, 35, № 4, p. 501—519.
Strunz H. Tsumeb, seine Erze und Sekundermineralien, insbesondere der neu aufgeschlossenen zweiten Oxydationszone.— Fortschr. Mineral., 1959, 37, H. 1, S. 87—90.
Strunz H., Freigang H., Contag B. Germanit mit Apatit- und Granatstruktur.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1960, H. 2, S. 47—48.
Strunz H., Giglio M. Ein Hexahydroxogermanate.— Naturwissenschaften, 1959, 46 H. 16, S. 489—490.
Strunz H., Giglio M. Über Stottit, $FeGe(OH)_6$, und seine Kristallstruktur.— Fort schr. Mineral., 1960, 38, H. 1, S. 40—41.
Strunz H., Söhnge G., Geier B. H. Stottit, ein neues Germanium-Mineral und seine Paragenese in Tsumeb.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1958, H. 4, S. 85—96.
Szádeczky-Kardoss E. Zur Verteilung der Elemente in den sedimentären und magmatischen Sulfiderzen.— Freiberger Forschungsh. C, 1960, 79, S. 106—125.
Tauber A., Banks E., Kedesdy H. Synthesis of germanate garnets.— Acta crystallogr., 1958, 11, № 12, p. 893—894.
Vine J. D. Geology and uranium deposits in carbonaceous rocks of the Fall Creek area, Bonneville county, Idaho.— Bull. Geol. Surv. America, 1958, № 1055—I, p. 255—307.
Wickman F. E. Some aspects of the geochemistry of igneous rocks and of differentiation by crystallization.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1943, 65, H. 4, № 435, p. 371—396.
Wondratschek H., Merker L. Eine Reihe von neuen Verbindungen mit apatitartiger Struktur.— Naturwissenschaften, 1956, 21, H. 21, S. 494—495.
Zemann J. Der Strukturtyp von Stottit.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1959, № 3, S. 67—69.

СЕЛЕН, ТЕЛЛУР

Бабкин П. В. О некоторых селеновых и селенсодержащих минералах.— Материалы по геол. и полезн. ископаемым Северо-Востока СССР, 1958, вып. 13, стр. 122—129.
Бадалов С. Т., Рузматов С. Р. К геохимии селена и теллура в рудных месторождениях Алмалыка.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 24—27.
Бурьянова Е. З. О ферроселите.— Записки ВМО, 1956, ч. 85, вып. 3, стр. 286—291.
Бурьянова Е. З. Селеноносность осадочных пород Тувы. Геохимия, 1961, № 7, стр. 623—699.
Бурьянова Е. З., Кашенова А. Г. О селеноносности осадочных пород нижнего карбона северо- и южноминусинских котловин. Геология и геофизика, 1963, № 5, Изд-во АН СССР, Сиб. отд., стр. 14—20.
Бурьянова Е. З., Комков А. И. Новый минерал — ферроселит.— Докл. АН СССР, 1955, 105, № 4, стр. 812—813.
Гармаш А. А. Особенности распространения редких элементов в полиметаллических месторождениях Змеиногорского района Рудного Алтая.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 3—19.
Гармаш А. А., Курбанова Н. З. Селен и теллур в рудах Золотушинского месторождения.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963.
Генкин А. Д., Журавлев Н. Н., Смирнова Е. М. Мончеит и кетульскит — новые минералы и состав майченерита.— Записки ВМО, 1963, ч. 92, вып. 1, стр. 33—50.
Голованов И. М. Минералогия и геохимические особенности зоны гипергенеза полиметаллического месторождения Кургашинкан (УзбССР).— Автореф. канд. дисс. Ташкент, 1961. 24 стр.
Гольдшмидт В. М., Гефтер О. К геохимии селена. I.— В кн.: Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.— Л., ГОНТИ, 1938, стр. 163—168.
Гольдшмидт В. М., Штрок Л. В. К геохимии селена. II.— В кн.: Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.— Л., ГОНТИ, 1938, стр. 168—185.
Григорьев И. Ф., Доломанова Е. И. Об оловорудных месторождениях переходных типов между месторождениями касситерито-кварцевой и касситерито-сульфидной формаций.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1956, вып. 3, стр. 279—301.
Дружинин А. В. Теллур и селен в рудах некоторых вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья.— Изв. высш. учеб. заведений. Цветная металлургия, 1958, № 5, стр. 3—7.

Зайнуллин Г. Г. О некоторых закономерностях распределения селена и теллура в медно-никелевых рудах месторождения Норильского района.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 2, стр. 74—77.

Зайнуллин Г. Г. Некоторые вопросы геохимии селена и теллура в медно-никелевых рудах Норильского района.— Геохимия, 1960, № 3, стр. 231—240.

Иванов В. В. Новые данные по геохимии акцессорных элементов в касситерито-сульфидных рудах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 7, стр. 26—49.

Казакова М. Е. Самородный висмут из Изумрудных копей Урала.— Докл. АН СССР, 1946, **54**, № 7, стр. 627—628.

Котович В. А. К вопросу об изоморфизме и вынужденной кристаллизации соединений со структурой цинковой обманки и вуртцита.— Канд. дисс. Л., 1954. 276 стр.

Круглова В. Г., Сидоренко Г. А., Бокова Л. М. Самородный селен из месторождения бурого угля.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 11. М., Госгеолтехиздат, 1962, стр. 125—132.

Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М., Изд-во «Высшая школа», 1961. 285 стр.

Кузнецов К. Ф., Мейтув Г. М., Читаева Н. А., Лизунов Н. В. Закономерности распределения редких элементов в полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 162—179.

Кэннон Х. Л., Клейнхэмпл Ф. Дж. Ботанические методы, применяемые для поисков урана. В кн.: Геология атомных сырьевых материалов. М., Госгеолтехиздат, 1956, стр. 461—472.

Малевский А. Ю., Верес Г. И., Дьячкова И. Б., Рихтер Т. Л. Изучение изоморфизма серы, селена и теллура в сульфидах и сульфосолях свинца и висмута. (Экспериментальные исследования). М., 1960. 138 стр. (Рукопись).

Меликсетян Б. М., Фарамазян А. С., Хуршудян Э. Х. Теллуровисмутит и некоторые другие теллуриды из Калерского месторождения молибденита.— Докл. АН АрмССР, 1960, **30**, № 4, стр. 239—244.

Муталов М. Г. Теллуриды в рудах медно-колчеданного месторождения имени XIX партсъезда.— Информ. бюлл. Южно-Уральского геол. упр., 1958, № 4, стр. 43—45.

Нечелюстов Н. В., Попова Н. Н., Минцер Э. Ф. Распределение элементов-примесей в процессе гипогенного минералообразования в свинцово-цинковых и медно-молибденовых месторождениях Карамазара.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1961, вып. 5, стр. 3—42.

Нечелюстов Н. В., Попова Н. Н., Минцер Э. Ф., Белевитин В. В., Разина И. С. Селен и теллур в свинцово-цинковых месторождениях Алтын-Топканского рудного поля.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963.

Новикова Т. И. Селен и теллур в рудах и минералах низкотемпературных месторождений Центрального Таджикистана.— Докл. АН ТаджССР, 1961, **4**, № 5, стр. 27—30.

Палей И. П. Концентрация самородного селена в зоне окисления колчеданного месторождения.— Геохимия, 1957, № 7, стр. 640—641.

Пилипенко П. П. Минералогия Западного Алтая.— Изв. Томск. ун-та, 1915, кн. 62, стр. 1—763.

Рузматов С. О нахождении теллуридов в рудах месторождения Кальмакыр-Алмалыкского района.— Докл. АН УзбССР, 1960, № 1, стр. 18—21.

Синдеева Н. Д. Один из геохимических поисковых признаков колчеданных месторождений.— Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, стр. 114.

Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М., Изд-во АН СССР, 1959. 257 стр.

Синдеева Н. Д., Годовиков А. А. Об изоморфизме между серой и теллуром в галените.— Докл. АН СССР, 1959, **127**, № 2, стр. 431—434.

Синдеева Н. Д., Курбанова Н. З. О кларке селена в некоторых горных породах СССР.— Докл. АН СССР, 1958, **120**, № 2, стр. 353—355.

Фарамазян А. С. К минералогии полиметаллических руд Каджаранского медно-молибденового месторождения.— Изв. АН АрмССР, геол. и геогр. науки, 1958, **11**, № 6, стр. 41—47.

Ченцов И. Г. Селен в отложениях палеогена Средней Азии.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 28, стр. 83—89.

Чжун Цзя-жун. О селенсодержащей сурьмяно-ртутной формации.— Геохимия, 1962, № 8, стр. 681—688.

Щербина В. В. Основные черты геохимии теллура.— Изв. АН СССР, серия геол., 1937, № 5, стр. 965—991.

Юшко-Захарова О. Е. К геохимии селена и теллура в медно-никелевых месторождениях.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963.

Юшко-Захарова О. Е., Бурова З. Н. Селен и теллур в медно-никелевых месторождениях Кольского полуострова.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1959, вып. 3, стр. 61—68.

Ahlfeld F., Herzenberg R. Blockit, ein neues Selenerz aus Bolivien.— Zbl. Mineral., Geol. und Paläontol. A, 1935, № 9, S. 277—279.
Berg G. Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe. Liepzig, 1929. 414 S.
Bergenfelt S. Om förekomsten av selen i Skelleftefältets sulfidmalmer.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1953, **75**, H. 3, № 474, S. 327—359.
Byers H. G. Selenium in Mexico.— Industr. and Engng. Chem., 1937, **29**, № 10, p. 1200—1202.
Byers H. G., Williams K. T., Lakin H. W. Selenium in Hawaii and its probable source in the United States.— Industr. and Engng. Chem., 1936, **28**, № 7, p. 821—823.
Coleman R. G. The natural occurrence of galenaclausthalite solid solution series.— Amer. Mineralogist, 1959, **44**, № 1—2, p. 166—175.
Coleman R. G., Delevaux H. Occurrence of selenium in sulfides from some sedimentary rocks of the Western United States.— Econ. Geol., 1957, **52**, № 5, p. 499—527.
Delahay P., Purbaix M., Resselberghe P. Diagrammes d'équilibre potentiel pH de quelques éléments.—Compt. rend. réunion Comité thermodynam. et cinet. électrochim., 1951, p. 15—29.
Earley J. W. Discription and synthesis of the selenide minerals.— Amer. Mineralogist, 1950, **35**, № 5—6, p. 337—364.
Edwards A. B., Carlos G. C. The selenium content of some Australian sulphide deposits.— Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1954, № 172, p. 31—63.
Everett F. D., Bauerle L. C. Investigation of tuffs near Lysite, Wyoming, for selenium.— Rept. Invest. U. S. Bur. Mines, 1957, № 5296, p. 1—30.
Garavelli C. Sulla natura del cosidetto «solfoselenio» dell Isola di Vulcano.— Periodico Mineral., 1958, **27**, № 1, p. 159—178.
Genth F. A. Contributions to mineralogy, № 51.— Amer. J. Sci., 1891, **41**, p. 401—403.
Goldschmidt V. M., Strock L. W. Zur Geochemie des Selens. II.— Nachr. Ges. Wiss. Göttingen., Math.-phys. Kl., Fachgr. IV, 1935, **1**, № 11, S. 123—142.
Hawley J. E., Nichol I. Selenium in some canadian sulfiedes.— Econ. Geol., 1959, **54**, № 4, p. 608—628.
Lakin H. W., Trites A. R.[1] The behavior of selenium in the zone of oxidation. In. «Symposium de exploraction geoquimica». T — 1, Mexico, 1958, p. 113—124.
Lakin H. W., Trites A. P.[2] Comparison of toxic and nontoxic seleniferous soils.— Bull. Geol. Soc. America, 1958, **69**, № 12, pt. 2, p. 1602—1603.
Latimer W. M. The oxidation statss of the elements and their potentials in aqueous solutions. N. Y. Ist ed., 1950, p. 352; 2nd ed., 1952, p. 408.
Lausen C. Hydrous sulphates formed under fumerolic conditions at the United Verde mine.— Amer. Mineralogist, 1928, **13**, № 6, p. 203—229.
Lipman J. G., Waksman S. A. The oxidation of selenium by a new group of autotrophic microorganisms.— Science, 1923, **57**, № 1463, p. 60.
Merz M. [Über die Verarbeitung stark schlammbildender und im Nebengestein äußerst fein eingesprengter Gold — Selen — Silbererze zu Lebong — Douck auf Sumatra].— Metallurgie, 1904, **1**, H. 7, S. 128—131.
Minami E. Selengehalte von europäischen und japanischen Tonschiefern.— Nathr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl., Fachrg. IV, 1935, **1**, № 12, S. 143—145.
Nordenskiöld A. E. Undersökning af selenmineralierna från Skrikerum.— Öfversigt Kungl. vet-akad. förhandl., 1866, **23**, № 10, p. 361—367.
Ödman O. H. Geology and ores of the Boliden deposit, Sweden.— Sver. geol. undersökn. Arsbok, ser. C, 1941, № 1, p. 1—190.
Quercigh E. Sul sulfoseleno di Vulcano (Isole Eolief).— Rend. Accad. sci. fis.-math. Napoli, ser. 3, 1925, **31**, p. 65.
Ramdohr P. Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen. Berlin, 1955, S. 875.
Robinson S. C., Brooker E. I. A cobalt — nickel — copper selenid from the Goldfielde district., Saskatchewan.— Amer. Mineralogist, 1952, **37**, N 5—6, p. 542—544.
Rose G. Über zwei neue Tellurerze von Altai.:— Poggendorffs Ann. Phys. und Chem., 1830, **18**, № 1, S. 64—71.
Sainte-Claire Deville M. Ch. Mémoire sur les émanations volcaniques dans le royaume de Naples.— Bull. Soc. géol. France, 1856, **14**, p. 254—279.
Sargent J. D. Selenium. Recent metallurgical practice and production.— Mining J., 1954, **243**, № 6127, p. 426—427.
Saunders A. P. The allotropic forms of selenium.— J. Phys. Chem., 1900, **4**, June, p. 423—513.
Schiffner C. Uranmineralien in Sachsen. Freiberg, 1911, S. 20.
Schneiderhöhn H. Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde. Jena, 1941. 858 S.
Schoeller W. R., Powell A. R. Villamanite, a new mineral.— Mineral. Mag., 1920 **19**, № 88, p. 14—18.
Schoep A. Présence d'or natif et de linnéite sélénifère dans la pechblende du Katanga.— Ann. Soc. géol. Belgique, 1927, **49**, p. 27—28.

Sztrokay K. Über den Wehrlit (Pilsenit).— Ann. hist.-natur. Musei nat. hung., 1946, 39, № 4, p. 75—103.
Tegengren F. R. The quicksilver deposits of China.— Bull. Geol. Surv. China, 1920, № 2, p. 1—36.
Tischendorf G.$_1$ Über die Genesis von Selenid-Vorkommen speziell von Tilkerode im Harz.— Fortschr. Mineral., 1959, 37, H. 1, S. 59—60.
Tischendorf G.$_2$ Zur Frage der Bildung von Selenanreicherungen auf Lagerstätten.— Neue Hütte, 1959, 4, H. 1, S. 19—21.
Trelease S. F., Beath A. O. Selenium, its geological occurrence and its biological effects in relation to botany, chemistry, agriculture, nutrition and medicine. N. Y., 1949, p. 292.
Trites A. F. Selenium occurrences in the United States.— Mines Mag., 1956, 46, № 8, p. 43—44.
Truscott S. J. Goldvorkommen und Bergbau in Holländischen Ostindien. [Vortrag].— Südafrik. Wochenschr., 1902.
Turner D. S. Selenium — geologic mystery, electronic magic.— Mines Mag., 1957, 47, № 3, p. 59—60.
Vaes J. F. Quelques sulfures de Shinkolobwe.— Bull. Soc. géol. Belgique, 1946, 70, № 4—6, p. 227—231.
Warren H. V., Peacock M. A. Hedleyite, a new bismuth telluride from British Columbia, with notes on wehrlite and some bismuth tellurium alloys.— Studies Univ. Toronto, ser. geol., 1945, № 49, p. 55—69.
Zwierzycki J. Kopalnia zlota i srebra Redjang Lebong na Sumatrze.— Pegegl. gorn.-hutn., 1933, 25, S. 189—207.

РЕНИЙ

Бадалов С. Т. Сравнительное изучение халькопирита и молибденита из рудных месторождений Карамазара.— Записки Узбекист. отд. ВМО, 1959, вып. 13, стр. 52—61.
Бадалов С. Т. К геохимии рения в медно-молибденовых месторождениях Алмалыка.— В кн.: Рений. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 32—36.
Бадалов С. Т., Баситова С. М., Годунова Л. И. Распределение рения в молибденитах Средней Азии.— Геохимия, 1962, № 9, стр. 813—817.
Баситова С. М. К геохимии рения.— Дисс., представления на соискание ученой степени кандидата хим. наук, 1950. 134 стр.
Бибикова В. И. Рений в пылях молибденового цеха Балхашского завода.— Цветные металлы, 1946, № 4, стр. 44—48.
Вишневская Л. М., Зак С. Ш., Поплавко Е. М. О рениеносных свинцово-медных рудах Джезказганского месторождения.— Геология рудных месторождений, 1961, № 6, стр. 112—115.
Горохова В. Н. О распределении рения в молибденитах Каджаранского медно-молибденового месторождения.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1960, вып. 4, стр. 28—32.
Горохова В. Н. О распределении рения в молибденитах медно-молибденовых месторождений Каджаран и Айгедзор.— В кн.: Рений. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 26—31.
Жиров К. К., Иванова Г. Ф. О распределении рения в молибденитах месторождений ряда генетических типов.— Геохимия, 1959, № 6, стр. 518—523.
Козловская З. А., Митряева Н. М. Рений в некоторых медно-порфировых месторождениях Центрального Казахстана.— Изв. АН КазССР, серия геол., 1961, вып. 1, стр. 95—99.
Кузнецова В. В., Сауков А. А. О возможных формах нахождения молибдена и рения в углях Средней Азии.— Геохимия, 1961, № 9, стр. 750—756.
Морачевский Д. Е., Нечаева А. А. Особенности миграции рения из молибденитов.— Геохимия, 1960, № 6, стр. 543—545.
Ноддак И., Ноддак В. Геохимия рения.— В кн.: Основные идеи геохимии. Вып. 2. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1935, стр. 73—109.
Петров В. М., Заревич И. П. Рений в молибденитах Пскем-Чаткольского района.— Узб. геол. ж., 1961, № 3, стр. 33—38.
Поплавко Е. М., Марчукова Е. Д., Зак С. Ш. Рениевый минерал в рудах Джезказганского месторождения. ДАН СССР, 1962, № 2, стр. 433—436.
Разенкова Н. И., Поплавко Е. М. К вопросу о форме нахождения рения в рудах Джезказганского месторождения.— Геохимия, 1963, № 8, стр. 777—784.
Рузматов С. Р. Редкие и рассеянные элементы медно-молибденовых месторождений Алмалыкского рудного поля (Узбекской ССР).— Автореф. дисс., представленной на соискание ученой степени кандидата геол.-мин. наук, Ташкент — М., 1961. 21 стр.
Сатпаева Т. А., Калинин С. К., Файн Э. Е. О содержании рения в медных рудах Джезказгана.— Вестн. АН КазССР, 1959, № 5, стр. 52—59

Студеникова З. В., Золотарева В. А. Рений в молибденитах месторождения Тырны-Ауз.— Геохимия, 1958, № 1, стр. 81—85.
Фарамазян А. С. Закономерности распределения рения в рудах Каджаранского месторождения.— Изв. АН АрмССР, геол. и геогр. науки, 1961, **14**, № 1, стр. 39—56.
Хрущов Н. А., Круглова В. Г., Пенсионерова В. М., Панкова В. Е., Розовская Г. В. Распределение рения, селена и теллура в молибденовых месторождениях Советского Союза.— Минеральное сырье, 1960, вып. 1, стр. 86—92.
Чухров Ф. В. Минералогия и зональность Восточного Коунрада.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 50. 238 стр.
Aminoff G. En rheniumrik molybdenglans.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1943, **65**, H. 1, № 432, S. 71—72.
Boyd G. E., Larson Q. V. Report on the occurrence of technetium on the earth's crust.— J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, p. 707—715.
Brown H., Goldberg E. A new determination of the relative abundance of rhenium in the nature.— Phys. Rev., 1949, **76**, № 8, p. 1260—1261.
Fleischer M. The geochemistry of rhenium, with special reference to its occurrence in molybdenite.— Econ. Geol., 1959, **54**, № 8, p. 1406—1413.
Geilmann W., Lange G., Barttlingck H. Über den Rheniumgehalt einiger Molybdänminerale.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1948, H. 1—4, S — 3—9.
Herr W., Merz E. Eine neue Methode zur Altersbestimmung von Rheniumhaltigen Mineralien mittels Neutronenaktivierung.— Z. Naturforsch., 1955, **10a**, H. 8, S. 613—615.
Hiskey C. F., Meloch V. W. Determination of rhenium in molybdenite minerals.— Industr. and Engng. Chem., 1940, **12**, № 9, p. 503—506.
Hurd L. C., Hiskey C. F. The determination of rhenium. Estimation in pyrolusite.— Industr. and Engng. Chem., 1938, **30**, № 15, p. 623—626.
Kaiser E. P., Herring B. F., Rabbitt J. C. Minor elements in some rocks, ores, and mill and smelter products.— U. S. Atomic Energy Commis., ser. TEI, 1954, № 415, p. 1—119.
Knitzschke G. Vererzung Hauptmetalle und Spurenelemente des Kupferschiefers in der Sangerhäuser und Mansfelder Mulde.— Z. angew. Geol., 1961, **7**, H. 7, S. 349—356.
Lagrenaudie J. Comparaison des composés de la famille de MoS_2. (Structure et propriétés optiques et électriques).— J. phys. et radium, 1954, **15**, № 4, p. 299—300.
Lagrenaudie J. Formation de dépôts de sulfures de Mo, W et Re, par action en phase vapeur.— Bull. Soc. franç. minéral., 1956, **79**, № 10/12, p. 567—573.
Morgan G. T., Davies G. R. Researches on residual affinity and coordination. XL. Some complex compounds of rhenium.— J. Chem. Soc., 1938, November, p. 1858—1861.
Morris D. F. C., Fifield F. W. Rhenium contents of Rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, **25**, № 3, p. 232—233.
Myers A. T., Hamilton J. C., Wilmarth V. R. A study of rhenium and molybdenum in uranium ore from the Runge mine, Fall River county, South Dakota, by means of a spectrographic and concentration method.— Geol. Surv. Profess. Paper, 1960, № 400-B, p. 39—41.
Noddack I., Noddack W. Die Geochemie des Rheniums.— Z. phys. Chem., 1931, **154**, H. 3—4, S. 207—244.
Perruche L. Rhénium et technecium.— Nature, Paris, 1953, № 3215, p. 89.
Petersen R. G., Hamilton J. C., Myers A. T. An occurrence of rhenium associated with uraninite in Coconino county, Arizona.— Econ. Geol., 1959, **54**, № 2, p. 254—267.
Rankama K., Sahama Th. G. Geochemistry, Chicago, 1950, p. 911. [Re, p. 654—656].
Sargent J. D. Rhenium.— Bull. Bur. Mines. (U. S. A., 1956, № 556, p. 745—749.
Schüller A. Metallisation und Genese des Kupferschiefers von Mansfeld.— Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1958, № 6, S. 1—27.
Sen S. Estimation of Mo and Re in Indian columbite.— Sci. and Culture, 1957, **23**, № 6, p. 318—319.
Tribalat S. Rhénium et téchnetium. Paris, 1957, p. 172 [p. 59].

СПИСОК АВТОРОВ, ПРИНИМАВШИХ УЧАСТИЕ В СОСТАВЛЕНИИ ТОМА «ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНОВ»

Предисловие и редкие элементы в земной коре — чл.-корр. АН СССР *К. А. Власов*

Литий — канд. г.-м. наук *Ю. С. Слепнев,* канд. г.-м. наук *Н. А. Солодов, Т. Ф. Бойко*
Рубидий — канд. г.-м. наук *Ю. С. Слепнев, Т. Ф. Бойко*
Цезий — канд. г.-м. наук *Н. А. Солодов,* канд. г.-м. наук *Ю. С. Слепнев, Т. Ф. Бойко*
Бериллий — д-р г.-м. наук *А. А. Беус*
Стронций — канд. г.-м. наук *В. В. Бурков*
Скандий — канд. г.-м. наук *Л. Ф. Борисенко*
Иттрий — д-р г.-м. наук *Е. И. Семенов*
Лантаноиды — д-р г.-м. наук *Е. И. Семенов*
Цирконий канд. г.-м.наук *И. П. Тихоненков*, канд. г.-м. наук *Р. П. Тихоненкова*
Гафний — канд. г.-м наук *И. П. Тихоненков*, канд. г.-м. наук *Р. П. Тихоненкова*
Ниобий — канд. г.-м. наук *Е. М. Еськова*
Тантал — канд. г.-м. наук *М. В. Кузьменко*
Кадмий — канд. г.-м. наук *В. В. Иванов*
Галлий — канд. г.-м. наук *О. В. Вершковская*
Индий — канд. г.-м. наук *В. В. Иванов*
Таллий — канд. г.-м. наук *В. В. Иванов*
Германий — канд. г.-м. наук *А. С. Жукова*
Селен — д-р г.-м. наук *Н. Д. Синдеева*
Теллур — д-р г.-м. наук *Н. Д. Синдеева*
Рений — канд. г.-м. наук *В. Н. Горохова*

Применение всех редких элементов написано канд. г.-м. наук *Б. И. Коганом*

Частные определения редких элементов в лабораториях ИМГРЭ производились: Li, Rb, Cs — Е. А. Фабриковой и Л. И. Баум; Be — С. Н. Федорчук, Л. И. Сердобовой; Sr — Е. А. Фабриковой, З. Т. Катаевой; Y, In — А. В. Быковой, М. В. Кухарчик, В. Н. Архангельской, Р. Л. Баринским, Б. А. Малюковым; Sc — Н. В. Лизуновым, Л. И. Сосновской, Н. А. Коровиной; Zr, Hf — В. Н. Архангельской, Л. И. Сосновской, И. С. Разиной; Nb, Ta — А. А. Мануховой; Cd — Г. Н. Поповой; Ga — В. С. Салтыковой; In — Л. Ф. Ерохиной, А. А. Разбианской; Tl — В. П. Васильевым, Ge — К. Г. Исаевой; Se, Te — Н. З. Курбановой; Re — С. Н. Федорчук

Всесоюзный институт научной и технической информации Академии наук СССР

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

Редкие элементы в земной коре 7

ГЕОХИМИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Литий 19
Рубидий 51
Цезий 74
Бериллий 94
Стронций 133
Скандий 162
Иттрий 193
Лантаноиды 210
Цирконий 284
Гафний 321
Ниобий 342
Тантал 373
Кадмий 403
Галлий 443
Индий 465
Таллий 497
Германий 531
Селен 557
Теллур 586
Рений 612
Литература 641
Список авторов, принимавших участие в составлении данного тома 686

Геохимия, минералогия
и генетические типы месторождений
редких элементов

т. I. Геохимия

Утверждено к печати
Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов

Редактор издательства *Л. А. Годовикова*
Художник *Л. С. Эрман*
Технический редактор *В. Г. Лаут*

Сдано в набор 18/IX 1963 г. Подписано к печати 29/II 1964 г.
Формат 70×108/16 Печ. л. 43,0=58,91 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 60,4
Тираж 2700 экз. Т. 00387 Изд. № 1751 Тип. зак. № 5884 Тем.план 1964 г. №638

Цена 4р. 43к.

Издательство «Наука».
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21.

2-я типография Издательства «Наука».
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10.

СПИСОК ОПЕЧАТОК И ИСПРАВЛЕНИЙ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
14	Фиг. 3	Zr 22,43; Rb 19,80; V 11,87; Ce 10,56; La 6,46; Nd 4,88; Li 4,22; Y 3,83; Nb 2,64; Ga 2,51	Zr 22,37; Rb 19,74; V 11,84; Ce 10,53; La 6,58; Nd 4,86; Li 3,94; Y 3,94; Nb 2,63; Ga 2,63
32	13 сн.	Грихитоидные	Трахитоидные
103	17, 18 сн.	распространенные бериллиевые минералы	распространенный бериллиевый минерал
144	21 сн.	SrO	Sr
153	16 сн.	распределяющим	распресняющим
162	3 сн.	3,0 *г/л*	3,0 *г/см*^{3}
171	17 сн.	$\rightarrow Sc^{3+}$	$\leftarrow Sc^{3+}$
196	22 св.	Fo	Fe
247	26 св.	невкинит	чевкинит
352	6 сн.	Al_3^1	Al_{IV}^{3+}
358	24 сн.	змененные	Измененные
361	11 св.	для ниобия	для биотита
378	9 св.	6,39	6—39
386	4 св.	до 1 : 25	до 1 : 2
394	3 св. 4-я гр.	1,8	1 : 8
448	13 сн.	(Al)	$(AlO_4)^{5-}$
560	2 сн.	Warren, Peacock, 1945	(данные Уоррена, 1845 г.;
563	11 св.	вилламанит	вилламанинит
629	Табл. 363 19 св.	Мальта	Умальта
632	Табл. 369	молибденовых	гидротермальных

14419