

Т.Ф. БОЙКО

РЕДКИЕ
ЭЛЕМЕНТЫ
В ГАЛОГЕННЫХ
ФОРМАЦИЯХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

550.42

Т. Ф. БОЙКО

РЕДКИЕ
ЭЛЕМЕНТЫ
В ГАЛОГЕННЫХ
ФОРМАЦИЯХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва, 1973



903

Бойко Т. Ф. Редкие элементы в галогенных формациях.
Изд-во «Наука», 1973 г.

В книге впервые в мировой литературе рассматриваются закономерности распределения и условия накопления в галогенных отложениях около 20 редких элементов (Li, Rb, Cs, Be, В, Sr, редкие земли и др.). Большое внимание уделено вопросам, непосредственно связанным с геохимией редких элементов в соленосных осадках. Приводится разбор закономерностей распределения редких элементов в водах бассейнов различного гидрохимического типа по мере роста солености последних и их поведение в процессе галогенеза. С привлечением данных физико-химии обсуждается участие микрокомпонентов в различных типах галогенеза. Все эти вопросы рассматриваются в литературе для подавляющего большинства элементов впервые. Обсуждаются формы нахождения редких элементов в соленосных отложениях и их практическое значение.

Илл. 42. Табл. 51. Библ. назв. 292.

Ответственный редактор

Д. П. СЕРДЮЧЕНКО

В книге Т. Ф. Бойко впервые рассмотрены особенности распределения многих редких элементов в соленосных отложениях, причем эти вопросы решены для большинства микроэлементов не на примере какого-нибудь одного района или месторождения, а на основе исследования многих объектов, которые относятся к различным по типу и возрасту галогенным формациям с различным геолого-структурным положением, широкими вариациями в гидрохимии материнского солеродного бассейна и источников его питания. Полученный в течение пятнадцати лет обильный фактический материал позволил автору сделать обоснованные выводы о сходной судьбе большой группы редких элементов так называемой «литиевой группы» (Li, Be, Ge, Ga, Sc, Zr, Nb, Ta и т. д.); они практически не участвуют в процессах галогенеза, протекающих в солеродных водоемах. В то же время другие редкие элементы могут формировать в ходе этих процессов как свои собственные минералы (Sr, В), так и изоморфно входить в кристаллические структуры других солей (Sr, Rb, Cs, Tl, В?).

Привлечение обширного фактического материала (полученного в значительной мере самим автором) по распределению редких элементов в профилях выветривания кристаллических пород, а также привлечение данных о подвижности их в зоне гипергенеза, по содержанию микрокомпонентов в поверхностных и подземных водах, в вулканических эманациях и атмосферных осадках, которые служат источниками питания осолоняющихся бассейнов,— привело Т. Ф. Бойко к вполне убедительному заключению о том, что указанные выше особенности распределения редких элементов в галогенных осадках контролируются их средним содержанием в земной коре и их физико-химическими свойствами — возможностью образования ими легкорастворимых соединений, активностью сорбции элементов дисперсными системами, способностью к изоморфному рассеиванию и т. д. Эти свойства в значительной степени определяют судьбу микрокомпонентов еще в самом начале их миграционного пути в зонах гипергенеза — в профилях выветривания пород. Относительно хорошие мигранты (стронций, бор, рубидий и др.) могут накапливаться в солеродных водоемах и формировать свои собственные минералы или изоморфно входить в состав других солей. В итоге автором наглядно показано, что в соленосных отложениях очень хорошо проявляется типичная для аридной климатической зоны закономерность — в ее пределах концентрируются главным образом редкие элементы, обладающие в зоне гипергенеза повышенной миграционной способностью.

Редкие элементы с низкой миграционной способностью (Be, Ga, Sc, Nb, Ta и др.), в основном, сорбционно рассеиваются на своих миграционных путях, поглощаясь глинами и другими тонкодисперсными системами, и не достигают солеродных бассейнов.

Физико-химические свойства редких элементов продолжают оказывать свое влияние и на их распределение в осолоняющихся бассейнах,

определяя, в основном, их участие в различных типах галогенеза, формы нахождения (в твердых фазах или в рассолах) редких элементов в соленосных отложениях и, в конце концов, их практическое значение.

Книга Т. Ф. Бойко представляет собой значительный вклад в геохимию зоны гипергенеза, так как восполняет пробел в наших знаниях о химических и генетических особенностях галогенных формаций — этой специфической и весьма распространенной группы осадочных пород. При этом автором систематически и целеустремленно рассматриваются преимущественно те аспекты солеродного осадконакопления, которые отражены в их редкометальности; прослеживаются не только геохимические судьбы самих редких и соответствующих «главных» элементов, но они используются и как индикаторы солеродного процесса, от источников питания и кор выветривания до формирования галогенных отложений в конечных бассейнах стока — с их характерной эволюцией на разных этапах развития.

Настоящее исследование Т. Ф. Бойко тематически тесно связано с его недавно (1969 г.) вышедшей книжкой о металлоносности поверхностных вод и рассолов. Автор этих обеих работ и в дальнейшем намерен продолжать свои исследования, расширяя и детализируя рассмотрение этой проблемы, весьма интересной теоретически и важной в практическом отношении. Я хотел бы также отметить, что работы Т. Ф. Бойко о редкометальности поверхностных и подземных вод, рассолов и галогенных формаций, с одной стороны, продолжают и развивают те стороны редкометальной гидрогеологии и геохимии, которые уже были затронуты и в разной степени разработаны другими русскими и советскими исследователями (Н. И. Забродин и его сотрудники в Институте галургии в Ленинграде, работы по бору М. Г. Валяшко и его учеников в МГУ, исследования А. В. Щербакова и др. в Лаборатории гидрогеологических проблем им. Ф. П. Саваренского и т. д.), а с другой стороны автор намечает и новые пути их комплексного геолого-геохимического изучения и охватывает новые аспекты проблемы, освещая почти 20 элементов во взаимосвязи и на протяжении всей их геохимической «жизни» в водной среде зоны гипергенеза. Все это способствует общему прогрессу в изучении и понимании столь сложного и многообразного процесса седиментации в настоящем и далеком геологическом прошлом.

Проф. Д. П. Сердюченко.

Особенности распределения редких элементов в галогенных формациях — одна из существенных проблем геохимии микроэлементов зоны гипергенеза. Соленосные осадки наиболее ярко отражают специфику аридного типа литогенеза. Поэтому данные о геохимии редких элементов в этих отложениях, кроме дополнительных сведений к их истории в земной коре, могут служить и сравнительным материалом к оценке поведения микроэлементов в аридном типе литогенеза по отношению к гумидному. Желательно было получить сведения и о судьбе редких элементов на таком интересном отрезке их миграционного пути, каким являются осолоняющиеся конечные водоемы стока. Эти данные могли быть использованы для общей характеристики распределения микроэлементов в осадочном цикле, возможности образования их концентраций. Обе эти проблемы приобретают в настоящее время все большее теоретическое и практическое значение.

С особенностями геохимии редких элементов в галогенных формациях и солеродных водоемах теснейшим образом связаны вопросы распределения этих элементов в ряде типов подземных вод и, в частности, в глубинных рассолах. Происхождение рассолов, возможности разграничения среди них рассолов седиментационных и рассолов выщелачивания оживленно обсуждаются в научной периодике. Сведения о поведении микроэлементов в процессе галогенеза, излагаемые в настоящей работе, однозначно отвечают на ряд вопросов, затрагиваемых в этой дискуссии и, очевидно, помогут решению других.

Фактические данные по распределению редких элементов в галогенных формациях, накопленные к 1958 г. (началу наших работ), осветив некоторые черты их геохимии в соленосных осадках, поставили перед исследователями целый ряд существенных вопросов. К ним относились следующие.

1. Каково же содержание этих элементов в большинстве минералов и пород соленосных отложений?

2. Существует ли зависимость этих содержаний от типа галогенной формации, ее возраста, гидрохимии бассейна осадконакопления, региона, положения пород и минералов в разрезе, их парагенезиса?

3. Каким образом влияет на поведение и судьбу рассматриваемых элементов в процессе галогенеза гидрохимический тип бассейна осадконакопления?

4. Во всех ли соленосных формациях возникают концентрации этих элементов? Если нет, то в каких формациях они создаются и при каких условиях?

5. Какие соленосные отложения могут быть перспективны в практическом отношении на редкие элементы?

Автор ставил перед собой задачу ответить на приведенные выше вопросы. Исследования проводились при дружеском содействии многих

сотрудников ИМГРЭ, коллективов ГРП, экспедиций, геологических служб рудников, лабораторий. Появление в 1960—1962 гг. монографии Н. М. Страхова (Страхов, 1960—1962), в которой была дана стройная теория литогенеза, в том числе и аридного, во многом способствовало этим исследованиям. В части, касающейся аридных зон, Н. М. Страховым были учтены многочисленные работы геологов-галургов (Валяшко, 1939, 1951, 1952, 1956, 1962 и др.; Фивег, 1948, 1952, 1954, 1956, 1958 и др.; Кореневский, 1956, 1957, 1959 и др.; Яржемский, 1949, 1954, 1959 и др.; Дзенс-Литовский, 1944, 1951, 1959 и др.; Иванов, 1935, 1948, 1950, 1953, 1959, 1960 и др.; Морачевский, 1939, 1940 и др.) и создана литогенетическая основа, которая открывала возможности для выяснения многих вопросов геохимии редких элементов в соленосных формациях.

Из-за ограниченного объема книги отдельные ее части (особенно это касается последних разделов) приняли конспективный характер. Так, пришлось исключить многие интересные детали поведения редких элементов в профилях выветривания пород, обзор литературного материала по подвижности микрокомпонентов в зоне гипергенеза, их распределение в подземных водах. Сохранена только общая характеристика этих процессов, наиболее существенный фактический материал и основные выводы, позволяющие проследить миграционный путь редких элементов в зоне гипергенеза от выветривающихся пород до солеродных бассейнов. По этой причине исключен и оригинальный материал по распределению микрокомпонентов в осолоняющихся водоемах и оставлены только сводные таблицы (стр. 50—51) и основные выводы. Последнее в какой-то мере компенсируется недавно вышедшей из печати монографией автора, специально посвященной этой теме (Бойко, 1969). Сокращено до минимума и количество иллюстраций к книге. Автор, однако, надеется, что эти вынужденные сокращения не уменьшат существенно значения работы в целом в глазах читателей.

В ходе полевых и лабораторных работ большую помощь автору оказывали Н. П. Херасков, Д. П. Сердюченко, В. Н. Холодов, М. Ш. Гильманов, Б. А. Лифанов, М. В. Руднева, М. С. Исакова, Г. С. Богданов, В. Н. Фомина, В. А. Андреева, Л. Томашюнас, М. А. Буньков, А. А. Унковский, И. Я. Сундакова, С. Л. Балашов и др. Значительное количество аналитических данных по минералам и породам соленосных отложений было получено аналитиками ИМГРЭ в лабораториях, руководимых Е. А. Фабриковой, Н. В. Лизуновым, В. С. Салтыковой, Н. С. Гороховой, Ю. А. Пятенко, сотрудниками Н. С. Семеновой, Г. А. Абрамовой, Г. Н. Поповой, С. А. Орловой, А. Г. Исаевой, Р. М. Араповой, С. М. Черногооровой, Н. С. Бодрягиной, В. Н. Архангельской, Г. Е. Черепивской, Р. А. Александровой и др. Часть каменного материала и проб рассолов по зарубежным месторождениям была предоставлена автору И. Н. Лепешковым (ИОНХ АН СССР) и А. А. Красновым (ИГЕМ АН СССР), а также сотрудниками Минералогического музея АН СССР им. А. И. Ферсмана и Минералогического музея МГРИ. Всем товарищам, помогавшим выполнению исследований, результаты которых излагаются в книге, а также тем, которые способствовали подготовке рукописи к печати, автор выражает свою глубокую признательность.

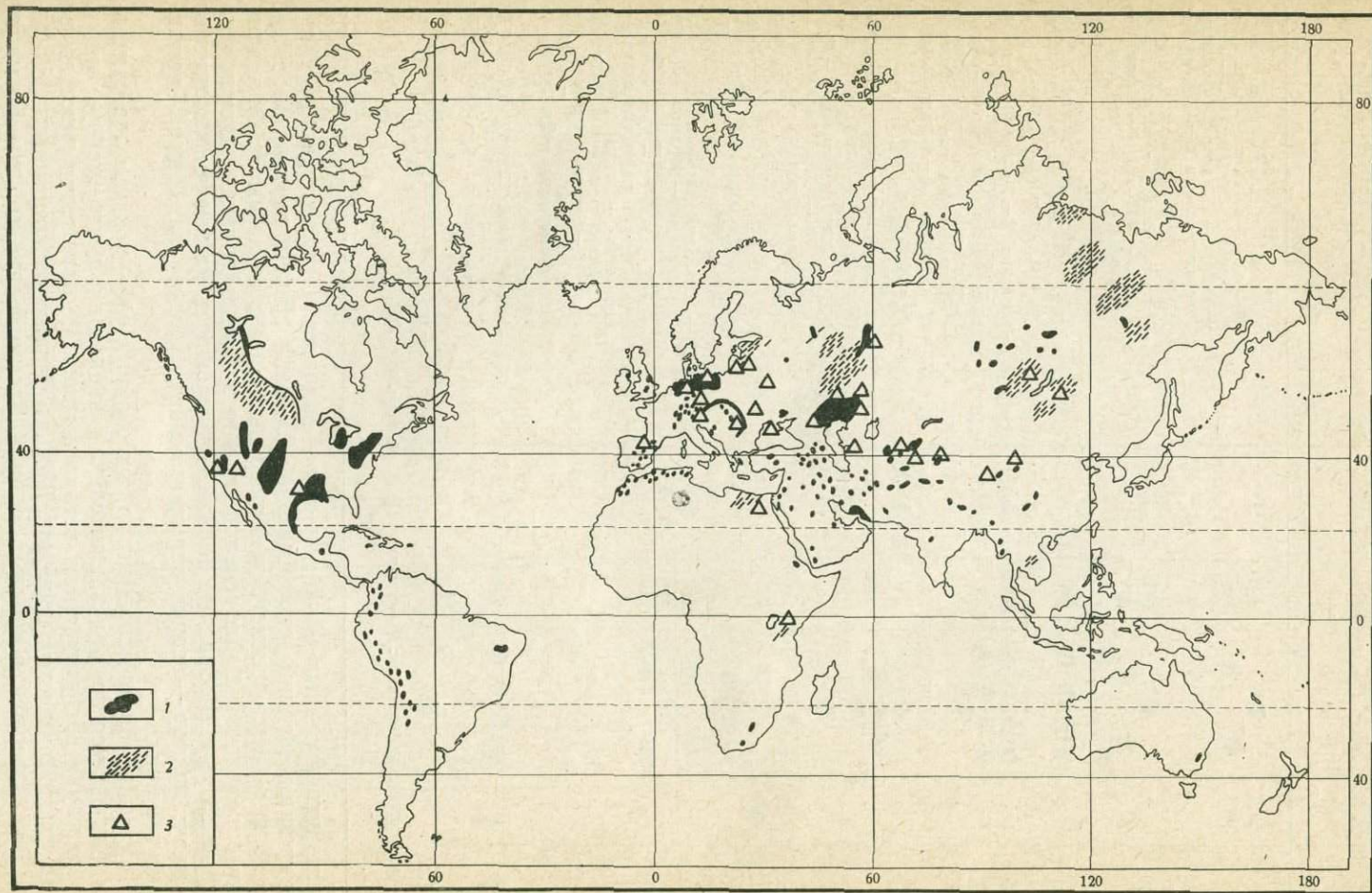
I. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА ГАЛОГЕНЕЗА

Современные представления о галогенных формациях и аридном типе литогенеза, наиболее полно изложенные в хорошо известных работах Н. М. Страхова (1962, 1963), вкратце сводятся к следующему. Ископаемые соленосные осадки составляют по отношению к объему всей массы осадочных пород земной коры доли либо единицы процентов. Наиболее древние их представители известны уже в кембрийских образованиях и затем они встречаются в отложениях всех геологических периодов, вплоть до четвертичного (фиг. 1). Солеобразование в небольших масштабах происходило, вероятно, и в докембрии, но достоверных следов его пока не обнаружено. В кембрии произошел резкий качественный скачок в размахе солеобразования, который связывается с коренным изменением тектонической жизни земной коры — появлением устойчивых платформ, синеклизы и краевые части которых на протяжении дальнейшей истории Земли являлись местом отложения преобладающей массы галогенных осадков. Такая приуроченность к платформам объясняется тем, что именно в их пределах, а не в геосинклиналях, мог устанавливаться благоприятный режим устойчивого и неравномерного прогибания, столь необходимый накоплению соленосных отложений. Тектонический фактор играл важнейшую роль в возможности осуществления процесса галогенеза.

Другим необходимым фактором для образования солеродных водоемов является аридный климат и затрудненная связь их с открытым морем (для морских бассейнов). Размещение аридных зон в прошлые эпохи отличалось от современного. Они занимали как большие пространства в северном полушарии, так и в южном. Однако благоприятные для образования соленосных отложений сочетания климата и тектонической жизни земной коры возникали так, что почти всегда были приурочены к северному полушарию (фиг. 2).

Среди ископаемых галогенных формаций резко преобладающую часть составляют осадки морского происхождения (стр. 32). Имеются очень немногочисленные достоверные примеры континентальных соленосных отложений палеозоя (к примеру, карбон Казахстана). Остальные месторождения датируются кайнозоем. Примером их могут служить широко известные галогенные осадки Тянь-Шаня и соленосные отложения Запада США. Причина подобного положения — в необходимости соблюдения для их генезиса в более или менее значительных масштабах редкого сочетания природных факторов: изохоричности испарения, а также активного и неравномерного прогибания бассейна седиментации, в ограниченности площадных размеров континентального соленакопления. Эти осадки, по-видимому, были в значительной степени уничтожены на протяжении геологической истории.

При сравнении кривых интенсивности эпейрогенеза и соленакопления во времени видно их значительное совпадение (фиг. 3, 4). Наиболее мощ-



Фиг. 2. Распределение галогенных месторождений на поверхности Земли (по Ф. Лотце, 1957)

1 — крупные соляные месторождения; 2 — соленосные области (с гипсом, ангидритом, соляными источниками и пр.); 3 — месторождения, районы и объекты, подвергавшиеся исследованию автором

Схема стратиграфического размещения галогенных формаций разных фациальных типов *

| Геологический возраст | Континентальные | Лагунные | Заливные | Крайевой зоны моря | Внутриконтинентальные, солеродных морей | Местонахождение формаций |
|-----------------------|-----------------|--------------------------------------|----------------|--------------------|---|---|
| Ng | ▲4 ▲1 | ●5 ●6 ●7 | ▲3 ▲2 | Нет | Нет | 1 — Тяньшаньские галито-глауберитовые формации. Соленные толщи: 2 — Прикарпатье и Закарпатье, 3 — Месопотамия, 4 — Цайдамской котловины. Гипсоносные толщи: 5 — Сицилия, 6 — Алжир, 7 — Тунис |
| Pg | | ●3 ●4 ●5 ●6 ●7 | ●2 ▲1 | » | » | 1 — Котловина Эбро; 2 — Рейнский грабен (соли); 3 — Флорида; 4 — Индия; 5 — Калифорния; 6, 7 — Средняя Азия |
| Сг | | ●1 ●2 ●3 ●4 | ●5 | » | » | 1 — Туаркыр (вал); 2 — Кубадаг; 3 — Кугитангтау; 4 — Кугитангтау (окузбулакская свита); 5 — Тунис |
| I | | ●1 ●2 ●3 ●4 ●5 ●6 ●7 ●8 ●9 ●10 | ▲11 | ▲8 | » | 1 — Карпаты; 2 — Молдавия; 3 — Донбасс; 4 — северный склон Кавказа; 5 — южный склон Кавказа; 6 — Малый Кавказ; 7 — Кубадаг, 8 — Гаурдакский и прилежащие районы; 9 — Балханы; 10 — Копетдаг; 11 — северо-запад ФРГ |
| T | | ●5 ●4 ●6 ●7 ●8 | | ▲1 ▲2 ▲3 | » | 1 — ГДР и ФРГ; 2 — северное и южное предгорья Пиренеев; 3 — Акваитанская впадина; 4 — Китай; 5 — Алжир; 6 — Италия; 7 — Югославия; 8 — Англия |
| P | | ●5 | | ? | ▲4 ▲1 ▲3 ▲2 | 1 — ГДР и ФРГ (цехштейн); 2 — СССР (кугур); 3 — СССР (сакмарские и артинские отложения); 4 — СССР (казанские отложения); 5 — Джекказган |
| C | ●4 | 1 2 3 ●●● | | | Нет | 1 — Сарьсуйские купола; 2 — Бетпакдала; 3 — Джамбульский район; 4 — Средняя Азия |
| D | | ●8 ●9 ●7 ●10 ●11 | ▲2 ▲3 ▲5 | ●1 ▲4 ▲6 | » | 1, 3 — Московская синеклиза (данково-лебединские слои — гипсы); 2 — Белоруссия (Старобино); 3 — Днепровско-Донецкая впадина; 4 — Днепровско-Донецкая впадина (живетский ярус); 5 — Висконсин; 6 — Главное девонское поле Русской платформы (шелонские слои); 7 — Тензская впадина; 8 — Кузнецкая котловина; 9 — Минусинская котловина; 10 — Тувинская впадина |
| S+O | | ●5 ●4 ●3 ●2 | ▲1 | ? | » | 1 — Salina-formation Мичигана. Сибирская платформа; 2 — нижний ордовик; 3 — средний ордовик; 4 — верхний ордовик; 5 — силур |
| Сп | | ●1 | | | | 1 — верхолонская лагунная формация |

▲ — соленосные формации; ● — гипсы * По Н. М. Страхову, 1962.

эпиконтинентальных морей; пример — галогенные отложения юры Таджикистана, средний девон Северной Америки (Виллстонский бассейн), усольская толща нижнего кембрия Сибирской платформы. 5. Формация внутриконтинентальных солеродных морей, представлявших по сути дела огромные рукавообразные заливы, вторгавшиеся на тысячи километров в сушу; пример — осадки пермского моря Предуралья, Северо-Германской впадины.

Если формация континентальных соляных озер, как мы уже отмечали, встречается почти исключительно в кайнозое и в современную эпоху, то лагунная распространена весьма широко. Ее отложения известны во многих геологических периодах. Так же широко распространена, по-видимому, и формация крупных заливов. Две последние морские формации встречаются гораздо реже. Соленосные осадки крайних частей эпиконтинентальных морей характерны для ранних периодов палеозоя и мезо-

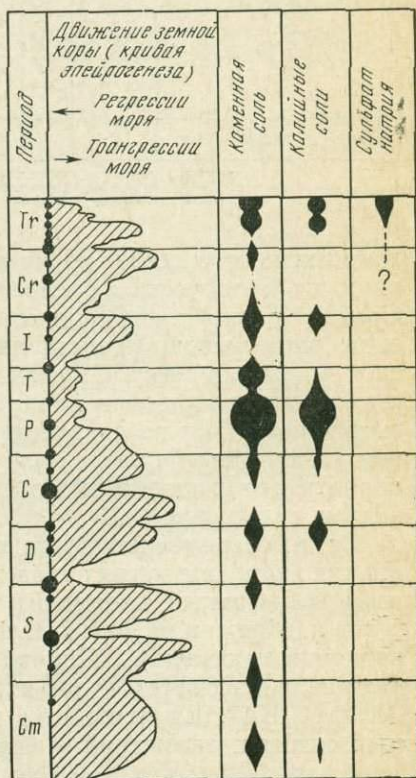
зоя и с приближением к кайнозою постепенно исчезают. Последняя формация известна только для пермского периода, где она получила исключительное развитие в районе Предуральского краевого прогиба и Прикаспийской впадине, а также в Северо-Германской синеклизе и в отложениях других периодов не встречается (см. схему).

Крупные морские заливы занимали часто впадины предгорных прогибов, в то время как формации краевых частей эпиконтинентальных морей развивались обычно в пределах синеклиз платформ. Внутриконтинентальные солеродные моря возникали в пределах тех и других структур.

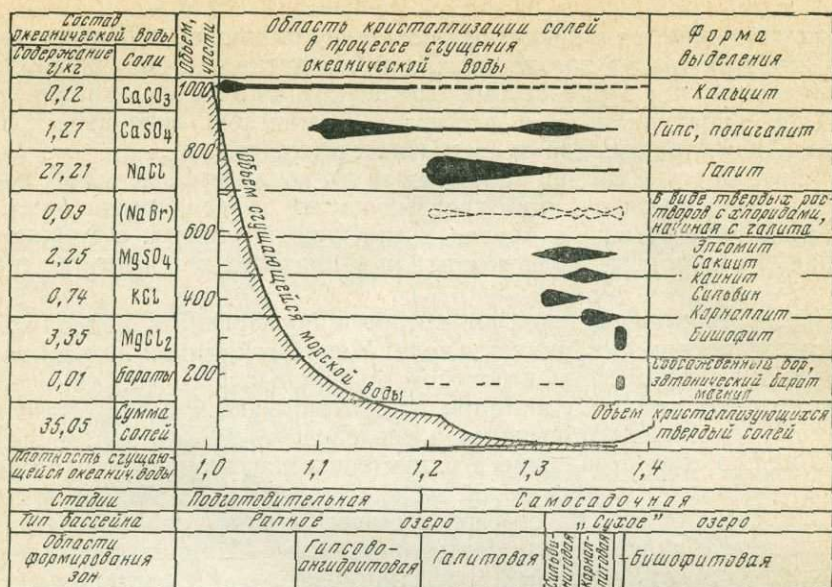
Главным источником, за счет которого образовалась подавляющая масса солей древних эпох, является вода Мирового океана. Морские воды являются гигантским концентратом минеральных солей. Химический состав этих вод, начиная с кембрия, то есть момента массового развития галогенеза, по мнению большинства исследователей, заметно не меняется. Это нашло свое отражение в удивительном однообразии и постоянстве состава отложившихся солей на протяжении всего палеозоя, мезозоя и кайнозою, то есть за отрезок времени, равный примерно 500 млн. лет. Уже в кембрийских галогенных формациях Пакистана известны отложения калийно-магниевых солей, которые затем встречаются в отложениях многих геологических периодов, достигая наиболее широкого развития в перми (фиг. 1). Состав океанических вод, начиная по крайней мере с палеозоя, формируется, в основном, под действием стока речных вод, которые вносят в моря массу растворенных солей.

Морские солеродные бассейны по химизму их рассолов можно разделить на две разновидности, между которыми существуют постепенные переходы: обычные сульфатные, с составом рапы типа воды океана (последовательность осаждения солей в них изображена на фиг. 5) и те, из рассолов которых был в значительной степени удален ион SO_4^{2-} . Этот процесс десульфатизации вод, получивший название «прямой метаморфизации» или метаморфизации вод первого типа, протекает, по представлениям ряда исследователей (Валяшко, 1962), под действием главным образом притока в водоемы соленакопления поверхностных вод, имеющих обычно гидрокарбонатно-кальциевый состав, а также привноса терригенного материала, в обменном комплексе которого присутствует в большом количестве кальций. И в том, и в другом случае в рассолах появляется избыток кальция, который связывается с ионом SO_4^{2-} и высаживается в виде гипса. В подобных солеродных бассейнах осуществляется хлоридная ветвь галогенеза сульфатного типа (фиг. 6). Их осадки не содержат сульфатов магния и калия.

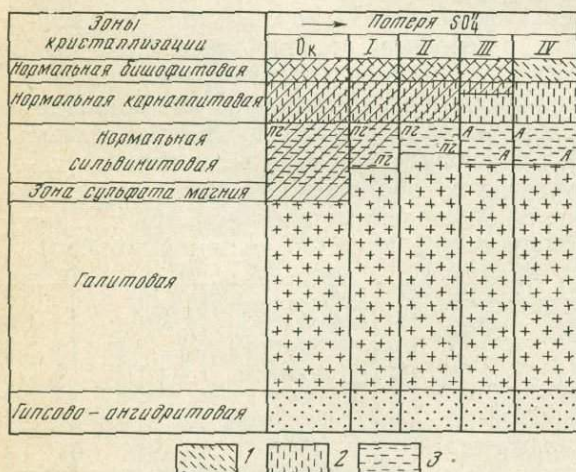
К этому типу «бессульфатных» калийных формаций относятся пермские отложения Предуралья, эоценовые осадки



Фиг. 3, 4. Схема галогенного осадконакопления в связи с историко-геологическим развитием Земли. Левая половина рисунка — фиг. 3, по Н. М. Страхову, 1949. Черные кружки — фазы складкообразования. Правая половина — фиг. 4, по А. А. Иванову, 1953



Фиг. 5. Изменение объема океанической воды и выделяющихся из нее твердых солей в процессе сгущения в природных условиях; области кристаллизации отдельных минералов (по М. Г. Валяшко)

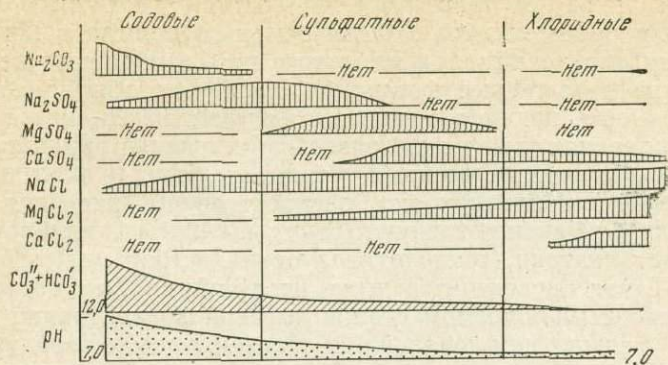


Фиг. 6. Пути кристаллизации различно метаморфизованной океанической воды (по М. Г. Валяшко, 1962)

Зоны кристаллизации без сульфата магния: 1 — бишофитовая, 2 — карналлитовая, 3 — сильвинитовая; А — сопровождающий ангидрит; пг — сопровождающий полигалит; Ок — вода океанов; I—IV — стадии метаморфизации океанической воды

Каталонского бассейна Испании, галогенная толща девона Припятской впадины Белоруссии, соленосные отложения юры Гаурдакского района Средней Азии и т. д. Осадки бассейнов сульфатной ветви галогенеза морского типа широко представлены на месторождениях солей Прикаспийской впадины, Северо-Германской синеклизы, Соляного Кряжа в Пакистане и других районов мира. Отложения морских водоемов, более богатых ионом SO₄²⁻ по сравнению с океанической водой (метаморфизация вод второго типа), представлены в неогеновых соленосных толщах Прикарпатья, отличающихся особенно большим разнообразием калийно-магниевого сульфатов.

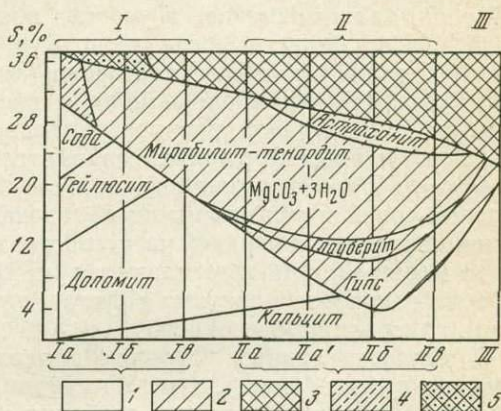
Среди современных континентальных солеродных водоемов известны все три гидрохимических типа природных бассейнов: карбонатный (содовый), сульфатный, хлоридный (Валяшко, 1962). Солевой состав их рассолов изображен на фиг. 7. В ископаемых отложениях осадки хлоридных водоемов неизвестны. Широко распространены лишь образования, возникшие в бассейнах сульфатного гидрохимического типа (Тянь-Шань, Запад США). Единственный пример значительного развития ископаемых содовых отложений — формация Грин Ривер (США), датируемая



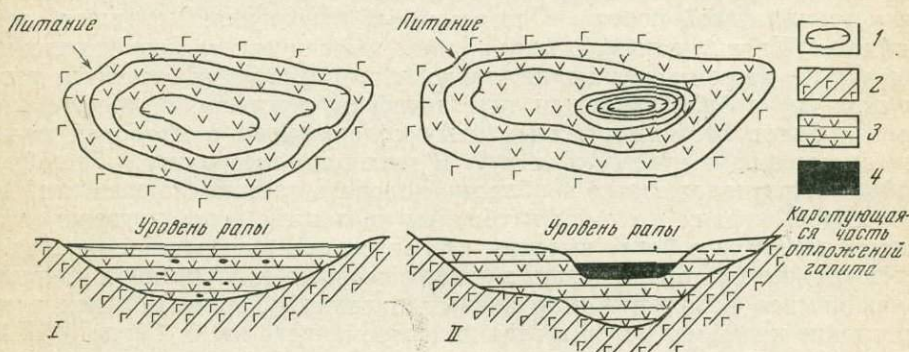
Фиг. 7. Соотношения солевых компонентов в рапе озер разных гидрохимических типов (по Н. М. Страхову, 1963)

1 — карбонатная стадия; 2 — сульфатная стадия; 3 — хлоридная стадия; 4 — сульфатные осадки сильно загрязнены примесями соды; 5 — галит сильно загрязнен примесями сульфатов натрия

I — содовые озера: Ia — сильно содовые ($K_c > 30\%$); Ib — умеренно содовые ($K_c = 30-3\%$); Ic — слабо содовые ($K_c < 3\%$); II — сульфатные озера: IIa' — натриево-магниевые; IIa'' — магниевые; IIб — натрий-магниевые-кальциевые; IIб' — магниевые-кальциевые; III — хлоридные озера с NaCl — MgCl₂ и CaCl₂; K_c — коэффициент содовости ($\frac{Na_2CO_3}{\sum \text{Солей}}$); S, % — общая соленость рассолов в %



Фиг. 8. Общая схема галогенеза в современных озерах засушливой зоны (по Н. М. Страхову, 1962)



Фиг. 9. Схема образования отложений калийных солей в связи с движениями поверхности (схематично и несколько утрировано, по М. Г. Валяшко, 1962)

1 — горизонталь; 2 — гипсово-карбонатные породы; 3 — галитовая порода; 4 — калийные соли: I — вся площадь, на которой происходит отложение галита, прогибается равномерно; при этом могут образоваться только вкрапленные отложения калийных солей. II — некоторый ограниченный участок площади, где происходит отложение галита, начинает более интенсивно прогибаться в момент, когда рапа бассейна подготовлена к садке калийных солей; в этот прогиб устремляются рассолы, пропитывающие отложения галита; здесь происходит их дальнейшее испарение и формирование отложений калийных солей

палеогеном. Однако ее правильнее, по-видимому, отнести к вулканогенно-осадочным образованиям. Общая схема галогенеза в континентальных озерах различного гидрохимического типа изображена на фиг. 8.

В понятие «галогенные формации» включают обычно осадки соленых бассейнов, начиная с гипсов и ангидритов. Именно с этих позиций мы и подходили к изучению разрезов отложений аридных зон.

Среди ископаемых галогенных осадков морского и континентального происхождения наиболее широко распространены ангидрит и гипс. За ними в порядке убывания следуют: галит, калийные и калийно-магниевые соли, сульфаты натрия (тенардит, глауберит, астраханит) и бораты (см. фиг. 1, 5). Такая последовательность неслучайна. Вероятность достижения соленым водоемом стадии высокой концентрации его рассолов гораздо меньше, чем начальной и средней, когда в твердую фазу выпадают сульфаты кальция и галит. Отложение калийно-магниевых солей возможно лишь в условиях строго определенного режима дифференциальных тектонических движений в пределах бассейна соленакопления, имеющего вид «сухого галитового озера». Межкристалльные высококонцентрированные рассолы такого озера, заполняющие пустоты в каменной соли, должны стекать в участки интенсивного прогибания (водоемы «в галитовых берегах»), где происходит их доупарка и осаждение эвтонических солей (фиг. 9). Естественно, что возникновение таких благоприятных условий в природе — явление весьма редкое, находящее свое отражение в небольшой распространенности калийно-магниевых минералов в галогенных формациях сравнительно с кальциевыми сульфатами и галитом. В соответствии с физико-химической последовательностью выпадения солей и условиями их образования, калийно-магниевые породы обычно залегают в верхней части разреза соляных свит и на площади, гораздо меньшей, чем подстилающая их каменная соль. Сверху они обычно перекрываются пластами галита, свидетельствующими о распределении соленых бассейнов.

В континентальных условиях проявления тектонического и испарительного режима соленых бассейнов, благоприятного для садки калийно-магниевых минералов, особенно редки. К тому же необходимо учитывать резкую обедненность калием (меньшая величина $K \cdot 10^4 : \Sigma$ солей) подавляющего большинства материковых водоемов по сравнению с морскими водоемами при сопоставимой их солености (Валяшко, 1962). Поэтому мы и не знаем значительных скоплений эвтонических солей в континентальных галогенных осадках. Маломощные линзы и пласты карналлитовой породы в современных отложениях соляных озер Цайдама (Китай), занимающих впадины тектонического происхождения, связаны, по нашему мнению, не только (а для некоторых бассейнов даже не столько) с благоприятным тектоническим режимом, сколько с аномально более высоким относительным содержанием в их водах калия (по отношению к сухому остатку). В питании соленых бассейнов Цайдама, расположенных в области молодого тектоно-магматизма, немалую роль играли и играют глубинные подземные воды, которые отличаются чаще всего более высоким относительным содержанием калия и микроэлементов, по сравнению с поверхностными и грунтовыми водами, являющимися обычными источниками питания континентальных озер. Появление калийных солей в осадках современного озера Сёрлс (США) также, по-видимому, в основном определялось обогащенностью калием подземных вод, поступавших в этот бассейн. Той же причиной объясняется, вероятно, и появление современных отложений сильвинита и карналлита месторождения Далол (Эфиопия).

II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА РАБОТ

В соответствии с поставленными задачами объекты для исследований были выбраны таким образом, чтобы они отражали все особенности процессов галогенеза. Изучались соленосные осадки различных галогенных формаций, образовавшихся в морских и континентальных бассейнах, имевших разный химизм, находившихся в различных геологических провинциях и имевших разную возрастную привязку. Были проведены работы и по современным осолоняющимся водоемам различного гидрохимического типа и различной минерализации, причем исследовались как их воды, так и осадки.

В табл. 1 приведены изучавшиеся месторождения и районы и их отличительные особенности. При ее рассмотрении можно заметить, что работами были охвачены все 5 галогенных формаций, попадающие во временной интервал от кембрия до наших дней. Они представляют собой отложения всех трех гидрохимических типов солеродных водоемов: сульфатного, хлоридного, содового. Среди этих отложений есть такие, которые характеризуются большой полнотой литологического разреза и такие, которые отражают только начальные стадии хемогенного осадконакопления. Большое внимание уделялось галогенным осадкам, содержащим калийно-магниево-соли, так как именно на подобных месторождениях соленосные отложения представляют все этапы эвапоритового процесса вплоть до пород, образовавшихся на конечной стадии испарения вод солеродных бассейнов.

Мы сознательно расширяли круг исследовавшихся объектов за счет новых регионов и за счет галогенных отложений иного возраста, учитывая необходимость географической и временной представительности. Хотя соленосные формации такой огромной территории, как СССР, по-видимому, отражают все возможные особенности процессов галогенеза и могут характеризовать этот тип литогенеза в масштабах всей Земли, нами изучались образцы солей и соленосных пород некоторых зарубежных месторождений, расположенных в Северной Америке, Африке, Азии, Европе (табл. 1, фиг. 2). Исследовавшиеся объекты открывали широкий простор для разнообразных сравнений и сопоставлений. Содержание редких элементов в минерале или породе из галогенных отложений можно было проследить во временном аспекте, учитывая геологические, физико-химические, геохимические, региональные факторы, сравнить по содержанию микрокомпонентов минерал или породу из разных галогенных формаций, образовавшихся в одну и ту же эпоху, либо из одинаковых, но разновременных формаций и т. д.

Опробованию соленосных отложений предшествовало изучение литологических и геологических особенностей их разрезов. Мы стремились на каждом объекте к более широкому площадному отбору данного минерала или породы из определенного горизонта и парагенезиса. Кроме того, один и тот же минерал и порода по возможности опробовались из

Таблица 1. Месторождения и районы, подвергшиеся исследованию*

| Галогенная формация (по Н. М. Страхову, 1962) | Тип бассейна осадконакопления (по М. Г. Валяшко, 1962) | Основной источник солевого питания бассейна | Объекты исследования | Возраст отложений |
|---|--|---|---|-------------------|
| Континентальных озер | Содовый | Грунтовые и поверхностные воды | Озера Забайкалья и дельты Нила, АРЕ | Q |
| | | Подземные и поверхностные воды | Озера Калифорнии и Невады, США; бассейны Керченского полуострова, Крым; озера Памира, Кении | |
| | | Подземные воды | Месторождения Калифорнии, США | N |
| | Сульфатный | Поверхностные и грунтовые воды | Озера Казахстана, Средней Азии, Крыма | Q |
| | | | Месторождения межгорных впадин Тянь-Шаня | N |
| | | Подземные и поверхностные воды | Озеро Тадзе-Махе, Цайдам, КНР, озера Казахстана | Q |
| | Хлоридный | Подземные воды | Месторождение Султан-Чаир, Турция | N |
| Озера Перекопской группы, Крым | | | Q | |
| Лагунная | Сульфатный | Морская вода | Морские озера Крыма, Сиваш | |
| | | | Месторождения Памиро-Алтая, Ферганской долины Средней Азии | Сг ₂ |
| Крупного морского залива | Хлоридно-сульфатный | Морские и подземные воды | Озеро Кизыл-Яр, Крым | Q |
| | | | Залив Кара-Богаз-Гол, Туркмения | |
| | Сульфатный | Морская вода | Месторождение Прикарпатья | N |
| Закарпатье, Ереванский бассейн Армении | | | N | |
| Краевой части эпиконтинентальных морей | Сульфатный | Метаморфизованная морская вода 1-го типа | Каталонский бассейн, Испания | Pg |
| | | | Месторождение Старобинские, Белоруссия | D |
| | Морская вода | Метаморфизованная морская вода 1-го типа | Месторождения Гаурдак-Тюбегатанского района, Средней Азии и Таджикской депрессии | J ₃ |
| | | | Месторождение Ишель, Австрия | P—T |
| Внутриконтинентальных солеродных морей | Морская вода | Метаморфизованная морская вода 1-го типа | Месторождение Карлсбад, Нью-Мексика, США | P ₂ |
| | | | Ангаро-Ленский бассейн, Сибирь | Сп ₁ |
| | | | Месторождения цехштейна ГДР, ФРГ, Польши, Польско-Литовской синеклизы | P ₂ |
| | | | Соляные купола Прикаспия | P ₁ |
| | | | Верхнекамское месторождение Предралья | |

* По зарубежным месторождениям изучались только отдельные образцы минералов и пород.

различных парагенезисов, соответствующих последовательным стадиям процесса хемогенной седиментации. Так, например, месторождение характеризовалось каменной солью из сульфатно-терригенных пород, глинисто-галитовых, сильвинитовых, карналлитовых и т. д. Естественно, что это удавалось сделать в том случае, когда разрезы галогенных формаций были наиболее полными.

Метод отбора проб видоизменялся в зависимости от характера опробуемого объекта. Из керна скважин брались секционные пробы: четвертая часть или половина керна вдоль его оси. Длина секций, а значит и вес проб определялись мощностью слоя. Иногда опробовалась отдельно нижняя, средняя и верхняя его часть. При небольшой мощности слоя одна или эти три секции ее полностью перекрывали. Если мощность пластов была значительной, то трехчленное опробование обычно сохранялось, но длина секций не превышала 2—3 м и мощность перекрывалась ими неполностью. В естественных и искусственных обнажениях соленосных толщ отбирались обычно штучные образцы весом 2—4 кг, хотя использовался и бороздово-секционный метод. Эти образцы и пробы, когда это было желательным и возможно, брались из подошвы, середины и кровли слоев, линз, прослоев, пластов и т. д. Вообще следует отметить, что в начале работ, до выяснения основных закономерностей распределения редких элементов, чаще применялось более детальное опробование, затем оно упрощалось реже, зато целенаправленнее (например, в случае карналлитов). К каждой пробе отбирались образцы для изготовления прозрачных шлифов.

903
Отобранные пробы измельчались до размера 0,1—0,5 см, перемешивались, а затем квартовались до веса 0,5 кг. Из этих навесок в лабораторных условиях различными методами отборки выделялись мономинеральные фракции, лишенные всех механических примесей, особенно глинисто-терригенного материала. От этого материала, по возможности, освобождались и пробы хемогенных пород. Часть материала мономинеральных фракций и проб пород, взятых из одних и тех же подразделений литологического разреза, из одного и того же слоя, или из его части, одинакового парагенезиса, объединялась в средние пробы.

Диагностика минералов и пород, решение ряда вопросов их генезиса, проверка наличия примесей, чистоты отборки монофракций в лабораторных условиях осуществлялась с помощью микроскопии в прозрачных шлифах (~900 штук), иммерсионным методом, термическим анализом (более 250 проб), качественным и полуколичественным спектральным анализами с определением бора (1110 проб) и, наконец, рентгеноструктурным анализом (~30 образцов). Если даже невозможно было приготовить мономинеральные фракции, то данные этих исследований помогали учесть и оценить влияние примесей. Средние пробы в обязательном порядке подвергались полуколичественному спектральному анализу для определения чистоты отборки и наличия примесей. Термический анализ выполнялся из навески 200 мг на приборе ФПК при скорости нагрева 13,3°С в 1 мин. до температуры 1000°С.

Опробование осадков современных осолоняющихся бассейнов и подготовка этих проб к анализам осуществлялось по тем же схемам, что и для ископаемых отложений. Пробы воды и рассолов отбирались объемом 0,5—1,0 л. При значительных размерах бассейнов они брались из двух-трех пунктов. По зарубежным месторождениям мы располагали только образцами пород и минералов, поэтому средние пробы в этих случаях отсутствовали. Исследованию подвергалось около 1500 проб и образцов солей, соленосных пород, рассолов водоемов и донных илов, а также пробы подземных вод. На их основе было составлено более 300 средних проб.

Содержание редких элементов определялось как в средних пробах, так и в их составляющих частных. Причем на первых порах частные



пробы использовались очень широко. Затем по мере выяснения основных закономерностей распределения редких элементов анализ частных проб проводился более целенаправленно, только для некоторых элементов и в определенных минералах и породах.

Все определения содержания редких и петрогенных элементов, результаты которых включены в таблицы или обсуждаются в работе, выполнены количественными методами в аналитических лабораториях ИМГРЭ. Литий, рубидий, цезий анализировались на пламенной установке, смонтированной из монохроматора УМ-3, зеркального гальванометра М-21 и фотоумножителя ФЭУ-22. Для измерения использовались, соответственно, линии 670,8 (Li), 794,8 (Rb) и 852,1 мкм (Cs). На такой же установке только с фотоумножителем типа ФЭУ-19 определялся стронций и кальций по линиям 460,7 (Sr) и 422,7 мкм (Ca). Измерения калия и натрия выполнялись на приборе «Zeiss», работающем на светофильтрах, с селеновым фотоумножителем, по линиям 766,5—769,9 (K) и 589,0—589,6 мкм (Na). Для всех элементов, перечисленных выше, использовалось воздушно-ацетиленовое пламя, анализ проводился методом добавок. Всего было выполнено около 3000 определений, причем преимущественно на редкие элементы.

Определение содержания лития, рубидия, цезия и стронция в минералах и породах, легкорастворимых в воде, осуществлялось путем анализа водорастворимой части проб. Для анализа нерастворимых в воде (или плохо растворимых) пород и минералов использовалась вся навеска. Для карбонатных пород применялась иногда солянокислая вытяжка.

Для повышения чувствительности определение редких элементов на пламенном фотометре проводилось зачастую из больших навесок. Если в сухих образцах чувствительность анализа для лития, рубидия или цезия обычно находилась около 5 г/т, то при употреблении больших навесок она увеличивалась в пределах одного порядка (до 0,5 г/т). Соответственно чувствительность по стронцию менялась от 10 до 1 г/т. В пробах вод и рассолов редкие элементы определялись при их содержаниях не менее сотых долей миллиграмма в литре. Определение калия, натрия, кальция обычно не лимитировалось чувствительностью метода, которая находилась на уровне десятков грамм на тонну в сухих образцах и до миллиграммов на литр для проб воды и рассолов.

Считается, что, как правило, погрешность метода пламенной фотометрии при анализе щелочных и щелочноземельных элементов не выходит за пределы 10—15%. Однако наш опыт показывает, что относительная ошибка зачастую достигает 20—30%.

Кроме качественного и полуколичественного анализа бора с применением безборных угольных электродов (спектрограф ИСП-28; чувствительность открытия 10 г/т) он определялся количественным спектральным методом на установке ДФС-8 с широкой дисперсией. Использовались линии 2496,8 и 2497,7 мкм. Максимальная чувствительность определения ~1 г/т. Погрешность анализа 15—30%. Всего было выполнено около 350 количественных определений бора. Спектральным методом проводился анализ проб на германий, скандий, таллий, бериллий (более 600 определений). Его чувствительность ~1 г/т, ошибка определения 7—20%. Этим же методом на спектрографе с широкой дисперсией (ДФС-8) выполнялся анализ индия и галлия (34 пробы). Чувствительность анализа 0,5 г/т, ошибка 10—15%. Для анализа природных вод и рассолов на перечисленные выше элементы из них после фильтрования выделялся сухой остаток.

Галлий, цирконий, селен, теллур, рений, редкие земли, ниобий, тантал определялись химическими методами исследования. Чувствительность их анализа различна и находится в пределах 0,1—10 г/т в сухом образце, ошибка в пределах 10—20%. Для минералов и пород, легко растворимых в воде, определение содержания этих элементов проводи-

лось в воднорастворимой части проб, в противном случае использовалась вся навеска. Всего было выполнено более 400 анализов. Индий и кадмий определялись также методом полярографии (62 анализа). Для индия чувствительность 0,1—0,01 г/т, а для кадмия 10 г/т. Ошибка определения 15—20%. Кроме того, было выполнено 25 полных химических анализов соленосных глин и донных илов. Проводилось также определение в пробах солей содержания сульфат-иона, хлора, карбонатного иона, а с помощью спектрометра «Камека» и химическим методом в галогенных породах устанавливалось количество магния (~70 определений).

Для внешнего контроля значительное число проб отдавалось на анализ главным образом на редкие щелочные элементы и стронций в лаборатории Института геохимии и аналитической химии Академии наук СССР, Института неорганической химии АН СССР, Института галургии. Систематически проводился внутренний контроль лабораторий. Данные лаборатории пламенной фотометрии ИМГРЭ по литию, рубидию и цезию контролировались также количественным спектральным анализом. Этим же анализом контролировалось определение галлия, циркония, индия, содержание которых обычно устанавливалось с помощью химических методов и полярографии. С применением химических методов контролировались в свою очередь спектральные анализы на бериллий и германий. Контроль определения бора и бериллия осуществлялся также и на многоканальном спектрометре фирмы «Камека». Сходимость первичных и контрольных анализов удовлетворительная.

Содержание редких элементов изучалось во всех породах и практически во всех минералах эвапоритов, слагающих литологические разрезы соленосных осадков, за исключением особо редких. Естественно, что наибольшему количеству анализов подвергались, как правило, те соли, в которых присутствие микрокомпонентов можно было ожидать с наибольшей вероятностью. При этом нами учитывалась миграционная подвижность редких элементов в природных водах, их содержание в осолоняющихся конечных водоемах стока и в источниках питания этих бассейнов, поведение микроэлементов в ходе галогенеза, возможность их изоморфного рассеивания в кристаллизующихся солях и вероятность образования собственных минералов. Все эти вопросы изучались нами параллельно с исследованиями по распределению редких элементов в соленосных толщах.

III. ОСОБЕННОСТИ ГАЛОГЕННЫХ ФОРМАЦИЙ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В НИХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Разная фаціальная природа солеродных бассейнов, в которых возникали галогенные формации, создавала существенные отличия их друг от друга. Эти отличия детально проанализированы в ряде работ Н. М. Страхова (1962, 1963). В дальнейшем кратком описании галогенных формаций мы будем в основном исходить из выводов, полученных в этих работах.

ФОРМАЦИЯ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ОЗЕР

К числу наиболее заметных особенностей континентальных соленых отложений относятся следующие:

1. Обогащенность их обломочным терригенно-глинистым материалом, которая связана с небольшими размерами материковых солеродных бассейнов и питанием их в значительной степени за счет поверхностных вод, всегда вносящих терригенную мусть, осаждающуюся не только на периферии водоема, но, учитывая незначительные площади бассейнов осадконакопления, и в их центральных частях. Небольшие размеры соляных озер увеличивали возможность загрязнения отлагавшихся в них солей и за счет золотого переноса обломочного материала.

2. Отличие вещественного состава континентальных соленых отложений, проявляющееся в присутствии минеральных видов, совершенно не встречающихся в морских галогенных формациях (осадки содовых озер: простые и сложные карбонаты натрия), либо встречающихся редко (сульфаты натрия, простые и двойные соли в виде тенардита, мирабилита, глауберита, астраханита). Эта специфика хорошо объясняется тем, что среди материковых солеродных бассейнов имеются представители всех трех гидрохимических типов природных водоемов и в каждом типе выделяется еще по химизму их вод до трех разновидностей озер. Все же морские галогенные формации образовались в бассейнах сульфатного гидрохимического типа (то есть того типа, к которому принадлежит вода океана), рассолы которых под воздействием материкового стока могли обогащаться или обедняться сульфат-ионом (метаморфизация 2-го и 1-го рода, соответственно) (Валяшко, 1962). Но эти процессы не переводили солеродные бассейны в другой гидрохимический тип.

3. Отсутствие калийных солей в подавляющем большинстве континентальных галогенных отложений (и современных, и древних). Н. М. Страхов (1962) объясняет этот факт в основном низким абсолютным содержанием калия в поверхностных (речных) водах, питавших материковые солеродные бассейны. Нам кажется, что дело не столько в абсолютном, сколько в относительном содержании калия ($K \cdot 10^4 / \Sigma$ солей) и главным образом в изменении величины послед-

него в процессе осолонения вод конечных бассейнов стока. Так как континентальные солеродные водоемы достигают тех же пределов минерализации, что и морские, то, учитывая большую роль калия ($K \cdot 10^4 / \Sigma$ солей) в солевом остатке средних речных вод мира (164) по сравнению с морскими водами (108,5), можно, казалось бы, ожидать, что озера, питающиеся поверхностными материковыми водами, в среднем должны быть богаче калием, чем морские бассейны. То есть, поскольку процесс испарения и концентрирования континентальных вод доходит до стадии садки из них легкорастворимых солей, то малая величина абсолютного содержания калия на этапе, когда они еще пресные, не должна нас смущать. Это содержание в результате концентрирования могло бы достигнуть значительных величин.

Однако проведенный М. Г. Валяшко (1962), а вслед за ним и нами анализ материалов по калиености большого числа континентальных осолоняющихся бассейнов, питающихся поверхностными водами (Бойко, 1968), показал, что коэффициент $K \cdot 10^4 : \Sigma$ солей в ходе концентрирования их вод не остается постоянным, а уменьшается, и, соответственно, абсолютное содержание калия растет очень слабо. Причем это уменьшение, наиболее ярко выраженное на стадии от пресных вод до рассолов, продолжается в основном до садки легкорастворимых солей натрия, после которой намечается тенденция его увеличения; но имеются и многочисленные примеры отклонений, проявляющиеся в неизменном падении относительного содержания калия и на этапе высокой минерализации рассолов. Так как калий до образования собственных минералов на заключительном этапе испарения вод практически не соосаждается с другими солями, то падение его относительного содержания в ходе осолонения континентальных бассейнов следует, очевидно, связывать с поглощением его сорбентами и организмами. В результате действия этих процессов континентальные солеродные бассейны, питающиеся поверхностными водами, оказываются беднее калием, чем морские, и не могут осаждают калийные соли.

Отрицательным фактором для накопления калийных солей в континентальных галогенных отложениях является и то, что материковые солеродные водоемы лишь изредка занимают достаточно обширные впадины тектонического характера, совершенно необходимые в большинстве случаев для формирования месторождений калийных солей.

4. Участие в питании некоторых континентальных солеродных бассейнов, расположенных в областях с проявлениями молодого тектономагматизма, подземных глубинных вод и вулканических экзгалайяций, благодаря чему литогенез, протекающий в этих бассейнах, приобретает вулканогенно-осадочный характер. Так, как эти источники питания большей частью богаче микроэлементами, чем все возможные другие, в том числе и богаче морской воды, то в рассолах подобных озер их содержание достигает значительных величин.

Объекты, на примерах которых нами изучалось распределение редких элементов в континентальных соленосных отложениях, приведены в табл. 1. При ее рассмотрении видно, что исследовались как современные, так и третичные осадки водоемов всех гидрохимических типов, расположенных как в областях молодого тектономагматизма, так и вне их пределов. В соответствии с последним в их питании участвуют или участвовали поверхностные воды, а также глубинные подземные и газово-жидкие продукты вулканизма.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОСАДКАХ СОВРЕМЕННЫХ ОЗЕР

Результаты анализа этих образований на редкие элементы помещены в табл. 2, 3, 5, 6.

Таблица 2. Содержание редких элементов в отложениях современных осолоняющихся континентальных бассейнов (г/т)

| Гидрохимический тип бассейна | Основной источник солевого питания бассейна | Минерал, порода | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be | Ge | Tl | Sc |
|--|---|---------------------------------|---------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>Бассейны в районах с проявлениями молодого тектоно-магматизма</i> | | | | | | | | | | | |
| Содовый | | | | | | | | | | | |
| Оз. Сёрлс, Калифорния | Подземные и поверхностные воды | Каменная соль * | <5(1)** | <5(1) | — | <5(1) | — | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| То же | То же | Бура | <5(1) | <5(1) | — | <10(1) | — | — | <1(1) | — | <1(1) |
| » | » | Астраханит | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <10(1) | <9(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| » | » | Тенардит | <5(1) | — | — | <5(1) | — | — | — | — | — |
| Невада, США | » | Бура | <5(1) | — | — | <10(1) | — | — | — | — | — |
| Месторождение Трона, Калифорния | » | Ганксит | <5(1) | <1(1) | <1(1) | <5(1) | — | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| Керченский полуостров, Крым | Подземные воды | Бура | <5(1) | <5(1) | — | <10(1) | — | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| То же | То же | Улексит | <5(1) | <5(1) | — | 170(1) | — | — | — | — | — |
| Тибет | » | Бура | — | — | — | <10(1) | — | — | — | — | — |
| Оз. Сасык-Куль, Памир | Не установлен | Тенардит | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <10(1) | <9(1) | — | — | — | — |
| Оз. Туз-Куль, Памир | Подземные воды? | » | — | — | — | <10(1) | — | — | — | — | — |
| То же | То же | Каменная соль | <5(1) | — | — | — | — | — | — | — | — |
| » | » | Термонатрит | <5(1) | <5(1) | — | <5(1) | — | — | — | — | — |
| Оз. Борзинское, Забайкалье | Поверхностные и грунтовые воды | Каменная соль | <5(1) | — | <5(1) | <5(1) | <3(1) | — | — | — | — |
| То же | То же | Тенардит | <5(1) | <5(1) | — | <10(1) | <3(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| Оз. Доронинское, Забайкалье | » | Береговые выцветы солей | <5(1) | — | — | — | <9(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| Сульфатный | | | | | | | | | | | |
| Оз. Тадзе-Махе, Цайдам, КНР | Поверхностные и подземные воды | Карналлит сивльвинитизированный | <5(1) | 30(1) | <1(1) | <10(1) | — | — | — | — | — |

Таблица 2 (окончание)

| Гидрохимический тип бассейна | Основной источник солевого питания бассейна | Минерал, порода | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be | Ge | Tl | Sc |
|--|---|-----------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>Бассейны в районах без проявлений молодого тектоно-магматизма</i> | | | | | | | | | | | |
| Содовый Озера в дельте Нила, ОАР | Грунтовые и поверхностные воды | Трона | <5(1) | <5(1) | — | <10(1) | <9(1) | — | — | — | — |
| <i>Бассейны в районах без проявлений молодого тектоно-магматизма</i> | | | | | | | | | | | |
| Сульфатный | | | | | | | | | | | |
| Оз. Аксу-Кон, Средняя Азия | То же | Каменная соль | <5(1) | <5(1) | — | 130(1) | <3(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| Испания | » | Глауберит | — | — | — | — | <9(1) | — | — | — | — |
| Оз. Индер, Казахстан | Подземные воды | Галит | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <3(1) | — | — | — | — |
| Оз. Керлеутское, Крым | То же | Каменная соль | <5(1) | — | — | 40(1) | — | — | — | — | — |
| Хлоридный | | | | | | | | | | | |
| Оз. Круглое, Крым | » | Галит | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <10(1) | <3(1) | — | — | — | — |
| Оз. Киятское, Крым | » | Каменная соль | <5(1) | — | — | — | — | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |

* Этот термин здесь и во всех других таблицах далее в отличие от «галита» употребляется для галитовой породы, а не чистого минерала.

** В табл. 2 и во всех последующих, которые включены в книгу, цифра в скобках, стоящая после числа, характеризующего содержание, означает количество анализированных проб. В подавляющем большинстве случаев в таблицах представлены результаты анализов средних проб, другие варианты специально оговорены в тексте. Прочерк означает, что проба на данный элемент не анализировалась.

Хемогенные отложения

Литий и элементы «литиевой» группы. Имеющиеся материалы совершенно однозначно свидетельствуют о практическом отсутствии лития в хемогенных осадках осолонающихся водоемов, лишенных примеси терригенного материала, вне зависимости от их гидрохимического типа, источников питания, геологического и географического положения, минерального вида солей. Во всех анализировавшихся минералах и породах содержание лития менее 5 г/т. Причем количество элемента в рассолах солеродных бассейнов, из которых осуществлялась садка эвапоритов, также не оказывает заметного влияния. Каменная соль оз. Сёрлс (Калифорния), рапа которого содержит 81 г/т Li, и та же порода из озера Борзинского (Забайкалье), в рассолах которого всего 1,75 г/т Li, не отличаются по количеству элемента (<5 г/т). Идентичные результаты получаются и при сопоставлении иных солей из других водоемов.

В табл. 2 представлены данные анализа главным образом средних проб. Кроме них, по некоторым бассейнам исследовались и частные пробы. Содержание лития в галитах озер Индер, Круглого, Борзинского и в тенардитах оз. Сасык-Куль, отобранных в разных пунктах этих солеродных бассейнов, не отличается от содержания лития в средних пробах (<5 г/т).

Учитывая широкое изоморфное рассеивание лития в магнийсодержащих минералах магматического цикла (Слепнев и др., 1964), следует специально обратить внимание на отсутствие элемента в астраханите ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), образовавшемся из литиеносных рассолов оз. Сёрлс. Не обнаружен в этом минерале (как, впрочем, и в других) и скандий, для которого также известен гетеровалентный изоморфизм с магнием. Аналогично литию и скандию распределяются в солях бериллий и германий (<1 г/т).

Рубидий, цезий, таллий. Распределение рубидия почти полностью соответствует распределению лития. Однако есть одно существенное отличие: рубидий обнаружен в сильвинитизированном карналлите оз. Тадзе-Махе из Цайдамской впадины Китая (фиг. 10) в количестве 30 г/т. Весьма знаменательно, что в другом калийсодержащем минерале — ганксите ($9\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{KCl}$) элемент не найден (<1 г/т); он отсутствует и в остальных исследовавшихся породах и минералах эвапоритов (<5 г/т). Цезий не был встречен ни в одной из анализировавшихся проб (<1—5 г/т), даже в карналлите из Цайдама. Отсутствует и таллий (<1 г/т), причем он не найден и в калийсодержащем минерале — ганксите (см. табл. 2). Так же как и литий, рубидий и цезий не обнаружены не только в средних, но и в анализировавшихся частных пробах и отдельных образцах солей (кроме рубидия в карналлите из Цайдама).

Стронций. В чистых минералах эвапоритов, не содержащих в составе кальций, этот элемент не встречен. В то же время в натро-кальциевом борате-улексите ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) найдено 170 г/т Sr при Ca : Sr = 576. Обнаружен стронций и в некоторых пробах каменной соли, лишенной терригенной примеси, из озер сульфатного гидрохимического типа. В этих случаях каменная соль всегда содержала некоторое количество гипса, который усугубляется в иммерсионных жидкостях, а также фиксируется присутствием кальция в пробах (табл. 3). В гипсе, в свою очередь, постоянно присутствует в значительных количествах стронций, так что определение его методом пламенной фотометрии в пробах каменных солей (40—130 г/т), учитывая заметную растворимость гипса в водном растворе NaCl, вполне закономерно. В то же время минеральная проба галита из сульфатного оз. Индер стронция практически не содержит (<5 г/т).

Отсутствует элемент и в каменных солях из содовых солеродных бассейнов, рассолы которых в силу своей гидрохимической специфики



Фиг. 10. Схема озер Цайдамской впадины (по А. И. Дзенс-Литовскому и В. В. Микицинскому, 1963)

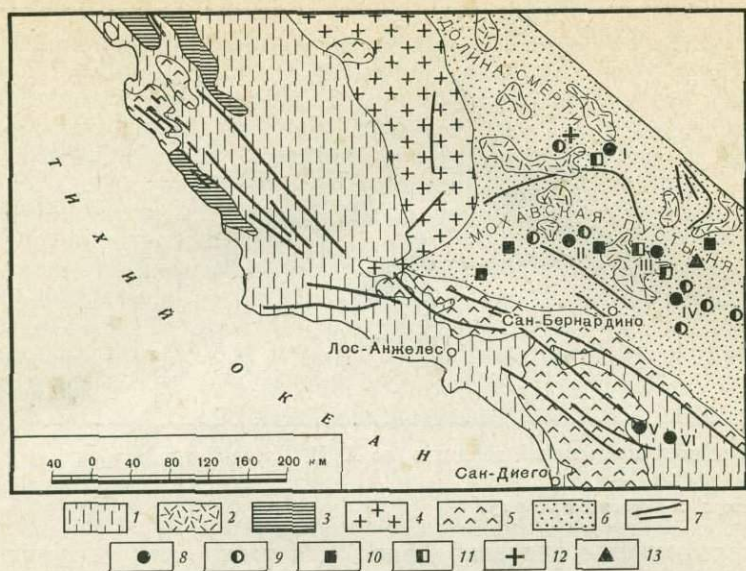
1 — соляные озера; 2 — солоноватые озера

лишены кальциевых соединений (фиг. 7), а также, как мы увидим далее, и стронция. Особо следует отметить то, что элемент не встречен в калийсодержащих минералах: не только в ганксите — продукте содового типа галогенеза, но и в карналлите из сульфатного оз. Тадзе-Махе Цайдамской впадины. Как хорошо известно, в эндогенных процессах изоморфное замещение калия стронцием довольно широко распространено.

Если стронций не был обнаружен в средних пробах (например, каменная соль и тенардит оз. Борзинского, галит озер Индер и Круглого), результаты по которым представлены в табл. 2, то он не был встречен и в отдельных анализировавшихся образцах (пробах), входивших в их состав. В то же время содержание элемента в каменной соли оз. Керле-

Таблица 3. Содержание стронция и кальция в эвапоритах из отложений современных соляных озер (г/т)

| Минерал, порода | Гидрохимический тип, бассейн | Sr | Ca | Ca : Sr |
|--------------------------------|------------------------------|---------|--------|---------|
| | Содовый | | | |
| Каменная соль | Оз. Сёрлс, Калифорния | Не обн. | 70 | — |
| Астраханит | То же | То же | 90 | — |
| Бура | Невада | » | 115 | — |
| Ганксит | Трона, Калифорния | » | 55 | — |
| Трона | АРЕ, дельта Нила | » | 40 | — |
| Тенардит | Оз. Борзинское, Забайкалье | » | 510 | — |
| | Сульфатный | | | |
| Карналлит сильвинитизированный | Оз. Тадзе-Махе, Цайдам | » | 480 | — |
| Каменная соль | Оз. Аксу-Кон, Средняя Азия | 130 | 14 900 | 115 |
| Галит | Оз. Индер, Казахстан | Не обн. | 620 | — |
| Каменная соль | Оз. Керлеутское, Крым | 5 | 700 | 140 |
| То же | То же | 30 | 3 800 | 127 |
| » | » | 90 | 10 800 | 120 |
| | Хлоридный | | | |
| Галит | Оз. Круглое, Крым | Не обн. | 450 | — |



Фиг. 11. Распространение месторождений стронция в Калифорнии (из работы В. В. Буркова, Е. К. Подпориной, 1962)

1 — четвертичные, третичные и меловые осадочные породы; 2 — четвертичные и третичные вулканические породы; 3 — францисканская группа (верхняя юра — верхний мел); 4 — граниты (мел); 5 — домеловые граниты и метаморфические породы; 6 — комплекс пород Мохавской пустыни и Долины Смерти (осадочные, метаморфические, вулканические породы, преимущественно третичные); 7 — разломы; 8 — месторождения стронция: I — Аватати, II — Барстоу, III — Ладлоу, IV — Бристоль, V — Солтон-Си, VI — Окотилло; 9 — бораты в плейстоценовых отложениях; 10 — места находок вичита; 11 — месторождения колеманита; 12 — оз. Сёрлз (литийсодержащие рассолы); 13 — месторождение Гектор

утского по частным пробам, взятым в разных пунктах солеродного бассейна, меняется от 5 до 90 г/т. Количество стронция хорошо коррелируется с количеством присутствующего в солях кальция и, по-видимому, контролируется примесью гипса (см. табл. 3). Закономерной связи содержания стронция с местом взятия анализируемых проб подметить не удалось.

Собственные минералы стронция: целестин, стронцианит, стронциевые бораты, встречающиеся в хемогенных отложениях осолоняющихся бассейнов, в исследованных пробах отсутствовали. Нет и литературных сведений о находках стронцианита и стронциевых боратов в галогенных осадках современных водоемов. Образование залежей стронцианита (и целестина) в эффузивно-осадочных неогеновых отложениях осолоняющихся континентальных бассейнов Калифорнии (Бурков, Подпорина, 1962) не было, очевидно, непосредственно связано с процессом испарения, а происходило в результате резкого изменения физико-химических условий для стронциеносных газовой-жидких продуктов вулканизма, поступающих в озерные котловины. То есть аридный климат, господствовавший в миоцен — плиоцене на территории описываемого района, способствовал лишь сохранению, убергал от разбавления рудоносные растворы. Поэтому месторождения стронцианита и целестина связаны с озерными глинисто-мергелистыми осадками начальной стадии осолонения бассейнов, а не с собственно галогенными отложениями.

Подобной ситуацией, очевидно, характеризовалось и формирование мощных залежей боратов Запада США, приуроченных к той же серии эффузивно-осадочных озерных отложений неогена, что и стронциевые месторождения (фиг. 11). Эти образования находятся в теснейшей парагенетической связи.

Присутствие целестина в континентальных соленосных отложениях, расположенных как вне пределов районов молодого тектоно-магматизма, так и внутри их, неоднократно отмечалось. Он найден в гипсоносных осадках сульфатных водоемов Цайдамской впадины Китая (Лепешков, 1959). Значительное его количество в виде мельчайших (0,05—0,14 мм) хорошо образованных кристалликов с включениями жидкой фазы и пелитового вещества обнаружено в донных гипсово-карбонатных отложениях бассейнов хлоридного гидрохимического типа Перекопской группы Крыма (Плавшудин, 1964) и других водоемах. Несомненно, что он распространен весьма широко. Но повсюду целестин связан с хемогенными осадками, соответствующими невысокой степени солености материнских озерных рассолов.

Упоминание Гейла (Gale, 1914) о находке целестина в пределах котловины оз. Сёрлс (см. фиг. 11), рассолы которого относятся к карбонатному гидрохимическому типу, по-видимому, не следует понимать так, что этот минерал — продукт испарительного процесса и образовался из содовых рассолов бассейна. Его происхождение может быть и не связано с галогенезом, протекающим в этом водоеме. Других сведений о наличии целестина в районах развития содовых озер не имеется.

Бор. В анализировавшихся нами минералах солей и соленосных породах, которые не содержали примеси обломочного, терригенного материала и собственных минералов бора, элемент не был обнаружен ($<3-9$ г/т, табл. 2). Аутигенные минералы бора в солях и донных илах из континентальных бассейнов, расположенных вне районов молодого тектоно-магматизма, нами не встречены; нет и литературных данных о их находках. В то же время осадки современных содовых и сульфатных соляных озер из областей с проявлениями молодого тектоно-магматизма, в питании которых участвуют либо участвовали высокоборосодержащие воды, довольно часто являются местами скопления боратов, главным образом буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и улексита ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Питание этих бассейнов, так называемых «плейас» или «саларов» осуществляется или осуществлялось либо глубинными водами в основном содового гидрохимического типа, часто термальными, либо поверхностными, которые выщелачивают бор из третичных вулканогенно-осадочных бороносных толщ. Подобные водоемы широко распространены в Калифорнии, Неваде, Южной Америке, Тибете (Горбов, 1960), а также Цайдамской впадине Китая (Юань Цзянь-ци, 1959).

Бораты этих озер образуют скопления в виде желваков, линзообразных прослоев либо отдельных крупных кристаллов (бура) в соленосных илах бассейнов или входят в состав соляной корки, образующейся при пересыхании водоемов. Представлены они главным образом улекситом. Гораздо реже и обычно лишь при питании озер глубинными водами образуются скопления буры (тинкала) в виде отдельных кристаллов в хемогенных осадках бассейнов и линзы этого минерала среди отложений легкорастворимых солей (Бойко, 1963). Последний случай наиболее редок. Характерным его примером является оз. Сёрлс.

Весьма существенной чертой современных солеродных бассейнов с боратами является то, что образование этих минералов происходит, как правило, лишь при значительном концентрировании их вод в результате испарения. Причем это относится как к озерам, питающимся глубинными бороносными водами (первичные месторождения), так и к бассейнам, в которые поступают поверхностные воды, выщелачивающие бор из древних бороносных толщ (вторичные месторождения, собственно осадочные). Указанная деталь формирования скоплений боратов в современных солеродных озерах стличает их от условий образования вулканогенно-осадочных третичных месторождений бора, о которых мы уже упоминали при разборе стронциевых рудопроявлений Запада США.

Бороносность газово-жидких продуктов магматизма, питавших тре-

тичные озера, была гораздо выше, поэтому бораты осаждались или непосредственно после их выхода на поверхность в результате смены температуры и изменения химизма вод, или после их незначительного концентрирования в результате испарения в озерной котловине (Орлова, 1962). То есть древние бороносные толщи (например, месторождения колеманита Калифорнии) соответствуют более высокотемпературной стадии поствулканической деятельности по сравнению с современными соляными озерами, питающимися за счет глубинных термальных вод. Их территориальная общность (см. фиг. 11) и близость во времени формирования позволяют считать образование этих двух типов месторождений как результат деятельности одного и того же постмагматического процесса на различных этапах его развития. Следует все же отметить, что в третичном периоде, по-видимому, возникало какое-то количество месторождений и в условиях, сходных с современными, т. е. бораты таких объектов должны быть связаны и с соленосными осадками.

Бораты вулканогенно-осадочных озерных месторождений не являются продуктом галогенеза в обычном понимании. Тем не менее мы решили проанализировать их на редкие элементы, чтобы сравнить с боратами солеродных бассейнов. Результаты анализов представлены в табл. 4. Литий, рубидий, цезий, бериллий, германий, таллий, скандий не обнаружены в этих минералах ($<1—<5$ г/т); любопытно специально заметить, что литий не обнаружен и в магниевом борате — индерите ($Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$) из округа Керн (Калифорния). Стронций найден в количестве от 30 до 900 г/т в кальцийсодержащих боратах. Закономерная связь между условиями образования кальцийсодержащих боратов, количеством в них стронция и отношением Ca : Sr на изученных образцах не обнаружена.

Отсутствие лития в боратах вулканогенно-осадочных месторождений тем более знаменательно, что газово-жидкие продукты магматизма, являющиеся источником бора для их образования, были, очевидно, богаты не только этим элементом, но и литием. Об этом свидетельствуют анализы вод современных источников из областей недавнего вулканизма;

Таблица 4. Содержание редких и петрогенных элементов в вулканогенно-осадочных отложениях осолонявшихся континентальных бассейнов неогена (в г/т)

| Гидрохимический тип бассейна, регион, месторождение | Минерал | Li | Rb | Cs | K | Sr | Ca/Sr | B | Be | Ge | Tl | Sc |
|---|-----------|------|----|----|------|-----|-------|----|----|----|----|----|
| Содовый (?) | | | | | | | | | | | | |
| Калифорния | | | | | | | | | | | | |
| Крамер | Кернит | — | <5 | <5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Борон | » | <5 | <5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| » | Улексит | <5 | — | — | — | 240 | 403 | — | <1 | <1 | <1 | <1 |
| » | Колеманит | <5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Округ Керн | Индерит | <5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Хр. Слейт | Бура | — | <5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Гектор | Гекторит | 2200 | 40 | — | 2000 | 970 | 61 | 75 | <1 | 3 | <1 | <1 |
| Джермо | Пандермит | <5 | — | — | — | 140 | 1640 | — | — | — | — | — |
| Сульфатный (?) | | | | | | | | | | | | |
| Турция | | | | | | | | | | | | |
| Султан-Чаир * | Колеманит | — | <5 | <5 | — | 900 | — | — | — | — | — | — |
| » | Пандермит | <5 | <5 | — | — | 30 | 7666 | — | <1 | <1 | <1 | <1 |

* Месторождение Султан-Чаир, возможно, сформировалось в бассейне, имевшем лагунный характер.

косвенным признаком является существование литиеносных и бороносных рассолов оз. Сёрлс (Бойко, 1963). Кроме того, в плотных массах буры и кристаллах кернита ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) боратowego месторождения Бэйкер в Калифорнии (вулканогенно-осадочный генезис) вместе с реальгаром и антимонитом обнаружен литийсодержащий сложный сульфид — герстлиит ($[\text{Na}, \text{Li}]_4\text{As}_2\text{Sb}_8\text{S}_{17} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Он является единственным известным в природе сульфидом, в состав которого входит редкий щелочной элемент (Минералы, т. 1, 1960).

Донные илы

В отличие от чисто хемогенных образований, которые уже нами рассмотрены, эти осадки солеродных бассейнов являются полигенетическими. Слагают их соли (карбонаты, сульфаты, хлориды), являющиеся продуктом процесса испарения озерных вод и терригенный песчано-глинистый материал, поступивший с водосборов. Так как пески и в особенности глины всегда содержат заметное количество редких элементов (Turkian, Wedepohl, 1961), то можно было ожидать, что и в донных илах эти элементы будут обнаружены.

Нами были проанализированы донные илы двух современных континентальных соляных озер сульфатного гидрохимического типа (оз. Аксу-Кон, Средняя Азия и оз. Марфовка, Крым). Результаты анализов представлены в табл. 5. Эти данные свидетельствуют о том, что действительно, значительная часть редких элементов присутствует в этих образованиях, но содержание их, за исключением стронция и бора, меньше, чем в «средних» глинах земной коры (см. табл. 5). Цезий, бериллий, кадмий, таллий, германий, селен, теллур, тантал находятся в количествах, меньших чувствительности анализа ($<5 \text{ г/т}$) или составляют следы. Наблюдается тенденция увеличения количества лития, рубидия, галлия, скандия, редких земель, ниобия с повышением роли терригенного материала, отражающегося в росте суммы $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ в составе донных илов. Поведение циркония — противоположно.

Содержание стронция хорошо коррелируется с количеством кальция (при $\text{Ca} : \text{Sr} = 55-82$), уменьшаясь при одновременном сокращении значения сульфата кальция в составе донных илов и увеличении роли обломочного материала. Обращает на себя внимание то, что по сравнению со «средними» глинами (300 г/т Sr) в донных илах встречаются значительно большие количества элемента. О возможном присутствии в терригенно-хемогенных осадках современных озер целестина говорит, в частности, широкое распространение конкреций минерала размером до 30 см в поперечнике в загипсованных песчано-глинистых отложениях оз. Бристоль (Калифорния), относящегося к хлоридному гидрохимическому типу (Wright a. oth., 1953). В противоположность стронцию количество бора при увеличении песчано-глинистой составляющей озерных илов растет. Собственные его минералы — эвапориты в этих осадках не встречены. Нет и литературных данных о их находках как в исследованных нами озерах, так и вообще в терригенно-хемогенных отложениях современных осолоняющихся бассейнов из районов без проявлений молодого тектоно-магматизма. В бороносных регионах эти минералы в солоненных илах распространены весьма широко, о чем уже говорилось ранее.

Резкое изменение количества бора в изучавшихся илах (17—130 г/т) при сравнительно незначительных вариациях роли терригенной их составляющей (35,27—42,75%) тем не менее может контролироваться последней. Как показали исследования Г. Хардера (1965), Э. Хорстмана (1959), К. Турекьяна и Д. Калпа (1959), содержание в глинах и песчанниках бора, редких щелочей, стронция, как, очевидно, и других микроэлементов, определяется целым рядом факторов и весьма непостоянно. К числу таких факторов относятся следующие: характер терригенных

Таблица 5. Состав донных (воздушно-сухих) илов озер и содержание в них редких элементов

| Озеро | в % | | | | | | | | | | | | |
|----------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|-------------------|------------------|-------|-----------------|-----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | Cl | CO ₂ | SO ₃ |
| Аксу-Кон | 29,02 | 6,25 | 0,33 | 2,48 | 0,41 | 0,06 | 2,89 | 16,45 | 4,23 | 1,97 | 10,42 | 2,34 | 16,29 |
| Марфовка | 35,27 | | 0,52 | 4,15 | 1,12 | 0,14 | 8,10 | 2,35 | 8,67 | 2,09 | 29,05 | | |
| | 32,18 | 10,57 | | | | | | | | | 8,84 | 2,29 | 8,67 |
| | 42,75 | | | | | | | | | | 19,08 | | |

Таблица 5 (продолжение)

| Озеро | в г/т | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|-------|-----|----|-------|----|------|-----|----|-----|------|----|-----|----|----|----|----|-------|------|
| | Li | Rb | Cs | Be | Cd | Sr | B | Ga | Sc | In | Tl | TR | Ge | Zr | Nb | Ta | Se | Te |
| Аксу-Кон | 20 | 75 | <5 | — | <5 | 1400 | 17 | 8 | 4,5 | 0,25 | <1 | 70 | <1 | 75 | <5 | <5 | <0,5 | <0,5 |
| Марфовка | 50 | 100 | <5 | Следы | <5 | 300 | 130 | 12 | 9,7 | — | <1 | 150 | <1 | 33 | 10 | <5 | Следы | <0,5 |

минералов, тип материнских пород, за счет которых образовался песчано-глинистый материал, степень дисперсности для глинистых минералов и т. д. Для терригенной составляющей сопоставляемых нами донных илов озер, расположенных в различных регионах, эти факторы неравноценны. Поэтому суммарное их взаимодействие в определенной пробе или влияние кого-нибудь одного из них может резко завесить эффект увеличения роли обломочного материала в донных илах, что мы и наблюдаем, по-видимому, в случае с бором. Следует отметить, что именно бор наиболее чувствительно реагирует на изменение указанных выше факторов. Необходимо также постоянно иметь в виду и то, что эти факторы в равной степени могут оказать и нейтрализующее влияние на эффект увеличения роли песчано-глинистой составляющей в сопоставляемых донных илах и даже явиться причиной понижения содержания в них микроэлемента, несмотря на возрастание количества обломочного материала, что мы и наблюдаем, очевидно, в случае с цирконием.

В табл. 6 приведены содержания лития в рассолах озер Аксу-Кон и

Таблица 6. Содержание лития в рассолах озер (в г/т)

| Озеро | Соленость рассолов, % | Li |
|------------------------|-----------------------|-----|
| Аксу-Кон, Средняя Азия | 13,2 | 0,8 |
| Марфовка, Крым | 13,3 | 1 |

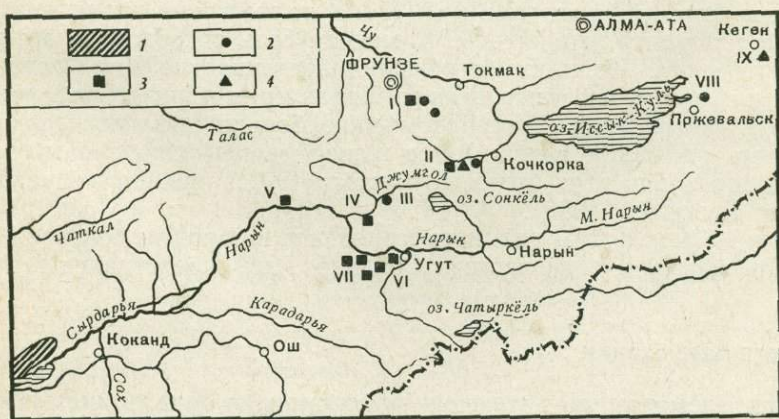
Марфовка. Количество элемента в водах этих бассейнов, имеющих почти равную минерализацию, примерно одинаково и столь незначительно, что вряд ли оно может оказывать какое-либо заметное воздействие на их содержание в донных илах. Во всяком случае резкий рост содержания лития в донных илах озера Марфовка по сравнению с илами оз. Аксу-Кон не связан с каким-либо заметным изменением количества элемента в рассолах этого бассейна. По-видимому, содержание лития в донных илах озер должно контролироваться терригенной их составляющей. Количество элемента в ней весьма значительно и в свою очередь для бассейнов, питание которых солями осуществляется за счет обычных источ-

ников, должно определяться петрографическими и металлогеническими особенностями областей сноса, спецификой климата и процессов выветривания в районах, поставляющих обломочный материал в солеродные водоемы.

Если озерный бассейн питался высоколитноносными газово-жидкими продуктами вулканизма, то донные илы такого водоема по сравнению с обычными могут характеризоваться резким увеличением содержания элемента. Примером таких образований могут являться гекторитовые глины Калифорнии (см. фиг. 11 и табл. 4), сформировавшиеся в поздне-третичных озерах невысокой солености, питаемых термальными подземными водами, по-видимому, содового типа. Гекториты являются продуктом изменения туфов и вулканических пеплов, отлагавшихся в озерных котловинах (Ames a. oth., 1958). Содержание лития в глинах (0,1—0,5%) и степень изменения туфогенного материала закономерно убывают в направлении от центра деятельности горячих источников. Само появление литноносных илов (глин) обусловлено наличием водной среды, характеризующейся резко повышенным количеством элемента. Обращает на себя внимание и присутствие в них германия, в то время как скандий не обнаружен.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОТЛОЖЕНИЯХ ДРЕВНИХ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ОЗЕР

Эти осадки изучались нами на примере галогенных формаций неогена Чуйской, Кочкорской, Нарынской межгорных впадин Тянь-Шаня, а также Ферганской долины (Камыш-Курганское месторождение, фиг. 12) Разрезы соленосных осадков этих районов весьма близки между собой, особенно первых трех районов. Характерно преобладание в них соленосных глин (галопелитов), большое распространение сульфатов натрия и кальция: глауберита, тенардита, гипса и ангидрита (фиг. 13—15). Линзы каменной соли и сульфатов содержат значительное количество глинистого материала. Калийно-магниевые соли отсутствуют. Мощность соленосных отложений точно не установлена и оценивается многими сотнями метров (~1000 м).



Фиг. 12. Обзорная карта распространения третичных соленосных отложений в межгорных впадинах Тянь-Шаня (по В. Н. Щербине, С. С. Шульцу, В. Н. Веберу и др.) (из работы Н. М. Страхова, 1963)

1 — Самгаро-Камышкурганский соленосный район. Проявление соляной минерализации с преимущественным значением: 2 — глауберит, 3 — галит и глауберит, 4 — галит, глауберит и тенардит

Межгорные впадины: I — Чуйская, II — Кочкорская, III — Джумгольская, IV — Кокомеренская, V — Кетьмень-Тюбинская, VI — Нарынская, VII — Тогузтороуская, VIII — Иссык-Кульская, IX — Кегенская

| Свита Мощн. | Схематич. литологич. разрез | Порода, минерал | Li | Rb | Cs | Sr | B |
|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-------|--------|-------|---------|--------|
| | | | | | | | |
| Гипсо- несн. | | Гипс сахаровидный | - | - | - | - | <9(1) |
| | | Мергель серо-зелёный | 15(1) | 85(1) | <5(1) | 800(1) | 42(1) |
| Соленосная - сотни метров | | Гипс | <5(1) | <5(1) | - | 1800(1) | 7(1) |
| | | Соленосная глина из глауберитов | 40(1) | 90(1) | <1(1) | 800(1) | 41(1) |
| | | Каменная соль Глауберит | <5(2) | - | - | 30(1) | - |
| | | Гипс эпигенетический по глаубериту | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 1200(1) | <1(1) |
| | | | - | - | - | 2440(1) | - |
| | | Соленосная глина | 50(1) | 120(1) | <1(1) | - | 210(1) |
| | | Тенардит | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 9(1) | <1(1) |
| | | Гипс из коры выветривания | - | - | - | 4070(1) | <9(1) |
| | | Гипс | 5(1) | <5(1) | - | 2100(1) | 17(1) |
| | | Мергель серый | 20(1) | 40(1) | <5(1) | 2300(1) | 22(1) |
| | | Галит седиментационный | - | <5(1) | - | <5(1) | <1(1) |
| | | Ангидрит | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 1890(1) | 3(1) |
| | | Глауберит | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 1970(1) | <1(1) |
| | | Соленосные глины | 55(1) | 130(1) | <1(1) | 80(1) | 33(1) |
| | | Гипс крупно-кристаллический | - | - | - | 1400(1) | <9(1) |
| | | Соленосные глины | 60(1) | 130(1) | <1(1) | 160(1) | 63(1) |
| Соленосная - сотни метров | | Гипс-селенит эпигенет. | <5(1) | - | - | 350(1) | <1(1) |
| | | Гипс глинистый | - | - | - | - | 31(1) |
| | | Известняк глинистый | 10(1) | - | - | 2100(1) | 31(1) |
| | | Гипс глинистый | - | - | - | - | 9(1) |
| | | Известняк светло-серый | - | - | - | 370(1) | <3(1) |
| | | | - | - | - | - | - |

Фиг. 13. Содержание редких элементов (в г/т) в минералах и породах соленосных отложений неогена межгорных впадин Тянь-Шаня (Джельды-Су, Карангулат, Джарбаш, Шабьркуль, Чонтуз, Улутуз). Формация континентальных озер. Литологический разрез по нашим данным и материалам Киргизского геологического управления

Галогенные осадки Камыш-Курганского месторождения по сравнению с отложениями первых трех районов отличаются более широким развитием каменной соли (см. фиг. 15). В то же время проявления глауберита и тенардита ограничены. Каменная соль содержит много глинистого материала. Мощность отложений превышает 1000 м (соленосная свита и нижняя часть гипсоносной). Характерно наличие прослоев песчаников в гипсоносной свите. По мнению большинства исследователей, галогенные формации этих районов имеют миоцен-плиоценовый возраст и сформировались в условиях отсутствия субсинхронного вулканизма (Иванов, Левицкий, 1960).

Основные результаты анализов минералов и пород из соленосных континентальных отложений неогена Средней Азии представлены на фиг. 13—15.

Хемогенные осадки

Редкие элементы, за исключением стронция и бора, в чисто хемогенных образованиях всех исследованных районов не встречаются (<1—<10 г/т) вне зависимости от положения последних в разрезе, парагенезиса, первичноседиментационного или эпигенетического происхождения, минерального вида солей. Они отсутствуют не только в средних пробах (см. фиг. 13—14), но и в составляющих их частных (фиг. 15).

Стронций. В чистых минералах эвапоритов, не содержащих в своем составе значительного количества кальция (галит, тенардит), элемент не обнаружен (<5—<10 г/т). Но уже в каменных солях с примесью гипса

| Sc | Be | Ga | In | Tl | Ge | TR | Zr | Nb | Ta | Se | Te | Cd |
|-------|-------|--------|----------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|---------|-------|
| - | - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | <5(1) | <5(1) | - | - | - |
| 1(1) | 7(1) | 10(1) | 0,04(1) | <1(1) | <3(1) | <100(1) | 40(1) | 6(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) | <5(1) |
| - | <1(1) | - | <0,03(1) | - | <1(1) | <10(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2(1) | 8(1) | 18(1) | 0,04(1) | <1(1) | 3(1) | <100(1) | 75(1) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) | <5(1) |
| <1(1) | <1(1) | <1(1) | <0,03(1) | <1(1) | <1(1) | <10(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | <10(1) | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | - | <10(1) | - | - | - | - | <5(1) | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | <10(1) | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| <1(1) | - | <1(1) | - | <1(1) | - | <10(1) | - | <1(1) | <1(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| 3(1) | 9(1) | 16(1) | 0,05(1) | <1(1) | 3(1) | <100(1) | 52(1) | 14(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) | <5(1) |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3(1) | 11(1) | 16(1) | 0,07(1) | <1(1) | 3(1) | <100(1) | 70(1) | 14(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) | <5(1) |
| - | - | <1(1) | - | - | - | <10(1) | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| - | - | - | - | - | - | <10(1) | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | - | - | - | <1(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | - | - | - | - | - | <10(1) | - | - | - | - | - | - |

стронций встречается в небольших количествах (10—30 г/т; табл. 7). Максимальное его содержание обнаружено в кальцийсодержащих минералах и породах: гипсе, ангидрите, глауберите и гипсовых породах. Причем в минералах определение элемента хорошо объясняется возможностью изоморфного замещения кальция стронцием. В гипсовых породах из коры выветривания глауберитоносных толщ, кроме изоморфного рассеивания стронция, вероятно присутствие (учитывая лучшую растворимость $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с SrSO_4) микровключений вторичного целестина, хотя при просмотре прозрачных шлифов нами он не был встречен. Закономерности в изменении количества стронция в

Таблица 7. Содержание стронция и кальция в солях из древних континентальных галогенных отложений (г/т)

| Минерал, порода | Месторождение | Sr | Ca | Ca:Sr |
|-----------------|---------------|---------|---------|-------|
| Каменная соль | Камыш-Курган | 40 | 1500 | 150 |
| Галит | Улу-Туз | Не обн. | 560 | - |
| Тенардит | Шабьркуль | То же | 240 | - |
| Глауберит | Улу-Туз | 1970 | 153 000 | 77 |
| » | Джельды-Су | 1200 | 130 800 | 109 |
| Ангидрит | Улу-Туз | 2300 | 300 000 | 130 |
| Гипс | » | 1800 | 230 000 | 128 |

| Свита, толщ. | Схематич. литологич. разрез | Порода, минерал | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be | Cd | Sc | Ti | Ca | Ge | TR | Zr | Nb | Se | Te | |
|----------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------|--------|-------|---------|-------|---------|-------|------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|---------|------------------|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Песчаная 400м |
| Песчаная 400м | | Песчаники аркозовые | 10(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | Глины гипсоносные | 40(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Глины " | 30(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Песчаник известковый | 10(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Бурая 1100м | | Алевролит светло-серый | 30(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | Глинистая гипс-карбонатная порода | 10(1) | - | - | 1120(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Глины гипсоносные | 30(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Глины " | 40(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Гипсоносная 1700м | | Известняк глинистый, гипсоносный | 10(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | Гипс глинистый, седиментационный | 7(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Гипс глинистый, седиментационный | <5(1) | - | - | 3050(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Гипс эпигенетический | - | - | - | 500(1) | <3(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Глины гипсоносные | 39(1) | 110(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 3(1) | - | - | - | - | - |
| | | Гипс эпигенетический | <5(1) | <5(1) | - | - | <3(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Соленосная 720м | | Глины гипсоносные | 60(2) | 110(2) | - | - | - | - | - | - | - | - | 3(1) | - | - | - | - | - | |
| | | Глины соленосные | 60(1) | - | <5(1) | 300(1) | 40(1) | 0,2(1) | <5(1) | 5(1) | <1(1) | 16(1) | 3(1) | <100(1) | 40(1) | 14(1) | <1(1) | <1(1) | |
| | | Каменная соль | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 10(1) | - | <0,1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| | | Глины соленосные | 50(1) | - | <5(1) | 600(1) | 70(1) | 0,2(1) | <5(1) | 7(1) | <1(1) | 16(1) | <1(1) | <100(1) | 40(1) | 14(1) | <(1) | <1(1) | |
| | | Галит-глауберитовая глинистая порода | 10(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Фиг. 14. Содержание редких элементов (в г/т) в минералах и породах соленосных отложений неогена Камыш-Курганского района Средней Азии. Формация континентальных озер, сульфатный тип галогенеза. Литологический разрез по нашим данным и материалам Н. Я. Костогрыза и Ю. М. Рахимова (1951)

пластовых гипсах в зависимости от положения последних в разрезе не обнаружено.

Обращает на себя внимание низкое содержание элемента в гипсе-селените и крупных кристаллах эпигенетического гипса (350—500 г/т). Примерно в тех же пределах присутствует стронций и в чистых неглинистых известняках при коэффициенте $Ca : Sr = 940$. Весьма интересно, что величина отношения $Ca : Sr$ для анализировавшегося седиментационно-диагенетического глауберита равна 77—109, а для пластовых гипсов (среднее) и ангидрита ~ 130 . Еще выше кальций-стронциевое отношение для гипсов-селенитов ~ 570 . В то же время в гипсовых породах из коры выветривания коэффициент $Ca : Sr = 56—94$. О наличии целестина в древних континентальных осадках свидетельствуют, в частности, его находки в третичных гипсоносно-глинистых отложениях сульфатных озер Цайдамской впадины Китая (Лепешков, 1959).

Бор. В солях, лишенных терригенной примеси, элемент, как правило, не встречен ($<1—<9$ г/т). Но в некоторых пластовых гипсах (в отличие от эпигенетических) и в ангидрите он обнаружен (фиг. 13) в небольших количествах (3—17 г/т). Зависимость содержания бора в гипсах и ангидритах от положения их в исследованных разрезах, их парагенезиса, по имеющимся материалам не наблюдается. Собственные минералы бора — эвалориты в изучавшихся разрезах не встречены, отсутствуют и литературные сведения о их наличии в осадках древних континентальных озер, располагавшихся в районах без проявлений молодого тектономагматизма. В то же время в галогенных отложениях третичных озер из бороносных провинций находки боратов вполне вероятны.

Терригенно-хемогенные породы

В породах (в соленосных глинах, мергелях, глинистых известняках и в гипсах и др.), значительная часть которых сложена терригенным материалом, присутствует большая группа редких элементов, за исключением кадмия, цезия, таллия, тантала, селена, теллура, редких земель, которые или не встречены, или определены только в следах (табл. 8). Аутигенные минералы рассматривающихся микрокомпонентов за исключением стронция и бора отсутствовали не только в терригенно-хемогенных породах изучавшихся разрезов, но сведения о них отсутствуют и в литературе о древних континентальных галогенных осадках. Основные закономерности распределения редких элементов в терригенно-хемогенных образованиях можно проследить на примере соленосных глин (галопелитов), в составе которых, кроме песчано-глинистого материала, находятся карбонаты, сульфаты и хлоридные соли.

Как видно из табл. 8, для лития, рубидия, бериллия, скандия, галлия, индия, германия, ниобия намечается тенденция падения содержания в соленосных глинах с уменьшением роли в составе последних алюмосиликатного материала ($SiO_2 + Al_2O_3$) и увеличением солевой составляющей. Количество стронция в породах удовлетворительно коррелируется с содержанием кальция (при $Ca : Sr = 87—343$) и уменьшается при увеличении роли терригенной примеси. Однако следует отметить, что такое распределение должно, по-видимому, наблюдаться тогда, когда роль хемогенной составляющей галопелитов значительна и сложена она в основном кальциевыми эвалоритами, количество элемента в которых (фиг. 13, 14) больше, чем в «средних» песчаниках и глинах (20—300 г/т Sr; Turekian, Wedepohl, 1961). Необходимо и еще одно условие — с терригенным материалом не должно быть связано появление в породах целестина или других минералов стронция. Но если кальциевые минералы занимают подчиненное положение, а целестин в составе солевой части терригенно-хемогенных пород отсутствует, песчано-глинистый материал

Таблица 8. Состав соленосных глин из неогена Тянь-Шаня и содержание в них редких элементов

| Месторождение | % | | | | | | | | | | | | |
|---------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|------|-------------------|------------------|-------|-----------------|-----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | Cl | CO ₂ | SO ₃ |
| Джелды-Су | 48,77 | 14,55 | 0,61 | 5,44 | | 0,06 | 4,39 | 3,20 | 7,07 | 2,97 | 7,24 | 1,44 | 0,54 |
| | 63,32 | | | | | | | | | | 9,22 | | |
| Улу-Туз | 45,60 | 16,69 | 0,74 | 2,91 | 3,46 | 0,05 | 4,51 | 7,73 | 3,38 | 2,64 | 0,35 | 7,50 | 0,08 |
| | 62,29 | | | | | | | | | | 7,93 | | |
| Шабыр-Куль | 40,70 | 13,26 | 0,64 | 3,67 | 2,46 | 0,07 | 11,43 | 0,87 | 3,70 | 3,84 | 0,82 | 5,54 | 2,12 |
| | 53,96 | | | | | | | | | | 8,48 | | |
| Джелды-Су | 36,33 | 9,80 | 0,49 | 3,30 | 1,72 | 0,1 | 6,51 | 9,80 | 5,95 | 3,14 | 1,58 | 7,50 | 9,36 |
| | 46,13 | | | | | | | | | | 18,44 | | |

Таблица 8 (окончание)

| Месторождение | г/м | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|----|-----|-----|----|----|----|------|----|----|------|----|----|----|----|----|----|
| | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be | Sc | Ga | In | Tl | Ge | TR | Zr | Nb | Ta | Se | Te | Cd |
| Джелды-Су | 55 | 180 | <1 | 80 | 33 | 3 | 9 | 16 | 0,05 | <1 | 3 | <100 | 52 | 14 | <5 | <1 | <1 | <5 |
| Улу-Туз | 60 | 130 | <1 | 160 | 63 | 3 | 11 | 16 | 0,07 | <1 | 3 | <100 | 70 | 14 | <5 | <1 | <1 | <5 |
| Шабыр-Куль | 50 | 120 | <1 | — | 210 | 2 | 8 | 18 | 0,04 | <1 | ~3 | <100 | 75 | <5 | <5 | <1 | <1 | <5 |
| Джелды-Су | 40 | 90 | <1 | 800 | 41 | 1 | 7 | 10 | 0,04 | <1 | <3 | <100 | 40 | 6 | <5 | <1 | <1 | <5 |

может, очевидно, контролировать содержание стронция в последних. Тогда уже соли выступают в качестве разубоживающего фактора.

О присутствии целестина в терригенно-хемогенных породах древних континентальных галогенных толщ свидетельствуют его находки в подобных образованиях из третичных озерных отложений Цайдамской впадины, о которых говорилось выше.

Весьма прихотливое распределение бора и циркония в соленосных глинах объясняется, очевидно, действием тех факторов, о которых мы упоминали при обсуждении терригенно-хемогенных осадков современных солеродных бассейнов. Учитывая практическое отсутствие элементов в чистых солях (фиг. 13, 14), можно утверждать, что бор и цирконий в галопелитах контролируются весьма разнохарактерной по содержанию элементов песчано-глинистой примесью. Аутигенные минералы бора в изучавшихся соленосных глинах не встречены; в литературе также нет упоминаний об их находках в древних континентальных соленосных толщах, расположенных вне районов молодого вулканизма. В бороносных областях терригенно-хемогенные породы, как и чисто соленосные осадки, могут содержать бораты.

Для более детального выяснения зависимости содержания лития в хемогенных породах и соленосных глинах от количества присутствующего в них терригенного материала, а также для определения формы его нахождения в этих образованиях нами совместно с Е. А. Фабриковой была проделана специальная работа. Изучалось распределение лития на примере соленосных глин и глинистых каменных солей Камыш-Курганского района (Ферганская впадина). Содержание элемента определялось в водорастворимой части проб, в той части, которая переходила в раствор при действии на нерастворимый в воде остаток 4 н. серной кис-

лоты, и во всем материале проб. Кроме того, для части проб было определено количество лития в силикатном их остатке, нерастворимом в серной кислоте. Был исследован и состав пород, роль в нем водорастворимой, кислоторастворимой и силикатной частей проб. Результаты изображены на фиг. 16, 17.

Эти данные свидетельствуют о четкой зависимости содержания «кислоторастворимого» и «суммарного» лития в глинистых каменных солях и соленосных глинах от количества находящегося в них терригенного материала. Такая тенденция прослеживается и для «водорастворимого» лития, но для этой формы нахождения элемента зависимость проявляется именно как тенденция, не более. Как видно из графика (фиг. 16), имеются и исключения, когда при росте обломочного материала пород, содержание «водорастворимого» лития уменьшается.

Роль каждой формы нахождения элемента в галопелитах и глинистых каменных солях, характеризующихся близкими количествами терригенной примеси, в процентах от «суммарного» лития проб, изображена на фиг. 17. Эти материалы совершенно однозначно говорят о том, что основное количество элемента (61,9%) связано с нерастворимым в воде и серной кислоте остатком пород, который составляет всего 34,7% от их веса. Они указывают и на то, что литий находится главным образом в неионнообменном, трудно извлекаемом состоянии, прочно удерживаясь глинистым материалом. Очевидно подавляющее количество элемента входит в кристаллические решетки алюмосиликатов. Доля «водорастворимого» лития в этих породах совершенно незначительна (3,8%), хотя ей соответствует водорастворимая часть проб, составляющая 49,6% от их веса.

Таким образом, количество лития в хемогенных породах должно, по видимому, контролироваться терригенной примесью. Содержание элемента будет в общем случае расти с увеличением ее роли в составе пород и будет зависеть от характера этой примеси. Учитывая общность судьбы редких щелочей в зоне гипергенеза (Бойко, 1964), можно думать, что распределение рубидия и цезия в рассматриваемых образованиях окажется весьма близким.

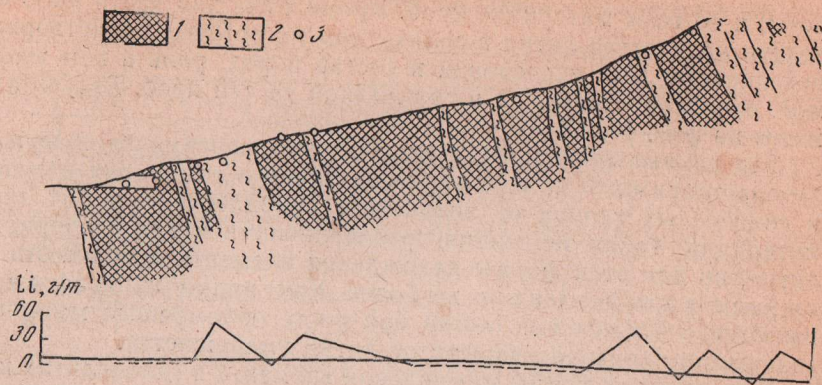
ФОРМАЦИЯ ЛАГУН

К числу наиболее существенных особенностей лагунных формаций следует отнести следующие.

1. Площадь галогенных отложений каждого единичного солеродного бассейна этой формации весьма невелика, что объясняется незначительными размерами последних. Однако, учитывая, что лагуны формируются группами в связи с тектоническими вертикальными перемещениями крупных прибрежных участков суши, общая территория распространения этих галогенных формаций выглядит довольно внушительно. С небольшими размерами лагун связана обогащенность хемогенных осадков этих водоемов терригенной примесью, поступающей с окружающих участков суши.

2. Отложения этой формации являются, как правило, продуктом сульфатной ветви морского галогенеза, что, очевидно, объясняется непосредственным питанием материнских бассейнов главным образом морской водой. Известен, по существу, единственный пример лагунного водоема хлоридно-сульфатного гидрохимического типа, — современное оз. Кизыл-Яр (Крым), появление которого связано с поступлением в озерную впадину, кроме морских еще и большого количества подземных вод хлоридного типа.

3. Соленосные осадки лагунных формаций представляют собой продукт начальных этапов хемогенной седиментации. Далее садки галита



Фиг. 15. Геологический разрез нижней соленосной свиты в районе промысла Кара-Кон (Камыш-Курган)

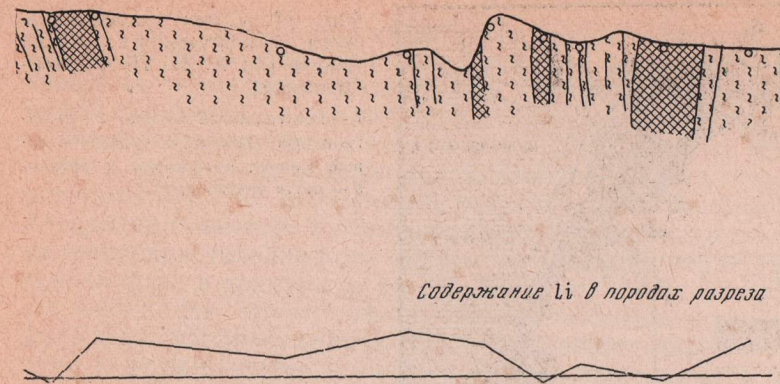
1 — каменная соль; 2 — соленосные глины; 3 — место взятия проб

процесс формирования эвапоритов не заходит. Скопления калийно-магниевых солей отсутствуют. Причина этого заключается в атектонической природе каждой в отдельности котловины, занимаемой лагуной, что ограничивает развитие в них процесса испарения.

4. Лагунные формации встречаются в широком временном интервале, от кембрия до наших дней, и возникают в разнообразных тектонических условиях: на платформах, в геосинклинальных зонах, межгорных впадинах и т. д.

Отложения современных лагун изучались на примере приморских озер (лагун) Крыма и залива Сиваша (фиг. 18). Хемогенные осадки этих бассейнов, как и древних лагун, представлены в основном гипсом и каменной солью. Исследовалась новосадка каменной соли — пропластки, состоящие из кристаллов галита кубического облика с «зубьями» и «лодочками» роста, свидетельствующими о его первичноседиментационном образовании. Отложения гипса представляют собой скопления пластинчатых и призматических мелких (до 1—2 мм) и мельчайших (0, μ мм) кристалликов (часто двойников), покрывающих дно и обсохшие берега солеродных водоемов. Иногда кристаллы гипса имеют «зубьевидный» облик с фигурами роста (оз. Сассык-Сиваш) и в размере достигают 7 мм.

Соленосные отложения древних лагун исследовались главным образом на примере верхнемеловых месторождений каменной соли Ку-Казык и Рангульское (Шорбельское), расположенных в пределах Памиро-Алайской горной системы (фиг. 19). Галогенные осадки мела из области широкого распространения в пределах Южного Таджикистана переходят в эту провинцию через Алайскую долину. Видимая мощность соленосных отложений колеблется от десятков до сотен метров. Хемогенные образования представлены гипсом и каменной солью, причем проявления последней весьма ограничены. Прослой терригенно-соленосных пород занимают очень значительную часть разреза (фиг. 20). Линзы каменной соли содержат обильную примесь глинистого материала (~20%) в виде включений неправильной формы. Пласты гипсов отличаются большей чистотой. Разрезы галогенных отложений месторождений Ку-Казык (западная часть Алайской долины) и Рангульского (Восточный Памир) очень близки. Возраст этих осадков дискутируется. Существуют мнения (Губин, 1944) о принадлежности их к верхней юре.



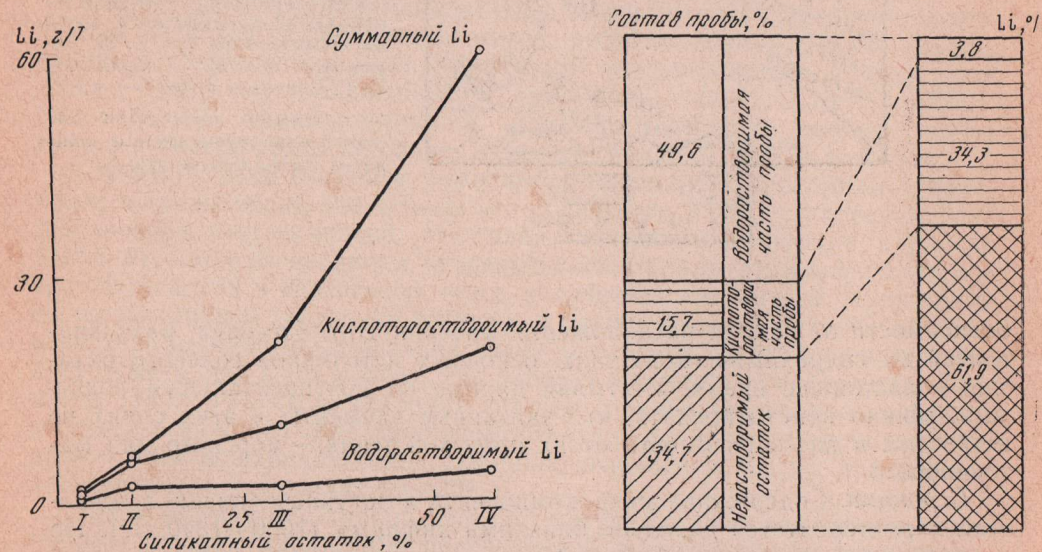
Содержание Li в породах разреза

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СОЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ СОВРЕМЕННЫХ ЛАГУН

Исследовались как собственно хемогенные образования, так и донные илы этих водоемов. Результаты определения в них редких элементов помещены в табл. 9—10.

Хемогенные осадки

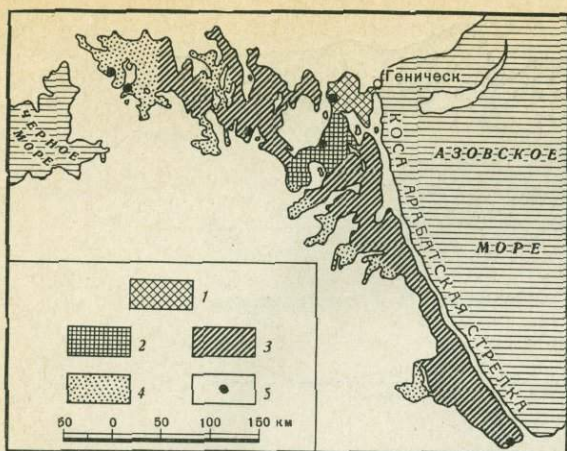
Материалы табл. 9 свидетельствуют о том, что редкие элементы за исключением стронция и бора, практически отсутствуют (<1—<5 г/т) в современных гипсах, каменной соли, галите из отложений лагун вне



Фиг. 16. График зависимости содержания лития в каменных солях и соленосных глинах месторождения Камыш-Курган от количества в них терригенного материала (силикатный остаток, нерастворимый в воде и в 4 н. H_2SO_4).

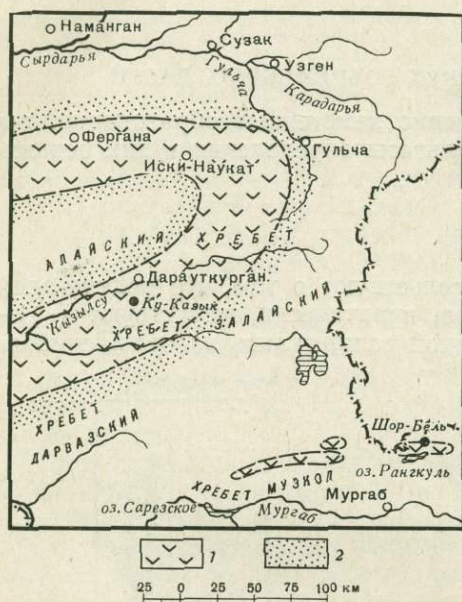
I — каменные соли, содержащие в среднем 3% нерастворимого остатка (20 проб); II — каменные соли, содержащие в среднем 10% нерастворимого остатка (3 пробы); III — каменные соли, содержащие в среднем 30% нерастворимого остатка (11 проб); IV — соленосные глины, содержащие в среднем 58% нерастворимого остатка (18 проб)

Фиг. 17. Формы нахождения лития в соленосных глинах и глинистых каменных солях Камыш-Курганского района (по 12 пробам)



Фиг. 18. Схема гидрохимического районирования залива Сиваш (по А. И. Прошкиной-Лавренко)

1 — мезогалинный Сиваш; 2 — полигалинный Сиваш; 3 — ультрагалинный Сиваш; 4 — меляки и засухи; 5 — места взятия проб



Фиг. 19. Схематическая карта распространения гипсоносных отложений сеноманского яруса на Памиро-Алае (по С. Н. Симакову, А. М. Габрильяну, И. Г. Баранову и др.)

1 — гипсоносные отложения; 2 — континентальные красноцветные отложения (глины и песчаники)

зависимости от района расположения материнского бассейна, разновидностей их гидрохимического типа, основных источников солевого питания в настоящее время. Учитывая данные по континентальным водоемам, можно констатировать, что указанные элементы в этих солях не встречены и вне зависимости от их происхождения, — морского или материкового.

Стронций. Содержание микрокомпонента в лагунных гипсах в основном, характеризуется довольно близкими цифрами (1000—1340 г/т). Но в этом минерале из оз. Сассык-Сиваш его количество достигает уже 2100 г/т. Следует отметить, что в гипсе хлоридно-сульфатной лагуны Кизыл-Яр содержание стронция выше, чем в большинстве гипсов из других приморских озер, питающихся в основном за счет морской воды. Величина отношения $Ca : Sr$ в этом минерале лагунного происхождения, учитывая, что в гипсе находится $\sim 23\% Ca$, меняется от 230 до 110. В первичноседиментационных же гипсах континентального происхождения, исследовавшихся нами, оно в среднем несколько ниже (см. фиг. 13) и составляет 130 (165—76). Элемент встречен и в каменных солях (45—

90 г/т), но в галите, лишенном механических примесей других эвапоритов, он не обнаружен (<10 г/т). Очевидно, определение стронция объясняется загрязнением каменной соли гипсом, что подтверждается и величиной отношения Ca : Sr для этих образований (~200).

Минералы стронция в исследованных пробах не встречены. Вместе с тем в хемогенных отложениях современных лагун широко распространен целестин. Так в лагунах и рукавообразных заливах юго-восточной Австралии совместно с осаждением из морской воды доломита идет садка микрокристаллического целестина, который образует примесь к основной фазе в количестве до 3% (Skipper, 1960). Следует отметить, что эти отложения, строго говоря, еще не относятся к осадкам галогенных формаций, которые начинаются с образования гипсов и ангидритов. Описано и формирование в виде отдельных кристаллов и радиально-лучистых агрегатов размером 0,25—0,5 мм диагенетического целестина в лагунных карбонатных осадках Персидского залива (Evans, Shearman, 1964).

Бор. Этот микрокомпонент не обнаружен в каменных солях, но зато встречен в лагунных гипсах и, что характерно, в весьма близких количествах (24—26 г/т). То есть заметного влияния района расположения солеродного бассейна, разновидностей его гидрохимии, источников питания не наблюдается, что, возможно, связано с близостью их основных особенностей для изучавшихся объектов. Присутствие бора в исследованных первичноосадочных гипсах, по-видимому, нельзя объяснить терригенной примесью, так как анализировавшийся материал был весьма чист.

Донные илы

Как и в илах континентальных озер, для илов лагун проявляется тенденция уменьшения содержания лития, рубидия, галлия, редких земель, ниобия с сокращением доли терригенной «составляющей» донных илов ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) и увеличением в них роли солей ($\text{Cl} + \text{CO}_2 + \text{SO}_3$), см. табл. 10. Цезий, бериллий, кадмий, германий, тантал, селен, теллур в этих породах не обнаружены или найдены только в следах.

Стронций. Для элемента выявляется тенденция корреляции с кальцием, а также общее увеличение его количества в илах с падением роли терригенной составляющей. Учитывая содержание стронция в гипсах (табл. 9), которые являются основными носителями изоморфной формы его нахождения в соленосных илах, количество элемента в терригенной их составляющей («средние глины»), а также широкое распространение целестина в хемогенных осадках лагун, о котором говорилось выше, следует думать, что в тех пробах, где обнаружено высокое содержание элемента (табл. 10), часть стронция связана с наиболее распространенным собственным минералом микрокомпонента — целестином, присутствующим в виде микровключений. Величина отношения Ca : Sr для донных илов меняется в пределах 60—334.

Бор и цирконий. Подобно уже рассматривавшимся терригенно-хемогенным породам какой-либо определенной закономерности распределения этих элементов в донных илах лагун не наблюдается, что, по-видимому, объясняется многочисленностью факторов, контролирующих их содержание в подобных образованиях, о чем упоминалось ранее. Следует обратить внимание на то, что содержание редких элементов в рассолах лагун, за исключением стронция, не отражается заметным образом на их количестве в донных илах этих водоемов (табл. 10, 11). Для стронция же наблюдается увеличение содержания в илах по мере его падения в жидкой фазе, что, очевидно, связано с переходом элемента в осадок.

Таблица 9. Содержание редких элементов в солях современных лагун Крыма (в г/т)

| Гидрохимический тип бассейна | Основной источник солевого питания в настоящее время | Минерал, порода | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be | Ge | Tl | Sc |
|--|--|-----------------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>Бассейны в районах с проявлениями молодого тектоно-магматизма</i> | | | | | | | | | | | |
| Сульфатный | | | | | | | | | | | |
| Оз. Элькинское | Морская вода | Гипс | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 1100(1) | 26(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| То же | То же | Каменная соль | <5(1) | <5(1) | <5(1) | — | <3(1) | — | — | — | — |
| Оз. Акташское | Поверхностные и грунтовые воды | То же | <5(1) | — | — | 45(1) | — | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| Оз. Чокракское | Морская вода, подземные воды | » | <5(1) | — | — | — | — | — | — | — | — |
| <i>Бассейны в районах без проявлений молодого тектоно-магматизма</i> | | | | | | | | | | | |
| Оз. Саки | Морская вода | Гипс | <5(1) | — | — | 1000(2) | — | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| Оз. Саки, бассейн | То же | Каменная соль | <5(1) | — | — | <50(1) | — | — | — | — | — |
| Оз. Сасык-Сиваш | » | Гипс | — | — | — | 2100(1) | 24(1) | — | — | — | — |
| Оз. Тереклы | » | Галит | <5(1) | — | — | <10(1) | — | — | — | — | — |
| Залив Сиваш | » | Каменная соль | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 90(1) | <3(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| Хлоридно-сульфатный | | | | | | | | | | | |
| Оз. Кизыл-Яр | Подземные воды, морская вода | Гипс | <5(1) | <5(1) | — | 1340(1) | 25(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |

Таблица 10. Состав донных илов лагун Крыма и содержание в них редких элементов

| Лагуна | % | | | | | | | | | | | | |
|---------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|-------------------|------------------|-------|-----------------|-----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | Cl | CO ₂ | SO ₃ |
| Саки | 29,9 | 7,62 | 0,51 | 2,63 | 1,06 | 0,14 | 3,97 | 13,83 | 4,77 | 3,0 | 6,64 | 4,48 | 12,5 |
| | 37,52 | | | | | | | | | | 23,62 | | |
| Элькинское | 25,2 | 8,5 | 0,44 | 4,86 | | 0,08 | 4,77 | 10,0 | 8,68 | 3,0 | 11,7 | 3,0 | 9,7 |
| | 33,7 | | | | | | | | | | 24,4 | | |
| Саки, бассейн | 16,0 | 4,7 | 0,23 | 0,99 | 0,69 | 0,03 | 5,0 | 21,0 | 9,5 | 1,22 | 13,2 | 13,9 | 3,43 |
| | 20,7 | | | | | | | | | | 30,53 | | |

Таблица 10 (окончание)

| Лагуна | г/т | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|----|----|-------|----|------|-----|-----|-----|----|----|----|----|-------|----|------|------|
| | Li | Rb | Cs | Be | Cd | Sr | B | Ga | Sc | Tl | TR | Ge | Zr | Nb | Ta | Se | Te |
| Саки | 40 | 90 | <5 | Следы | <5 | 290 | 100 | 9 | 6,5 | <1 | 90 | <1 | 75 | Следы | <5 | <0,5 | <0,5 |
| Элькинское | 40 | 80 | — | » | <5 | 800 | 170 | 7 | — | <1 | — | <1 | 22 | — | — | <0,5 | — |
| Саки, бассейн | 30 | 60 | <5 | 1 | <5 | 2500 | 120 | 4,3 | — | <1 | 20 | <1 | 30 | <5 | — | <0,5 | — |

Таблица 11. Содержание редких элементов в рассолах лагун Крыма (в г/т)

| Лагуна | Соленость рассолов, % | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be | Sc | Tl | Ge |
|---------------|--------------------------|------|------|-------|------|-----|-------|-------|-------|-------|
| Саки | 14,5 | 0,96 | 0,11 | <0,05 | 35,2 | 23 | <0,25 | <0,15 | <0,25 | <0,25 |
| Элькинское | 27,8 | 3,73 | 1,14 | <0,5 | 7,3 | 83 | <0,25 | <0,15 | <0,25 | <0,25 |
| Саки, бассейн | 28,0 | 5,7 | 1,22 | <0,5 | 10,3 | 131 | <0,25 | <0,15 | <0,25 | <0,25 |

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СОЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ДРЕВНИХ ЛАГУН

Результаты определения в этих осадках редких элементов представлены на фиг. 20 и в табл. 12.

Хемогенные осадки

Как и в солях современных лагун, редкие элементы, за исключением стронция и бора, в древних хемогенных отложениях подобных бассейнов не обнаружены. Содержание стронция в верхнемеловых лагунных гипсах (870—1140 г/т) и величины отношения Ca : Sr для них (264—200) весьма близки к тем, которые были встречены нами в этих образованиях из современных лагун (см. табл. 9, фиг. 20). Причем определенной их зависимости от положения гипсов в разрезе не видно. Бор в гипсе и каменной соли или не встречен ($<1—<9$ г/т), или присутствует в незначительном количестве (0,9—7 г/т). Наличие его в каменной соли объясняется, по-видимому, незначительной примесью терригенного материала. Обращает на себя внимание тот факт, что в современных гипсах из лагун Черного моря определено более высокое содержание бора, чем в том же минерале из третичных осадков. Бораты в изучавшихся древних лагунных отложениях нами не встречены, нет и литературных сообщений на этот счет. И только в гипсоносных вулканогенно-осадочных породах месторождения Султан-Чаир (Турция), сформировавшихся в неогене в бассейне, который, возможно, носил лагунный характер, известны значительные скопления боратов (пандермита, говлита).

Кроме того, на редкие элементы был проанализирован целестин (любезно предоставленный нам В. В. Бурковым), из лагунных верхнемеловых гипсоносных отложений южного обрамления Ферганской межгорной долины Тянь-Шаня. В виде конкреций и конкреционных прослоев он встречается в гипсоносных песчаниках и глинах, подстилающих пласты гипса. Литий, рубидий, цезий, бериллий, скандий, германий, таллий в минерале не обнаружены ($<1—<5$ г/т), количество бора — 9 г/т, содержание стронция — около 42%. Необходимо заметить, что в собственно гипсах целестин отсутствует. То есть скопления минерала приурочены к подстилающим пестроцветным отложениям, а в осадках, относящихся непосредственно к галогенной формации, концентраций целестина не наблюдается.

Терригенно-хемогенные отложения

Цезий, галлий, тантал, редкие земли, селен, теллур, кадмий, германий в этих образованиях не встречены. В распределении содержаний лития, рубидия, скандия, бериллия, индия, циркония, ниобия сравнительно с величиной терригенной составляющей соленосных глин ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)

| Свита, мощн. | Схемат. литолог. разрез | Порода, минерал | Содержание редких элементов (в г/т) | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--------|-------|---------|--------|-------|-------|-------|---------|-------|--------|---------|-------|-------|-------|---------|---------|-------|---|
| | | | Li | Rb | Cs | Sr | B | Sc | Be | Ga | In | Tl | Ge | TR | Zr | Nb | Ta | Se | Te | Cd | |
| СОЛЕНОСНАЯ 100-150 м | | Мергель плитчатый | 15(1) | 60(1) | - | 350(1) | 37(1) | - | <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | <0,5(1) | - | - | |
| | | Гипс сахаровидный | - | - | - | 1140(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | <10(1) | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - | |
| | | Соленосные глины саро-зеленые | 30(1) | 150(1) | <1(1) | 170(1) | 98(1) | 13(1) | 2(1) | 35(1) | 0,08(1) | <1(1) | <1(1) | <100(1) | 40(1) | 14(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) | <5(1) | |
| | | Глинисто-мергелистая порода | - | - | - | 200(1) | 40(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Каменная соль | <5(1) | - | - | - | 0,9(1) | <1(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | <5(1) | - | - | - | - | - | - |
| | | Гипс из камен. соли | - | - | - | 870(1) | <9(1) | - | - | - | - | - | - | <10(1) | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - | |
| | | Соленосные глины красно-бурые | 40(1) | 200(1) | <1(1) | 190(1) | 80(1) | 11(1) | 3(1) | 25(1) | 0,08(1) | <1(1) | 3(1) | <100(1) | 60(1) | 14(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) | <5(1) | |
| | | Гипсовая порода | <5(1) | - | - | 900(1) | 7(1) | - | - | - | - | <1(1) | - | <10(1) | - | - | - | - | - | - | |
| | | Мергель серо-зеленый | - | - | - | 170(1) | 28(1) | - | - | - | - | <1(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | |

Фиг. 20. Содержание редких элементов (в г/т) в минералах и породах верхнемеловых отложений Памиро-Алая (Куказык и Шор-Бель). Лагунная формация. Литологический разрез по нашим данным

определенной закономерности не наблюдается, что, вероятно, связано с незначительным ее отличием в изучавшихся пробах (табл. 12).

Стронций и бор. Количество стронция в терригенно-хемогенных породах значительно ниже, чем в гипсах (фиг. 20). Причем его содержание в соленосных бессульфатных глинах (при $Ca:Sr=104-143$; табл. 12) не коррелируется с количеством кальция и, по-видимому, определяется в основном глинистой составляющей пород. В мергелях значительная часть стронция несомненно рассеяна в виде изоморфной примеси в кар-

Т а б л и ц а 12. Состав соленосных глин из лагунных верхнемеловых отложений месторождения Шор-бель и содержание в них редких элементов

| Номер проб | % | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|-------|------|------|-------------------|------------------|------|-----------------|-----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₂ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | Cl | CO ₂ | SO ₂ |
| 1 | 52,14 | 19,04 | 0,77 | 5,71 | 2,31 | 0,007 | 2,75 | 2,78 | 2,86 | 3,73 | 1,05 | 1,61 | Следы |
| | 71,18 | | | | | | | | | | 2,66 | | |
| 2 | 50,56 | 18,6 | 0,78 | 3,05 | 2,43 | 0,01 | 3,01 | 3,43 | 3,23 | 4,15 | 1,93 | 2,04 | » |
| | 69,16 | | | | | | | | | | 3,97 | | |

Т а б л и ц а 12 (окончание)

| Номер проб | г/т | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-----|-----|----|-----|----|----|----|----|------|----|----|------|----|----|----|----|----|----|
| | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be | Sc | Ga | In | Tl | Ge | TR | Zr | Nb | Ta | Se | Te | Cd |
| 1 | 40 | 200 | <1 | 190 | 80 | 3 | 11 | 25 | 0,03 | <1 | <3 | <100 | 60 | 14 | <5 | <1 | <1 | <5 |
| 2 | 30 | 150 | <1 | 170 | 93 | 2 | 13 | 35 | 0,03 | <1 | <1 | <100 | 40 | 14 | <5 | <1 | <1 | <5 |

бонате кальция. Содержание бора в соленосных глинах значительно выше, чем в мергелях (фиг. 20), что хорошо объясняется меньшей ролью в составе последних глинисто-песчанистого материала. Среди галопелитов определенной зависимости в распределении элемента не наблюдается (табл. 12). Аутигенные минералы стронция и бора в изучавшихся пробах не обнаружены.

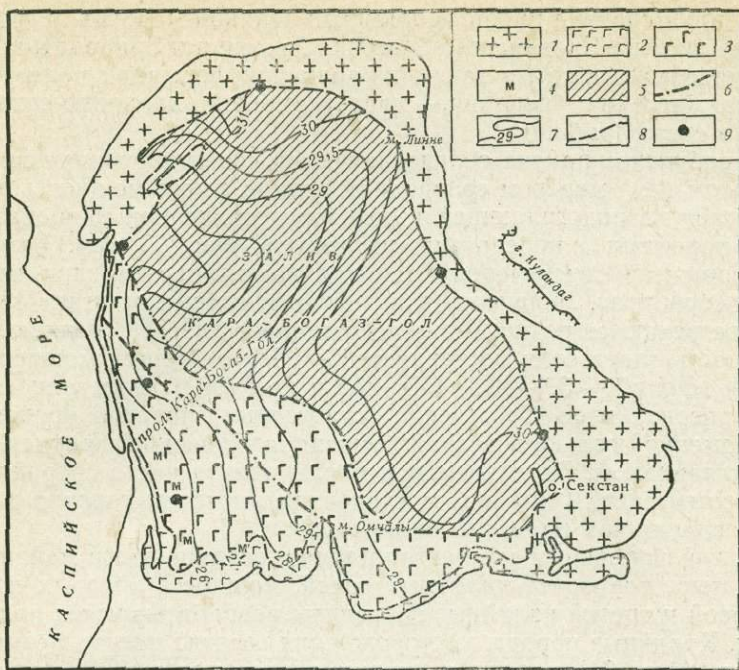
ФОРМАЦИЯ МОРСКИХ ЗАЛИВОВ

Наиболее интересные для нас черты этой формации заключаются в следующем.

1. Разрезы формации морских заливов отражают гораздо более полное развитие галогенного процесса сравнительно с лагунной, что объясняется тектонической природой занимаемых ими депрессий. Калийно-магниевые соли образуют в ней промышленные скопления.

2. Соленосные отложения заливов представляют все разновидности морского галогенеза от высокосульфатного до хлоридно-сульфатного. Осадки заливов так называемого виррильского типа, в отличие от карабогазского (Страхов, 1962₂), как правило, отличаются значительной насыщенностью терригенным материалом. Площадь галогенных отложений этой формации меняется от десятков тысяч до сотен тысяч квадратных километров.

3. Главная масса заливных формаций в отличие от лагунных приурочена к платформенным площадям, но они возникали и в геосинклинальных зонах. История их образования весьма длительна. Они, так же как и лагунные, известны от нижнего кембрия до наших дней. Солеродные бассейны этих формаций занимали площади предгорных прогибов, впадин, грабен, синеклиз платформ.



Фиг. 21. Схема фаций Кара-Богаз-Гола на 1956 г. (по М. П. Фивегу)

1 — отложения галита в пределах обсохшей части дна залива; 2 — обсохшая часть залива с отложениями гипса; 3 — площадь садки глауберита; 4 — мирабилит в осадках; 5 — площадь садки галита, галита+эпсомита и эпсомита; 6 — граница садки галита на 1956 г.; 7 — изолинии концентрации солей в поверхностном слое рапы на 1956 г.; 8 — контур залива; 9 — места взятия проб

Осадки современных морских солеродных заливов изучались на примере наиболее крупного их представителя на земной поверхности в настоящее время — залива Кара-Богаз-Гол, приуроченного к синеклизе платформы. В результате понижения уровня Каспийского моря в последние два десятилетия, которое вызвало рост концентрации рассолов Кара-Богаз-Гола, в заливе, помимо образования гипсовых илов, а также отложения мирабилита в зимнее время, началась садка галита, эпсомита, глауберита (фиг. 21). В небольших водоемчиках на обсохшей части залива, покрытой пластом каменной соли, кристаллизуется карналлит и каинит. Эти же соли образуются в естественных котловинах на побережье залива, куда сбрасываются промышленные рассолы после садки из них мирабилита.

Характерной чертой хемогенных осадков Кара-Богаз-Гола является их сравнительная чистота, отсутствие терригенных примесей. Залив питается почти исключительно за счет высокосульфатных вод Каспийского моря, поступающих в него через узкий пролив и представляющих собой метаморфизованные поверхностным стоком океанические воды. Поверхностных континентальных водотоков, которые вносили бы в Кара-Богаз-Гол терригенный материал, нет. Возможно подземное питание залива, но, несомненно, что оно играет весьма незначительную роль, сравнительно с морским. Некоторое количество песчано-глинистого материала поступает в залив золотым путем.

Древние соленосные отложения заливной формации изучались нами, в основном, на примере Старобинского района Припятского прогиба Днепровско-Донецкой синеклизы и на примере месторождений Прикарпатья, Калушско-Гольиньского и Стебникского, сформировавшихся в морских заливах вирильского типа. Кроме того, анализировались отдель-

ные образцы и средние пробы галогенных осадков морских заливов того же типа из неогена Ереванского бассейна Армении и Закарпатья (Солотвинское месторождение), а также из заливной формации палеогена Каталонского бассейна Испании,— представителей хлоридно-сульфатной ветви галогенеза (табл. 1).

В Старобинском районе соленосная свита, сформировавшаяся в верхнефаменском (Д₃) морском солеродном заливе, имеет мощность до 700 м. Она залегает на подстилающей толще, представленной карбонатно-глинистыми породами с прослоями ангидритов (фиг. 22, 24). Галогенные осадки соленосной свиты чередуются с пачками и слоями глин, мергелей, иногда алевролитов. Мощность этих пачек и слоев достигает 45 м. Ангидриты встречаются редко. В нижней половине разреза средняя суммарная мощность слоев соли составляет 60—65% от общей мощности этой части, а в верхней — 30—40% (Иванов и др., 1961). Залегание слоев — почти горизонтальное. Собственно галогенные породы представлены обычно каменной солью, в разной степени загрязненной глинисто-карбонатным материалом. Отдельные кристаллы галита часто сохраняют скелетные формы роста («елочки» и «лодочки»), которые говорят о первичноседиментационном происхождении соли.

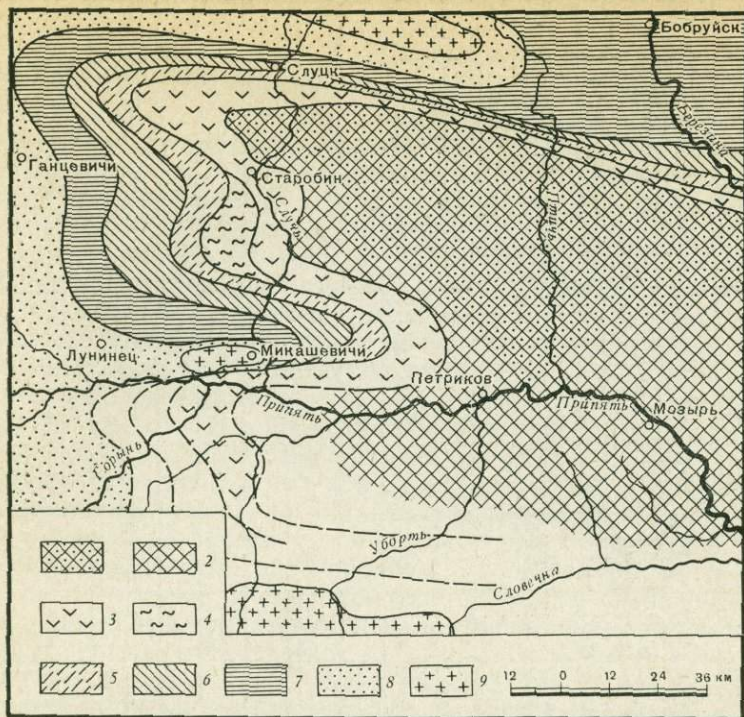
В верхней половине разреза галогенных осадков этого района выделяются четыре горизонта калийных солей, мощность которых достигает 20 м. Второй и третий калийные горизонты разрабатываются подземным способом. Калийные породы месторождения состоят преимущественно из сильвинита (фиг. 24) и лишь в нижних горизонтах встречается карналлит. Бишофит не обнаружен. Полностью отсутствуют сульфаты калия и магния, что свидетельствует о хлоридно-сульфатном типе солеродного бассейна, воды которого ранее прошли этап метаморфизации. Карналлиты обнаружены в виде прослоев, гнезд, желваков и скоплений, приуроченных обычно к соленосным глинам третьего калийного горизонта. Наблюдается процесс перетолжения минерала. Волокнистая разновидность карналлита образует секущие прожилки. Минерал обычно имеет красную окраску.

В пределах калийных горизонтов слои сильвинитов мощностью 0,8—5 м ритмично чередуются с каменной солью и пропластками глин. Сильвин окрашен в розовато-красные тона. Встречаются зерна минерала с зональным строением, указывающих на его кристаллизацию непосредственно из рассолов солеродного бассейна. Отложения соленосной свиты сменяются вверх по разрезу мергелями и глинами покрывающей толщи.

Характерной чертой верхнефаменской галогенной формации является значительная насыщенность ее терригенными породами, что, несомненно, связано с поступлением в солеродный бассейн значительного количества континентальных вод, которые вносили массу песчано-глинистого материала.

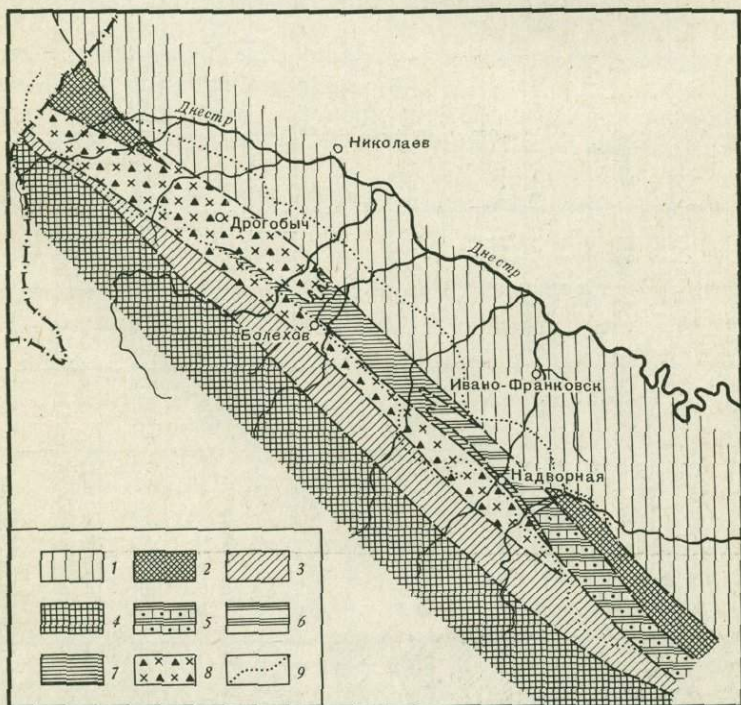
Галогенные отложения миоцена Прикарпатья, сформировавшиеся в морском солеродном заливе, приурочены к одноменному предгорному прогибу (см. фиг. 23). Мощность отдельных соленосных свит колеблется от 150 до 600 м (Иванов, Левицкий, 1960). Наибольший интерес представляют верхневортыщенская (Стебникский район) и балчская свиты (Калушко-Голыньский район), разрезы которых близки (см. фиг. 25, 26). В их составе большую роль играют терригенные породы: глины, алевролиты, мергеля, в значительной степени засоленные. Они занимают не менее 50% общей мощности разреза свит. Терригенный материал участвует и в сложении линз солей (от 10 до 30% их объема). Обилие глинисто-песчаных пород объясняется, как и для верхнефаменского бассейна Белоруссии, значительным участием в питании солеродного залива континентальных поверхностных вод.

Терригенные породы соленосных толщ интенсивно расланцованы и брекчированы. По сути дела линзы солей залегают в глинисто-песчани-



Фиг. 22. Карта распространения верхнефаменской соленосной толщи и подстилающих ее отложений на площади Припятского прогиба — срез карты по кровле соленосной толщи (по Е. П. Брунс, 1956)

1—5 — отложения фаменского яруса: 1 — проявления калийных солей в отложениях каменной соли, 2 — соленосная толща, 3, 4 — краевые фации соленосной толщи: глинисто-мергельные гипсоносные отложения (3), песчано-глинистые отложения (4), 5 — сульфатно-карбонатный комплекс; 6 — отложения франского яруса; 7 — отложения живетского яруса; 8 — додевонские пестроцветные песчано-глинистые отложения; 9 — породы кристаллического фундамента



Фиг. 23. Схематическая палеогеографическая карта верхневарангического времени (по В. В. Глушко)

Области размыва: 1 — Русская платформа и послеварангский Предкарпатско-Сандомирский прогиб; 2 — палеозойские складчатые сооружения; 3 — Предкарпатский краевой прогиб; 4 — Карпаты. Области накопления осадков (Верхневарангическое море): 5 — чередование песчаников (преобладают) и аргиллитов; 6 — чередование аргиллитов (преобладают) и песчаников; 7 — чередование аргиллитов и песчаников; породы слегка загнированные и засоленные; 8 — соляно-глинистая брекчия; 9 — современные контуры внутренней зоны Предкарпатского краевого прогиба

| Свита, мшн. | Индекс рhythмич. | № калий горизонта | Схемат. литолог. разрез | Порода, минерал | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be | Sc | Ga | In | Tl | TR | Ge | Zr | Nb | Ta | Se | Te | Cd | | | |
|---------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------|--------|---------|--------|--------|-------|-------|-------|----------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|---------|---------|---------|---|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Солёносная ~700м | Г | | | Каменная соль | <5(1) | <5(1) | - | - | - | - | <1(1) | - | <0,01(1) | - | - | - | <5(1) | - | - | - | - | - | | | |
| | | | | Соленосная глина | 60(1) | 120(1) | <5(1) | 450(1) | 201(1) | 1(1) | 7(1) | - | 0,2(1) | <1(1) | 230(1) | <1(1) | 140(1) | 20(1) | 1,5(1) | <1(1) | <1(1) | <5(1) | - | - | |
| | В | 2 | | Сильвин | - | <5(1) | <5(1) | - | - | - | - | - | - | - | <1(1) | - | <1(1) | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - | | |
| | | | | Галит из сильвинита | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <80(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | <1(1) | <10(1) | - | - | <1(1) | <1(1) | - | - | |
| | | | | Сильвин | <5(1) | 9(1) | - | <80(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | - | <1(1) | <10(1) | - | - | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | - | - |
| | | | | Соленосная глина | 50(1) | 105(1) | <5(1) | 400(1) | 140(1) | 1(1) | 7(1) | - | 0,05(1) | <1(1) | 300(1) | <1(1) | 84(1) | 14(1) | 15(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <5(1) | - | - |
| | Б | 3 | | Каменная соль | - | - | <5(1) | <80(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - | | |
| | | | | Карналлит | <5(1) | 200(8) | <1(1) | <5(1) | <1(1) | - | <1(1) | <1(1) | <0,01(1) | <1(1) | <10(1) | <1(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | |
| | | | | Каменная соль | - | - | - | <1(1) | <1(1) | - | <1(1) | - | <1(1) | - | <1(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | А | 4 | | Сильвинит | <5(1) | <5(1) | - | - | <1(1) | <1(1) | - | - | - | - | <1(1) | - | - | <5(1) | - | - | - | - | - | | |
| Ангидрит | | | | <5(1) | - | - | 2060(1) | 24(1) | - | - | - | - | - | - | - | <10(1) | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - | |
| Карбон-судьф. ~100м | | | | Известняково-мергелистая порода | - | - | - | 200(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | | |
| | | | | Известн.-долом. порода | <5(1) | - | - | 500(1) | 20(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | <10(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | |

Фиг. 24. Содержание редких элементов (в г/м) в породах и минералах из верхнедевонских солёносных отложений Белоруссии (Старобинский р-н). Формация крупного морского залива. Литологический разрез, по данным А. А. Иванова и др. (1961), с нашими добавлениями

сто-мергелистой соленосной брекчии. С высокой насыщенностью разрезов терригенным материалом связано и почти полное отсутствие в галогенных отложениях самостоятельных прослоев гипса и ангидрита (Страхов, 1962). Собственно хемогенные осадки представлены небольшими по размерам линзами каменной соли и калийно-магниевого солей, совокупность которых образует залежи, имеющие, как правило, не более 0,5—1 км по простиранию и 200—300 м по падению. Среди калийно-магневых минералов преобладают сульфаты, что указывает на высокосульфатный характер материнского солеродного бассейна, объясняющийся значительным притоком в него континентальных вод соответствующего гидрохимического типа. Наиболее широким распространением пользуются каинито-лангбейнитовые породы с включениями полигалита. Причем каинит имеет седиментационно-диагенетическое происхождение, а лангбейнит, по-видимому, образовался на стадии диагенеза — эпигенеза (Валляшко, 1962). Изредка в ассоциации с каинитовой породой встречается седиментационный карналлит. Сильвиниты образуют самостоятельные линзы и имеют первичноседиментационное происхождение. К седиментационно-диагенетическим образованиям относятся прослой и линзочки полигалита; но в то же время наблюдаются гнезда, сложенные полигалитом, крупными кристаллами галита, сильвина, леонитом, происхождение которых явно эпигенетическое.

Вторичные минералы солей, кроме уже названных, представлены леонитом, левеитом, шенитом, каинитом, сильвином, тенардитом, астраханитом, галитом, гипсом, которые в виде прослоев, линзочек, гнезд встречаются в галогенных отложениях или слагают соляную «шляпу» при выходе их на поверхность (фиг. 25, 26).

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОСАДКАХ СОВРЕМЕННЫХ СОЛЕРОДНЫХ МОРСКИХ ЗАЛИВОВ

Результаты определения редких элементов в хемогенных осадках Кара-Богаз-Гола помещены в табл. 13.

Литий, цезий, бериллий, скандий, германий, таллий не обнаружены в солях (<1—<5 г/т), а рубидий встречен только в карналлите (50 г/т)

Таблица 13. Содержание редких элементов в хемогенных осадках Кара-Богаз-Гола, (в г/т)

| Порода, минерал | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be | Sc | Ge | Tl |
|-----------------------|-------|-------|-------|---------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Гипс-глауберитовый ил | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 4220(2) | — | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| Мирабилит | <5(1) | <5(1) | <5(1) | — | <10(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| Каменная соль | <5(1) | <5(1) | — | 50(1) | — | — | <1(1) | <1(1) | — |
| Карналлитовая порода | — | 35(1) | <1(1) | — | — | — | — | — | — |
| Карналлит | <5(1) | 55(1) | <1(1) | <10(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) |
| » | — | 50(1) | — | — | — | — | — | — | — |

и карналлитовой породе (35 г/т), то есть в калийсодержащих эвапоритах. Причем, и это существенно, содержание элемента в чистом минерале выше, чем в породе. Следует напомнить, что и среди осадков континентальных солеродных бассейнов рубидий был найден только в карналлите. Стронций встречен лишь в гипс-глауберитовых илах залива и практически отсутствует в минерале калия — карналлите. Содержание элемента в илах довольно высокое (4220 г/т) при Ca : Sr = 36. О подобном и

| Схема литол. разрез | Порода, минерал | Содержание редких элементов (в г/т) | | | | | |
|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------|--------|-------|---------|---------|-------|
| | | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be |
| | Камен. соль эпигенетическая | <5(1) | - | - | - | - | - |
| | Солен. глины из сильвинитов | 40(1) | 100(1) | <5(1) | 200(1) | >300(1) | 4(1) |
| | Сильвинит седиментационный | <5(1) | <5(1) | - | 35(1) | - | - |
| | Тенард-астрх. порода | <5(1) | <5(1) | - | <10(1) | <9(1) | - |
| | Полигалит эпигенет | <5(8) | 9(8) | <5(8) | 2250(1) | 1(1) | - |
| | Лангбейнит " | <5(1) | 30(4) | <5(4) | <5(1) | <1(1) | - |
| | Галит из каменной соли | <5(1) | - | - | <10(1) | - | - |
| | Каинит седиментационный | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| | Лангбейнитовая порода | <5(1) | 15(1) | <5(1) | 50(1) | <1(1) | <1(1) |
| | Леонит эпигенетический | <5(1) | <5(1) | <5(1) | - | <1(1) | - |
| | Лёвезит " | <5(1) | <5(1) | - | <5(1) | <9(1) | <1(1) |
| | Тенардит | <5(1) | - | - | - | <1(1) | - |
| | Каинит эпигенетический | <5(1) | 13(1) | <5(1) | - | 3(1) | - |
| | Сильвин " | <5(1) | 20(1) | <5(1) | <10(1) | <1(1) | - |
| | Сол. глина из сильвинитов | 60(1) | 200(1) | <5(1) | 300(1) | 240(1) | 4(1) |
| | Сол. глина из галит-сильвинитов | 30(1) | 70(1) | <5(1) | 200(1) | 160(1) | 2(1) |
| | Карналлит седиментационный | <1(1) | 100(1) | <1(1) | <5(1) | - | - |
| | Шенит эпигенетический | <5(1) | 7(1) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| | Сол. глина из каинитов | 60(1) | 100(1) | <5(1) | 180(1) | 300(1) | 2(1) |
| | Полигалитовая порода | <5(3) | 9(3) | <5(3) | 4075(1) | 0,9(1) | - |
| | Галит из каменной соли | <5(1) | - | - | <10(1) | - | - |
| | Камен. соль седиментационная | <5(1) | - | - | 30(1) | - | - |
| | Ангидрит голубой | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 1400(1) | <9(1) | - |

| Sc | Ti | Mn | Cd | Ga | Ge | TR | Zr | Nb | Ta | Se | Te | Re |
|-------|-------|----------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|---------|---------|---------|
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 13(1) | <1(1) | - | <5(1) | - | <5(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | 3(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | <1(1) | <0,01(1) | - | - | - | <10(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| - | <1(1) | <0,01(1) | - | - | <1(1) | - | <5(1) | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | <1(1) | - | - | - | - | - | <5(1) | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| - | - | <0,05(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| - | 3(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 10(1) | <1(1) | - | <5(1) | - | <3(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| 11(1) | <1(1) | - | <5(1) | - | <3(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | <0,1(1) |
| <1(1) | <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| 12(1) | <1(1) | - | <5(1) | - | <3(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | <1(1) | - | - | <1(1) | - | <10(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | <10(1) | <5(1) | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | <10(1) | <5(1) | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - |

Фиг. 25. Содержание редких элементов (в г/т) в минералах и породах соленосных отложений неогена Калужско-Гольянского района. Формация крупного морского залива, сульфатный тип галогенеза. Схематический литологический разрез, по данным С. М. Корневского (1956), с нашими добавлениями

больших количествах стронция в донных осадках Кара-Богаз-Гола (8000 г/т) сообщают в своей работе В. В. Бурков и Е. К. Подпорина (1962). В чистых гипсах и глауберите содержание стронция ниже, чем в гипс-глауберитовых илах (см. фиг. 13, 20). Можно предполагать, что некоторое количество стронция современных осадков Кара-Богаз-Гола связано в его собственном минерале — целестине.

Бор в исследованных хемогенных осадках Кара-Богаз-Гола не обнаружен. Он практически отсутствует не только в хлоридной соли — карналлите (<1 г/т), но и в сульфате натрия — мирабилите ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) — <10 г/т. Собственные минералы этого элемента, являющиеся непосредственным продуктом эвапоритового процесса, также не встречаются. В. А. Вахромеевой и М. Л. Вороновой (1960) описаны находки в древних терригенно-хемогенных осадках залива, содержащих органические остатки, сложного боратофосфата — люнебургита ($\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{OH})_6 \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), имеющего явно диагенетически-эпигенетическое происхождение. Единичные стяжения люнебургита (до 0,5 мм) приурочены к остаткам насекомых или растительному детриту. В литературе отсутствуют указания на находки седиментационно-диагенетических боратов в соленосных отложениях и других современных морских заливов.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СОЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ДРЕВНИХ МОРСКИХ ЗАЛИВОВ

Результаты анализа этих отложений на редкие элементы приведены на фиг. 24—26 и в табл. 14—19.

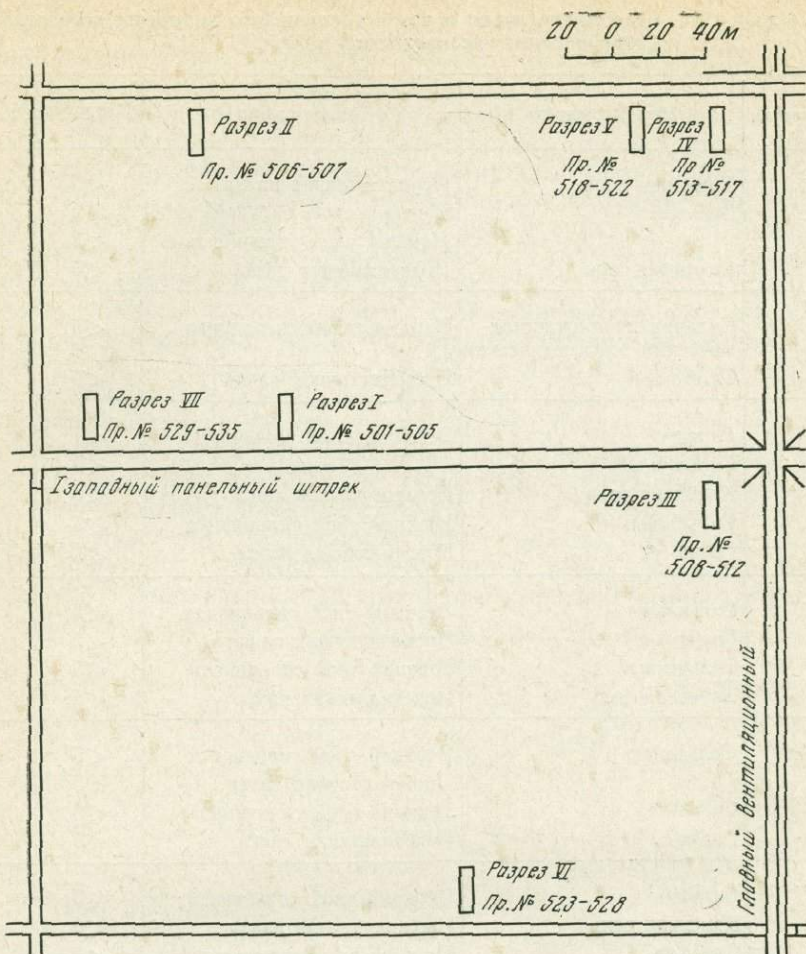
Хемогенные осадки

В эвапоритах, не содержащих терригенной примеси, литий и элементы литиевой группы (бериллий, скандий, индий, галлий и др.), а также цезий не обнаружены (<0,01—<5 г/т) вне зависимости от гидрохимической разновидности материнского бассейна, его геологического и географического положения, возраста отложений (D—N), нахождения анализировавшихся пород и минералов в разрезе, их происхождения, вида солей. Следует еще раз подчеркнуть, что литий не встречен и в магний-содержащих эвапоритах, а цезий практически отсутствует даже в калийных солях. Эти элементы не обнаружены не только в средних пробах (см. фиг. 24—26), но и в частных, являющихся результатом детального опробования, пример которого дан на фиг. 27 и в табл. 14.

На литий и цезий были проанализированы также два образца каменной соли из галогенной толщи сармата Ереванского бассейна Армении,

| Света мощн. | Схематич. литологич. разрез | Порода, минерал | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be | Sc | Tl | Jn | Ga | Ge | TR | Zr | Nb | Ta | Se | Te | |
|------------------------------|-----------------------------------|--|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|---------|---------|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Верхневоротыщенская 1500м | + Δ + Δ + Δ | Лангбейнит эпигенетич. | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | + Δ Δ + Δ | Сильвин " | - | <5(1) | - | - | - | - | - | <3(1) | - | - | - | <10(1) | - | <1(1) | - | <0,5(1) | - | - |
| | + Δ Δ + Δ | Карналлит седиментац. | <1(1) | 170(1) | <1(1) | <5(1) | <1(1) | - | - | <1(1) | <0,01(1) | <1(1) | <1(1) | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| | + Δ Δ + Δ | Полигалитовая порода седимент.-диагенетич. | <5(1) | 10(1) | <5(1) | 960(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | - | <10(1) | - | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| | + Δ + + Δ | Каменная соль седиментационная | <5(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <10(1) | <5(1) | <1(1) | - | <0,5(1) | - | - |
| | + Δ + + Δ | Лангбейнитовая порода диагенет.-эпигенетич. | <5(2) | 30(1) | <5(1) | 8(1) | <1(1) | - | <1(1) | <1(1) | - | <1(1) | - | <10(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| | + Δ + + Δ | Карналлит эпигенетич. | - | 360(1) | <1(1) | <5(1) | <1(1) | - | - | <1(1) | <0,01(1) | <1(1) | <1(1) | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| | + Δ + + Δ | Леонит-каинитовая порода | <5(1) | 16(1) | <5(1) | <10(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <0,02(1) | - | <1(1) | <10(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |
| | + Δ + + Δ | Леонит эпигенетический | <5(1) | 6(1) | <5(1) | 9(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <1(1) | <0,02(1) | - | <1(1) | <10(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | - |

Фиг. 26. Содержание редких элементов (в г/т) в минералах и породах соленосных отложений неогена Стебникского района. Формация крупного морского залива, сульфатный тип галогенеза. Литологический разрез по О. П. Горкун (1953) с нашими дополнениями



Фиг. 27. План опробования по подземным выработкам II калийного пласта Старобинского месторождения. Масштаб 1 : 2000

а также средняя проба аналогичной породы из соленосных осадков Солотвинского месторождения (третий горизонт рудника), сформировавшихся в условиях субсинхронного наземного вулканизма. Причем галогенные отложения Арлени образовались, по-видимому, в морском солеродном заливе хлоридно-сульфатного типа, а Закарпатья — в сульфатном. Результаты, как и по предыдущим месторождениям, оказались отрицательными ($< 5 \text{ г/т}$). Не были обнаружены эти элементы и в образце карналлита из третичных галогенных отложений формации морского залива Каталонского бассейна Испании.

Рубидий. Элемент найден только в калийсодержащих минералах. Во всех же остальных хемогенных осадках он не обнаружен. В наибольших количествах рубидий встречен в карналлите (100—360 г/т). Кроме белорусских и прикарпатских карналлитов содержание рубидия было определено также в образце этого минерала из Каталонского бассейна (200 г/т при $\text{K} : \text{Rb} = 935$). Лангбейниты ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$) содержат до 30 г/т этого элемента, а в других калийных и калийно-магниево-содержащих минералах: сильвине (KCl), полигалите ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), каините ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), леоните ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), шените ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), количество рубидия значительно меньше. Необходимо отметить, что среди карналлитов ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) максимально обога-

Таблица 14. Содержание лития и цезия в солях 2-го калийного горизонта Старобинского месторождения в (г/т)

| Номер разреза | Минерал, порода | Место взятия | Li | Cs |
|---------------|---|-------------------------|----|----|
| I | Каменная соль | Промежуточная пачка | <5 | <5 |
| | Сильвин | Верхний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | » | Нижний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Каменная соль | Подстилаящая пачка | <5 | <5 |
| II | Сильвин крупнокристаллический эпигенетический | Верхний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Галит | Промежуточная пачка | <5 | <5 |
| III | Галит | Верхний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Сильвин | То же | <5 | <5 |
| | Каменная соль | Промежуточная пачка | <5 | <5 |
| | Сильвинит | Нижний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Галит | Подстилаящая пачка | <5 | <5 |
| IV | Сильвинит | Верхний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Галит | Промежуточная пачка | <5 | <5 |
| | Сильвинит | Нижний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Каменная соль | Подстилаящая пачка | <5 | <5 |
| V | Сильвинит | Верхний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Галит | Промежуточная пачка | <5 | <5 |
| | Сильвин | Нижний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Галит | Подстилаящая пачка | <5 | <5 |
| VI | Сильвин | Верхний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Каменная соль | Промежуточная пачка | <5 | <5 |
| | Сильвин | Нижний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Каменная соль | Подстилаящая пачка | <5 | <5 |
| VII | Сильвинит | Верхний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Галит | Промежуточная пачка | <5 | <5 |
| | Сильвинит | Нижний слой сильвинита | <5 | <5 |
| | Галит | Подстилаящая пачка | <5 | <5 |

щены рубидием те из них, которые имеют эпигенетическое происхождение. Кроме того, элемент обнаружен во всех исследовавшихся карналлитах, в других калийно-магниевых минералах он присутствует не всегда (фиг. 24—26). Каких-либо определенных закономерностей распределения рубидия в последних по изученным разрезам галогенных осадков древних морских заливов подметить не удастся. Несомненно, что более детальные работы помогут вскрыть ряд таких особенностей.

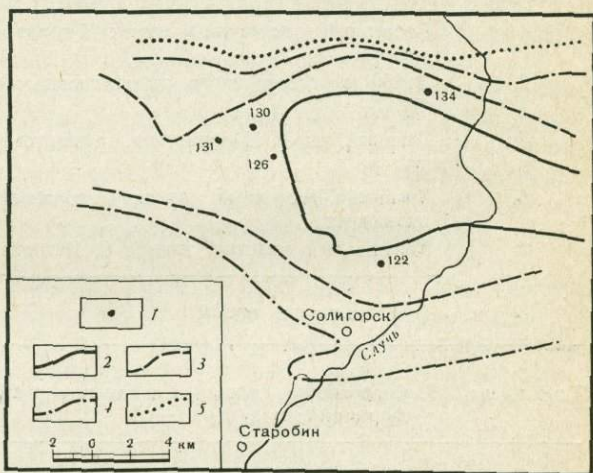
Характер площадного распределения рубидия в карналлитах 3-го калийного горизонта Старобинского района показан на фиг. 28 и в табл. 15. Следует отметить, что карналлиты скв. №№ 122, 131, 134 несут следы перекристаллизации и частичного перераспределения материала, о чем свидетельствуют, в частности, желваковая форма их выделений среди соленосных глин, разнозернистые структуры. Влияние этих процессов (только в меньшей мере) обнаруживается и в карналлитах остальных проб Старобинского разреза. К:Rb отношение по средней пробе карналлитов 3-го калийного горизонта равно 649 при изменении его

величины по частным пробам от 346 до 715. Карналлит, в котором обнаружено максимальное количество рубидия (скв. № 134), характеризуется минимальным абсолютным содержанием калия.

Присутствие в пробах калийных пород минералов, не содержащих в своем составе калия, является разубоживающим фактором в отношении рубидия. Так, если в сильвине элемент хоть и в небольших количествах, но обнаруживается, то в сильвините он не встречен (фиг. 24).

Таллий. Этот элемент встречен только в сильвинах Прикарпатских месторождений (Калушско-Гольнянского и Стебникского), во всех остальных эвапоритах он не обнаружен (<1 г/т). Таллий определен в количестве ~ 3 г/т в средних пробах как седиментационно-диагенетических, так и эпигенетических крупнокристаллических сильвинов из полостей и трещин в соленосной толще. Каких-либо закономерностей в его распределении по изучавшимся разрезам не подмечено.

Стронций. Элемент найден только в кальцийсодержащих солях. Максимальные его количества определены в собственно кальциевых образованиях. В ангидрите обнаружено 1400—2060 г/т Sr при Ca : Sr = 214—150, в известняково-доломитовой породе 500 г/т Sr при Ca : Sr = 344. Обращает на себя внимание примерно вдвое большая стронциенность седиментационно-диагенетических полигалитов (4075 г/т при Ca : Sr = 33) из прослоев в соленосной толще баличской свиты Гольнянского рудника



Фиг. 28. План расположения горизонтов калийных солей Старобинского месторождения (по А. А. Иванову и др., 1961)

1 — скважины, вскрывшие карналлиты; 2—5 — контуры распространения горизонтов калийных солей: 2 — первого, 3 — второго, 4 — третьего, 5 — четвертого

по сравнению с этим же минералом эпигенетического происхождения (2250 при Ca : Sr = 61) из гнезд в той же толще. Различия по содержанию стронция в частных пробах седиментационно-диагенетических полигалитов не существенны, а для эпигенетических они проявляются довольно резко (табл. 16).

Стронций обнаружен также в сильвинитах, каменной соли, лангбейнитах, что связано с наличием в этих породах примеси кальциевых солей (ангидрита), которое устанавливается в прозрачных шлифах, а также фиксируется присутствием значительных количеств кальция в пробах. В мономинеральных фракциях сильвина, галита, лангбейнита элемент не встречен (<5 — <10 г/т). Примесью кальцийсодержащих минералов объясняется и определение незначительного количества стронция в леоните (табл. 17).

Собственные минералы стронция в изучавшихся нами пробах не встречены. Однако в отложениях древних морских солеродных заливов, являющихся переходным звеном от карбонатно-сульфатных формаций к собственно галогенным, в доломитах, гипсоносных известняках, гипсо-доломитовых и ангидрито-доломитовых породах широко распространен

Таблица 15. Содержание калия и рубидия в карналлитах 3-го калийного горизонта Старобинского месторождения (в г/т)

| Номера скважин | Минерал | K | Rb | K : Rb |
|----------------|----------------------------|---------|-----|--------|
| 131 | Карналлит сургучно-красный | 127 800 | 280 | 456 |
| 126 | То же | 127 500 | 200 | 637 |
| 150 | » | 128 600 | 180 | 715 |
| 150 | » | 130 200 | 200 | 651 |
| 122 | » | 134 700 | 300 | 449 |
| 122 | » | 129 800 | 200 | 649 |
| 134 | » | 124 700 | 360 | 346 |
| 176 | » | 128 600 | 210 | 612 |
| Средняя проба | » | 129 900 | 200 | 649 |

Таблица 16. Содержание стронция в элигенетических полигалитах Гольнского рудника (в г/т)

| Номера п/п | Место взятия проб | Sr |
|------------|--|------|
| 1 | Восточный откаточный штрек II горизонта у каинитового участка | 1340 |
| 2 | В 150 м от восточного забоя главного штрека I горизонта | 1260 |
| 3 | То же | 1680 |
| 4 | Главный штрек II горизонта, развилка у его окончания | 1850 |
| 5 | То же | 2680 |
| 6 | Главный Восточный штрек II горизонта, развилка у его окончания | 1850 |
| 7 | Каинитовый участок, камера 4, II горизонт | 4200 |
| 8 | Средняя проба | 2250 |

Таблица 17. Содержание стронция и кальция в солях из разрезов заливных формаций (в г/т)

| Минерал, порода | Месторождение, район | Sr | Ca | Ca : Sr |
|---|--------------------------|---------|---------|---------|
| Лангбейнитовая порода | Стебник | 8 | 1 360 | 170 |
| То же | Калушско-Гольнский район | 50 | 6 500 | 130 |
| Лангбейнит | То же | Не обн. | 430 | — |
| Карналлит седиментационный | Стебник | То же | 390 | — |
| Карналлит седиментационно-диagenетический | Старобинское | » | 180 | — |
| Карналлит седиментационный | Калушско-Гольнский район | » | 20 | — |
| Сильвин | Старобинское | » | 470 | — |
| Сильвинит | Калушско-Гольнский район | 35 | 4 650 | 133 |
| Леонит | Стебник | 9 | 1 300 | 144 |
| Тенардит-астраханитовая порода | Калушско-Гольнский район | Не обн. | 400 | — |
| Каинит седиментационно-диagenетический | То же | То же | 490 | — |
| Левеит | » | » | 410 | — |
| Каменная соль | » | 30 | 6 100 | 203 |
| Ангидрит (желваки, прослой) | » | 1400 | 300 000 | 214 |
| Ангидрит пластовый | Старобинское | 2060 | 300 000 | 150 |

целестин. Так в осадках верхнесилурийского морского залива карабогазского типа Мичиганского бассейна (США), в доломитах, гилсоносных известняках, содержащих редкие прослои ангидрита и подстилающих толщу каменной соли, минерал встречен в виде примеси микроскопических кристаллов, рассеянных в породе (седиментационный целестин), в виде конкреций, приуроченных к определенным пластам (седиментационно-диагенетический), а также в виде сростков кристаллов в пустотах пород и линзообразных залежей до 1,5—2,0 м при мощности 0,3—0,6 м, имеющих уже, по-видимому, эпигенетический характер и образовавшихся в результате переотложения первых двух форм нахождения целестина. Содержание минерала в доломитах достигает 3—14%. Повсюду целестин находится в ассоциации с флюоритом и гипсом (Klaus, 1904; Schreck, Arundale, 1959; Hamilton, 1950; Бурков, Подпорина, 1962).

Обращает на себя внимание отсутствие в разрезе заливной галогенной формации Мичиганского бассейна самостоятельной пачки сульфатных пород (Страхов, 1962), которая в соленосных отложениях обычно сменяет (вверх по разрезу) карбонатные осадки и подстилает каменную соль. В прослойках ангидритовой породы среди каменной соли этого района Л. Деллвигом (Dellwig, 1955) также обнаружены мельчайшие зерна целестина (до 4 мк) в совместно с такими же мелкими кристаллами ангидрита, доломита, полигалита и органическим веществом. Обособление отдельных минералов в самостоятельные агрегаты не наблюдается. Целестин, очевидно, имеет седиментационное происхождение.

Широко распространен целестин и в карбонатно-сульфатных породах неогена Прикарпатья, залегающих стратиграфически выше баличской свиты и образовавшихся в морском солеродном заливе. В разрезе этих отложений нет легкорастворимых солей. Подстилающие известняки мощностью от 2 до 40 м сменяются гипсами и ангидритами (до 25—35 м, в среднем 5 м) и покрываются снова известняками мощностью до 16 м (Глушко, 1956).

Известняки, залегающие непосредственно под гипсами, обогащены целестином (в среднем 5%), который образует мелкую вкрапленность в породах, имеющую, по-видимому, седиментационно-диагенетический характер. В надгипсовых известняках стронциевая минерализация проявляется уже главным образом в виде зернистых масс, радиально-лучистых агрегатов, друз, прожилков целестина. Содержание минерала в породах обычно составляет 2—5%. Целестин приурочен к прослою, залегающему непосредственно на гипсах и имеющему мощность в среднем 0,5 м. Встречается и явно эпигенетический целестин, заполняющий трещины и образующий жеоды. Минерал ассоциирует с самородной серой, гипсом, кальцитом, баритом (Лазаренко, Сливко, 1958; Дромашко, 1958; Бурков, Подпорина, 1962).

Проявления целестина известны и в других представителях галогенной формации крупных морских заливов. Они также приурочены главным образом не к собственно соленосным отложениям, а к подстилающим (или покрывающим их) карбонатно-сульфатным породам.

Бор. В хлоридных солях элемент не обнаружен. Среди сульфатов он встречен в ангидрите (24 г/т), а также в очень небольших количествах в кайните и полигалите (1—3 г/т) и то лишь в некоторых пробах (см. фиг. 25). Каких-либо закономерностей его распределения подметить не удастся. Известняково-доломитовые породы верхнедевонских отложений Старобинского района содержат 20 г/т В. Аутигенные минералы бора не обнаружены. В литературе описаны проявления борной минерализации в некоторых карбонатно-сульфатных толщах, являющихся переходными к собственно галогенным отложениям. Их формационная принадлежность точно не установлена, но есть основания для предположительного отнесения этих образований к осадкам крупных осолоняющихся морских заливов.

Так в покрывающей доломит-ангидритовой пачке, разбитой на блоки, залегающей на толще каменной соли девона и обнаженной в кепроках соляных куполов, расположенных на побережье Хатангского залива моря Лаптевых, обнаружен данбурит ($\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Его желвачки и конкреции округлой, овальной формы размером 0,5—35 мм (в среднем 2 мм) приурочены преимущественно к тем слоям ангидрита (в разной степени огипсованным), которые обогащены терригенным (в значительной степени пирокластическим) материалом (Черепанов, 1965). Желвачки занимают в среднем 0,5% объема слоя, изредка 3%. Выделения данбурита не зональны, сложены микрокристаллическим агрегатом изометричных ксеноморфных зерен размером 0,003—0,01 мм с незначительной примесью ангидрита, доломита, иногда пирокластического материала. С желвачками боросиликата тесно ассоциируют кварц-магнезитовые (с тальком) конкреции. В блоках доломитов среди пород кепрока обнаружена самородная сера и флюорит (Иванов, Левицкий, 1960).

В. А. Черепанов, описавший борную минерализацию в этом районе, считает, что огибание данбуритовых и кварц-магнезитовых конкреций поверхностями наложения ангидрита, а также тождественность по форме, размеру и ориентировке индивидов ангидрита и доломита, включенных в желвачки, зернам тех же минералов, слагающим вмещающую породу, являются достаточными фактами для однозначного суждения о их диагенетическом происхождении, что вряд ли можно признать справедливым.

Вторым районом являются округа Новая Шотландия и Новый Брауншвейг провинции Мэритайм Канады. В сульфатно-карбонатной толще нижнего карбона мощностью около 500 м, подстилающейся и перекрывающейся красноцветными отложениями, среди массивных ангидритов и гипсов с прослоями известняков, содержащих морскую фауну, распространены желвачки боросиликата — данбурита и говлита [$\text{Ca}_2\text{SiV}_5\text{O}_9(\text{OH})_5$], а также пустоты, каверны, заполненные кальциевыми боратами — джиноритом ($\text{Ca}_2\text{V}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), инионитом ($\text{Ca}_2\text{V}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) и углекислотом ($\text{NaCaV}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Бораты, по-видимому, образовались в процессе гидратации ангидрита, содержащего боросиликаты, и превращения его в гипс. Борсодержащие пласты ангидрита местами сильно раздроблены, и к этим зонам нарушений приурочены маломощные жилки флюорита. Следы вулканической деятельности не отмечаются (Goodman, 1952).

Терригенно-хемогенные отложения

Этот тип осадков древних морских заливов изучался на примере соленосных глин (галопелитов). Их состав и содержание в них редких элементов приведены в табл. 18, 19.

Цезий, таллий, кадмий, германий, селен, теллур в соленосных глинах не обнаружены. В отношении лития, рубидия, бериллия, скандия, циркония, ниобия в пределах одного и того же месторождения проявляется тенденция увеличения их содержания с ростом терригенной составляющей ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) этих пород. Бороносность галопелитов Старобинского района хорошо коррелируется с количеством глинисто-песчанистого материала в их составе, что нельзя сказать о соленосных глинах Прикарпатья. Содержание элемента в последних не контролируется и положением соленосных глин в разрезе, парагенезисом галогенных пород.

Бораты в изучавшихся хемогенно-терригенных отложениях заливных формаций нами не встречены. В то же время известны проявления единичных желвачков люнебургита (3—25 мм) в соленосных глинах Стебника и в глинисто-глауберитовых породах заливной формации плиоцена

Туркмении (месторождение Узун-Су), которые, однако, как и в осадках Кара-Богаз-Гола, имеют, по-видимому, диагенетическо-эпигенетическое происхождение (Вахромеева, Воронова, 1960) и не являются непосредственным продуктом процесса галогенеза.

Интересный случай аутигенной борной минерализации в породах верхнедевонской заливной соленосной формации Днепровско-Донецкой синеклизы, принадлежащих, очевидно, к той же свите, что и галогенная толща Припятского прогиба, был уже давно описан Ц. Н. Питковской (1940). Аутигенный турмалин был обнаружен этим автором в глинисто-карбонатных брекчированных породах гипсовых шляп Роменской и Исачковской солянокупольных структур, а также изредка и в самой соли. Новообразования минерала в виде бесцветных иголок, призматических зерен (до 0,03 мм) нарастают на кластическом турмалине и зачастую значительно превосходят его размеры. В турмалиносодержащих породах, расположенных на контакте с диабазовыми силлами, которые встречаются в галогенных осадках, размер иголок вторичного турмалина на терригенных его зернах увеличивается до 0,4 мм. В аутигенных призмочках наблюдаются включения глинистого материала. Иногда вторичный турмалин нарастает на прекрасно окатанных кластических зернах, что не оставляет сомнения в том, что он образовался после переноса кластического материала. Ц. Н. Питковская (1940) приходит к выводу о диагенетическо-эпигенетическом происхождении аутигенного турмалина при заимствовании бора из терригенного материала соленосных глин.

Количество стронция в галопелитах удовлетворительно коррелируется с содержанием кальция (см. табл. 18, 19). Контроль со стороны терригенной составляющей соленосных глин менее существен. Положение глин в разрезе, парагенезис пород заметно не отражается на количестве стронция в них. Величина $Ca : Sr$ отношения для старобинских галопелитов близка к величине этого коэффициента для ангидритов из того же разреза (~150). В соленосных глинах Калушско-Голынского района кальциево-стронциевое отношение меняется в пределах 71—181, вероятно, в большей мере отражая двойственный характер связи этих элементов в галопелитах: как с их хемогенной, так и с терригенной составляющей, последняя из которых характеризуется более низкой величиной отношения $Ca : Sr$ (16 — для «чистых», бескарбонатных глин и 170 — для «средних» глин; Туркьян, Калп, 1959). Напомним, что для ангидритов из того же разреза $Ca : Sr = 214$.

Интересно отметить, что известняково-мергелистая порода из разреза верхнедевонских соленосных отложений Белоруссии содержит в 2,5 раза меньше стронция (200 г/т), чем чисто хемогенные известняково-доломитистые образования из этих же осадков (500 г/т). Я. Я. Яржемский (Петрова, 1965) упоминает об отдельных проявлениях вторичного целестина и барито-целестина в покровной глинисто-мергелистой свите Старобинского района.

ФОРМАЦИЯ КРАЕВОЙ ЧАСТИ ЭПИКОНТИНЕНТАЛЬНЫХ МОРЕЙ

Наиболее существенные ее черты сводятся к следующему.

1. Представители этой формации весьма немногочисленны и известны для палеозоя и мезозоя; выше юры они не встречаются, то есть формация относится к ископаемым.

2. Галогенные отложения эпиконтинентальных морей возникали только в пределах платформенных участков земной коры, так как огромные по площади синеклизы, занимаемые этими морями, формировались лишь в этих условиях и отсутствовали в геосинклинальных зонах. Таким образом, если для формации морских заливов проявлялась только тенден-

ция к локализации главным образом на платформах, то для краевых формаций это единственное место их образования.

3. Для соленосных отложений эпиконтинентальных морей по сравнению с морскими заливами характерны гораздо большие площади распространения и, соответственно, гораздо меньшая зараженность терригенным материалом. В их составе известны крупные скопления калийных солей, что свидетельствует о значительной полноте развития морского галогенеза, который представлен как сульфатной, так и хлоридно-сульфатной разновидностью.

Соленосные отложения этого типа изучались нами в основном на примере галогенной формации верхней юры Средней Азии, в Гаурдакском районе и в пределах Таджикской депрессии. Превалирует мнение о принадлежности всех выходов солей провинции к одной и той же свите, имеющей региональное распространение (Иванов, Левицкий, 1960). Кроме того, исследовались отдельные образцы солей из краевой формации нижнего кембрия юга Сибирской платформы (усольская свита Иркутского амфитеатра), а также из верхнепермских галогенных осадков Делаварского бассейна США (месторождение Карлсбад) и пермтриасовых соленосных отложений Австрии (месторождение Ишель), принадлежащих к формации того же типа и являющихся производной сульфатной ветви морского галогенеза.

Соленосные осадки верхней юры Таджикистана формировались в пределах обширной синеклизы платформы, переходившей на востоке в предгорный прогиб. Прогибание обширных площадей обеспечило возможность накопления на них галогенных отложений мощностью до 800—900 м, согласно залегающих на подстилающих породах. На западе, в Гаурдакском районе, галогенные осадки, подстилающиеся известняками оксфорда, делятся (фиг. 29) на три основных горизонта: нижний — ангидритовый (~400 м), средний — соляной (300—385 м) и верхний — гипсо-ангидритовый (20—25 м). Нижний ангидритовый горизонт, сложенный массивными мраморовидными ангидритами с отдельными пластами, обогащенными битумами и пирокластическим материалом, включает редкие маломощные прослои известняков, а в верхней части — линзы каменной соли. Соляной горизонт сложен хлоридами натрия, калия и магния — галитом, сильвинном, карналлитом. Сульфатные соли этих элементов полностью отсутствуют. Бишофит не встречен. По сравнению с сильвинном карналлит имеет гораздо меньшее распространение и тесно с ним связан. Это сближает среднеазиатские районы с рассмотренным ранее Старобинским, однако количество терригенной примеси в их солях и прослоев соленосных глин в галогенной толще в общем незначительно.

Калийные минералы присутствуют или в виде вкрапленности в каменной соли или образуют собственные залежи сильвинита и сильвинит-карналлита мощностью до 5 м. Содержание сильвина в них колеблется от 16 до 42%, карналлита от 1 до 30%. В главной своей массе и сильвин, и карналлит сингенетичны соляной толще. В трещинах встречены вторичный карналлит и сильвин, имеющие волокнистую текстуру. Бессульфатность калийных отложений объясняется действием процессов прямой метаморфизации морских вод, о которых говорилось выше. В ряде антиклинальных структур галогенная толща выходит на поверхность.

Соли Таджикской впадины изучались на месторождениях Ходжа-Мумын, Ходжа-Сартис и Нурек. Полный разрез верхнеюрской галогенной формации этой области не установлен. Мощность его подвержена значительным колебаниям — от сотен до десятков метров. Залежи каменной соли тесно ассоциируют с гипсами и гипсо-ангидритовыми породами и включают прослои глин. Залежи калийных солей пока не обнаружены. Известны лишь их минералогические проявления в виде сильвина. Месторождения Ходжа-Мумын и Ходжа-Сартис, сложенные

| Мощн., М | Гориз., толща | Схемат. литолог. разрез | Порода, минерал | Li | Rb | Cs | Sr | B | Sc | Ga | In | Tl | Ge | Zr | Se | Tc |
|-------------|-----------------------------|-------------------------------|--|-------|--------|---------|---------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|---------|---------|
| 20 | Ангидрит гипс | | Ангидрит серый плотный | <5(1) | - | - | 1700(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 50 | Розовый каменная соль | | Розовый галит из камен- ной соли | <1(1) | - | - | <5(2) | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 180 | Соляной Калиеносная | | Карналлит эпигенетич. | <1(2) | 310(3) | <1-2(3) | <5(2) | <1(1) | - | <1(1) | <0,01(1) | <1(1) | <1(1) | <5(1) | - | - |
| 70 | Розовый каменная соль | | Сильвинит розово-бурый первичноседиментацион. | <1(2) | <5(2) | <5(2) | 7(2) | <1(2) | - | - | - | <1(2) | - | - | - | - |
| 85 | Серая каменная соль | | Розовая каменная соль | <1(1) | <1(1) | <1(1) | 20(1) | <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - |
| | Серая каменная соль | | Галит из серой камен- ной соли | <1(1) | - | - | <5(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Ангидрит- выи | | Ангидрит серый плотный | <5(1) | - | - | 700(1) | 78(1) | <1(1) | - | - | - | - | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| 400 | Ангидрит- выи | | Серая каменная соль | <1(1) | <1(1) | - | 50(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | Ангидрит- выи | | Ангидрит темно-серый | <5(1) | - | - | 1630(1) | 48(1) | <1(1) | - | - | - | - | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |

Фиг. 29. Содержание редких элементов (в г/т) в минералах и породах из верхнеюрских соленосных отложений Гаурдак-Тюбе-Гатан-Кугитангского района. Формация краевых частей эпиконтинентальных морей. Литологический разрез по Н. П. Петрову (1949)

мощными толщами галита, представляют собой, по-видимому, солянокупольные структуры. Карбонатные и терригенные породы в этих разрезах не имеют широкого распространения.

Верхнепермские галогенные отложения Делаварского бассейна (штаты Нью-Мексико, Техас) распространены на обширной территории и имеют мощность до 1500 м. Разрез начинается с пачки известняков и доломитов (до 20 м), залегающих на красноцветных осадках (Stewart, 1963). Выше расположена толща ангидритов мощностью 100 м, сменяющаяся каменной солью. Далее наблюдается чередование пачек ангидрита и каменной соли с преобладанием первых. Общая мощность нижней части разреза соленосных отложений достигает 550—600 м.

Средняя часть разреза (формация Саладо, 700 м) представлена главным образом каменной солью с примесью полигалита и, кроме того, отдельными пластами ангидрита. Примерно к центральной части этой зоны приурочены слои и линзы калийных солей — сильвинита, карналлита, полигалита и лангбейнита. Разрез завершается сульфатно-карбонатной свитой (~200 м), сложенной пачками ангидритов и карбонатных пород с отдельными пластами каменной соли в нижней ее части и прослоями терригенных пород — в верхней части. Соленосные осадки, представляющие собой продукт сульфатной ветви морского галогенеза, перекрываются красноцветными отложениями.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СОЛЕНОСНЫХ ОСАДКАХ КРАЕВЫХ ЧАСТЕЙ ДРЕВНИХ ЭПИКОНТИНЕНТАЛЬНЫХ МОРЕЙ

Результаты определения редких элементов в галогенных отложениях этой формации помещены в табл. 20—22 и на фиг. 29.

Литий, бериллий, скандий, таллий, германий, селен, теллур, цирконий, индий, галлий, а также цезий в хемогенных осадках не обнаружены (<0,01—<5 г/т), кроме единичной пробы эпигенетического карналлита из Гаурдакского района, в которой определено 2 г/т Cs. Помимо проб, представленных в указанных ранее таблицах, литий и цезий не встречаются (<5 г/т) и в трех образцах каменной соли из усольской свиты, входящей в состав краевой формации нижнего кембрия Иркутского амфиитеатра. Таким образом, перечисленные элементы практически отсутствуют в эвапоритах вне зависимости от положения их в разрезе, возраста отложений, их геолого-географического положения.

Рубидий найден только в калийно-магниевых солях — карналлите, лангбейните, полигалите. Причем его максимальное содержание

Таблица 20. Содержание редких элементов в минералах и породах из соленосных отложений эпиконтинентальных морей (в г/т)

| Месторождение | Минерал, порода | Li | Rb | Sr | B | Be | Sc | Tl | Ge |
|-------------------|-----------------------|----|----|------|----|----|----|----|----|
| Карлсбад, США | Сильвинит | <5 | — | 130 | — | — | — | — | — |
| То же | Сильвинит вторичный | <5 | — | <10 | — | — | — | — | — |
| » | Галит вторичный | <5 | — | <10 | — | — | — | — | — |
| » | Полигалит | — | 10 | 1990 | 6 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| » | Лангбейнитовая порода | <5 | 30 | — | 21 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| Ишель, Австрия | Полигалит | <5 | — | — | 9 | — | — | — | — |

Таблица 21. Содержание лития и рубидия в каменной соли из верхнеюрских галогенных отложений Таджикской депрессии (в г/т)

| Месторождение | Порода | Li | Rb |
|---------------|----------------------|--------|--------|
| Ходжа-Мумын | Каменная соль, серая | <5 (5) | <5 (2) |
| Ходжа-Сар | То же, розовая | <5 (3) | <5 (1) |
| Нурек | То же, серая | <5 (1) | <5 (1) |

Таблица 22. Содержание стронция и кальция в солях из краевых формаций (в г/т)

| Минерал, порода | Месторождение | Sr | Ca | Ca : Sr |
|------------------------------|---------------|---------|---------|---------|
| Карналлит | Тюбе-гатан | Не обн. | 50 | — |
| Каменная соль серая (порода) | » | 50 | 9 800 | 196 |
| Галит из серой каменной соли | » | Не обн. | 420 | — |
| Ангидрит | » | 700 | 300 000 | 430 |
| » | » | 1630 | 300 000 | 184 |
| Сильвинит седиментационный | Карлсбад | 130 | 12 600 | 97 |
| Сильвин эпигенетический | » | Не обн. | 370 | — |
| Полигалит | » | 1990 | 130 000 | 65 |

обнаружено в эпигенетическом карналлите из трещин в галогенной толще Гаурдакского района (310 г/т), а минимальное (10 г/т) — в полигалите из месторождения Карлсбад (США), табл. 20, фиг. 29.

Стронций. Элемент найден только в кальцийсодержащих солях и породах. Максимальные его количества встречены в полигалите (1990 г/т при Ca : Sr = 65) и ангидрите (700—1700 г/т при Ca : Sr = 430—184); кроме того, он определен в каменных солях и сильвините (7—130 г/т), загрязненных примесью гипса-ангидрита, полигалита, что устанавливается в иммерсионных жидкостях и подтверждается заметным количеством кальция в этих пробах. В чистом галите и сильвине стронций не найден (<5—<10 г/т; табл. 22). Близкое содержание элемента в галитовой породе с примесью полигалита из формации Саладо, а также в галитовых породах из соляных куполов Техаса (P₂?) было обнаружено по пяти пробам Муром (Stewart, 1963), который нашел в них от 48 до 81 г/т Sr.

Содержание стронция в ангидрите из подстилающего и покрывающего горизонтов разреза галогенных отложений Гаурдак-Тюбегатанского района почти одинаково (1630—1700 г/т). В то же время в прослое ангидрита из толщи каменной соли, слагающей среднюю часть разреза, количество элемента достигает всего 700 г/т (см. фиг. 29). Примерно такое же содержание стронция (710—740 г/т) в двух пробах ангидрита из зоны каменной соли формации Саладо было обнаружено Муром (Stewart, 1963).

В самой нижней пачке подстилающего ангидритового горизонта этого района, в зоне его перехода к нормально морским известнякам оксфорда, известны проявления стронциевой минерализации. Они представлены эпигенетическим целестином и приурочены к толще, сложенной чередующимися слоями известняков и гипсо-ангидритов. Целестин, име-

ющий лишь минералогическое значение, встречается в виде отдельных кристаллов, друз совместно с самородной серой в пустотах, кавернах, порах, трещинах этих пород. Сероносная пачка со вторичным целестином прослеживается на значительной площади, измеряемой десятками квадратных километров.

Исследовавшийся нами полигалит невыясненного генезиса из формации Саладо (Нью-Мексико) по содержанию стронция (1900 г/т) весьма близок эпигенетическим полигалитам Прикарпатья (2250 г/т). В то же время единственный известный в литературе анализ полигалита (с включениями каменной соли) из этой же формации, имеющей, судя по описанию (Stewart, 1963), седиментационно-диагенетический характер, показывает 4000 г/т Sr. Примерно такое содержание было найдено и нами в средней пробе минерала подобного происхождения из Калушско-Голынского района (4075 г/т).

Минералы стронция в изучавшихся нами пробах не встречены. Вместе с тем в породах, являющихся переходными к отложениям собственно галогенных формаций краевого типа, известны многочисленные проявления стронциевой минерализации, с одним из которых мы уже познакомились, а ряд других рассматривается ниже.

1. В доломитах, доломитовых мергелях и дедоломитовых известняках, вмещающих гипсо-ангидритовые породы верхнедевонской галогенной краевой формации Московской синеклизы, широко распространен целестин (Севастьянов, 1968). Легкорастворимых солей в формации нет. Мощность гипсо-ангидритовых слоев достигает 20 м; они распространены на значительной площади, измеряемой тысячами квадратных километров. Гипсы имеют вторичный характер и образовались за счет гидратации ангидрита в поверхностных условиях. Сингенетический целестин встречен в виде идиоморфных кристаллов удлиненно-призматического габитуса размером 0,02—0,1 мм, беспорядочно рассеянных в массе породы. Многие кристаллы имеют корродированную поверхность и несут следы растворения в виде скруглений на ребрах. В дедоломитовых известняках зерна целестина часто бывают включены в эпигенетический кальцит. В кавернозных и трещиноватых породах количество целестина заметно уменьшается. Такие же проявления целестина были обнаружены В. Н. Крестовниковым и К. Ф. Терентьевой (1933) в гипсосодержащих доломитах и гипсах, содержащих доломит, из этой же толщи. В кавернах и трещинах карбонатных пород обнаружен в виде друз, отдельных кристаллов размером от 2 мм до 7 см (совместно с кристаллами кальцита и пирита) и явно эпигенетический целестин, формирование которого Ю. А. Севастьянов связывает с перераспределением стронция первичного целестина. Только как вторичное образование встречается стронцианит. Он заполняет центральную часть мелких жезд, поры, образует прожилки по трещинам в доломите.

2. Широкое распространение сингенетичного целестина в виде микрозерен, рассеянных в доломитах, доломитизированных известняках, мергелисто-доломитовых породах, покрывающих верхи галогенной нижнекембрийской краевой формации Сибири, установлено Я. Я. Яржемским (1948). Карбонатная толща с целестином налегает на комплекс доломит-ангидритовых пород, относящихся к верхней части галогенной формации (по-видимому, верхнеангарской свиты). В этом комплексе минерал не обнаружен.

3. Многочисленные проявления сингенетическо-диагенетического и эпигенетического целестина известны в известняках и доломитах карбонатной пачки, разделяющей галогенные краевые формации рёта и среднего триаса Западной Европы. Целестин встречается в виде отдельных микрозерен, кристаллов, конкреций, псевдоморфоз по фауне, друз, маломощных прослоечков в ассоциации с гипсом, флюоритом, баритом (Бурков, Подпорина, 1962).

Бор. В хлоридных солях этот элемент не обнаружен ($<1—<9$ г/т). Среди сульфатов он определен в ангидрите (48—78 г/т) и лангбейните (21 г/т); в полигалите бор не найден ($<6—<9$ г/т), см. табл. 20 и фиг. 29. Закономерностей распределения бора по исследованным пробам подметить не удастся. Минералы бора в изучавшихся нами пробах отсутствовали. Однако в соленосных породах из краевых формаций известен целый ряд находок. Эти проявления борной минерализации могут быть разделены на связанные с гипс-доломит-ангидритовыми толщами галогенных отложений и на встречающиеся в легкорастворимых солях, обогащенных примесью большого количества глинистого материала. Их описание приводится ниже.

Боропроявления первого типа. 1. В пачке битуминозного ангидрита и карбонатно-ангидритовой породы, обогащенной пирокластическим материалом, из нижнего ангидритового горизонта Гаурдакского района, а также в прослое ангидрита среди каменной соли из того же горизонта встречаются округлые желвакообразные выделения порошкообразной массы белого цвета размером от сотых долей миллиметра до нескольких сантиметров. Эти выделения без видимой закономерности рассеяны в породе. С ними ассоциируются довольно широко распространенные кремниевые конкреции (0,5—10,0 см). Исследования, проведенные С. С. Коробовым и др. (1965), показали, что желвакообразные выделения имеют мономинеральный характер. Они сложены микрокристаллическим данбурином ($\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), не содержат реликтов вмещающих пород и обволакиваются мелкими зёрнами ангидрита. Авторы считают, что последние факты свидетельствуют о сингенетичном образовании данбурита.

Другие исследователи описываемого района (Ишниязов, 1960; Ишниязов, Парпиев, 1963) отмечают полиминеральность проявлений бора. В виде примеси к данбуриту в желваках ими найдены котоит $[\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2]$ и сульфоборит $[\text{Mg}_6\text{B}_4\text{O}_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, а также карбонаты, вулканическое стекло, гипс, ангидрит, иногда целестин. Эти авторы предполагают диагенетическое происхождение обнаруженных минералов бора в результате собирательной перекристаллизации (в среде, богатой кремнеземом) за счет предполагаемых рассеянных первичоседиментационных боратов, состав которых они не указывают. И те и другие исследователи склонны считать, что для образования минералов бора в солеродный бассейн должны были поступать с континента дополнительно значительные количества бора. Этот бор они связывают с вулканической деятельностью, субсинхронной галогенезу, проявления которой, в частности, подтверждает значительное содержание пирокластического материала в бороносных ангидритах.

В поверхностной зоне в результате процесса гидратации бороносный ангидрит замещен гипсом. Гипс частично замещает и желваки данбурита. Кроме того, по данбуриту на отдельных участках развивается вторичный улексит ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$); он обнаружен также по трещинкам в гипсе. Аналогичное происхождение имеет, по-видимому, и пробертит ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), встречающийся в виде желваков, тождественных по форме и размеру данбуриновым, в тех же породах, что и улексит (Коробов и др., 1965). По Д. Ишниязову и Н. А. Парпиеву (1963), данбурит во вторичных гипсах не унаследован от бороносного ангидрита, а имеет эпигенетический характер и сформировался при участии борсодержащих подземных вод.

2. Весьма сходные проявления борной минерализации известны и в низах верхнеангарской подсвиты нижнекембрийской краевой галогенной формации Восточной Сибири, вскрытой глубокими скважинами в пределах междуречья Ангары и Лены. В пачке мощностью 37—60 м, сложенной доломитами, доломитизированными известняками, доломит-ангидритовыми породами с отдельными слоями каменной соли и подстилающей толщью собственно галитовых пород, обнаружены белые жел-

вачки микрокристаллического данбурита размером от 1 до 10 мм. Они приурочены к слою темно-серой доломит-ангидритовой породы, по-видимому, обогащенной терригенным материалом. В желвачках данбурита в виде кристалликов, имеющих в сечении 0,1—0,15 мм, найден целестин (Кулигина и др., 1966). Для всей пачки, вмещающей борную минерализацию, характерна брекчиевидная текстура и повышенная кремниенность.

Кроме данбурита в этой же пачке, а также по всему разрезу ангарской свиты и иногда в нижележащей бельской свите, среди доломитовых, доломито-ангидритовых, глинисто-доломитовых пород, реже в каменной соли верхнеангарской подсвиты, встречены желваки (до 30 см), тонкие корочки, радиально-лучистые образования (до 5 см) белого, кремового, коричневого цвета, сложенные микрочерными стронциохильгардитом — $(Ca, Sr)_2[B_5O_8(OH)_2Cl]$. Взаимоотношения данбурита и стронциохильгардита неясны. Слой доломит-ангидритовой породы, содержащей желваки данбурита с целестином, имеет широкое региональное распространение, а масштабы проявления стронциохильгардита, хотя он и встречен по многим скважинам и в основном приурочен к верхнеангарской подсвите, еще не выяснены. Авторы, проводившие исследования борной минерализации этого района (Кулигина и др., 1966), считают ее генезис сингенетичным вмещающей толще, сам факт проявления минерализации стал возможным благодаря поступлению в солеродный бассейн с континента большого количества бора. Следует отметить, что диагностика и данбурита и стронцийхильгардита была выполнена упомянутыми авторами только на основе оптических исследований, без рентгеноструктурного и полного химического анализа.

3. Иной характер имеет борная минерализация в пермских гипсах Оклахомы (Нап а. оth., 1961). Гипсы являются вторичным образованием и развиваются по ангидритам, которые в виде двух пачек мощностью от 20 до 80 м залегают среди красноцветных отложений. Пачки характеризуются ритмическим строением и на 75% сложены слоями ангидрита. Остальная часть их разреза занята доломитами и глинисто-мергелистыми образованиями. Залегание пород близко к горизонтальному, тектонические нарушения отсутствуют. Следов интрузивной, вулканической или гидротермальной деятельности не отмечено. Сульфатные толщи, распространенные на значительной площади, следует, по-видимому, отнести к галогенным осадкам краевой части эпиконтинентального моря (Нап а. оth., 1961).

Борная минерализация представлена натрокальциевыми и кальциевыми боратами, главным образом пробертитом ($NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$), а также улекситом ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$) и пандермитом ($Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$), которые в виде белых желваков, включений, конкреций, сложенных микрочернистой массой и имеющих размер 0,1—12 см (в среднем 4 мм), приурочены к границе раздела гипсов и ангидритов. В самих ангидритах минералы бора отсутствуют. Их нет и в тех гипсах, которые расположены вдали от ангидритов. Содержание пробертита в наиболее богатых участках не превышает 0,2—0,3% (0,05% В). В ассоциации с боратами в гипсах находятся прожилки, жеоды эпигенетического тенардита, а также отдельные микрокристаллы (0,02—0,05 мм), их агрегаты, розетки целестина, содержание которого достигает 0,1—0,2%. В ангидритах оба этих минерала не обнаружены. Предполагается, что целестин является продуктом процесса замещения в поверхностных условиях ангидрита, содержащего стронций в изоморфной форме, гипсом.

Количество бора в пермских ангидритах Оклахомы меняется в пределах 21—231 г/т и в среднем (по 54 пробам) равно 77 г/т. Терригенная примесь практически отсутствует (до 0,16% зерен кварца и до 0,08% гидрослюда — иллита). Из аутигенных минералов встречен лишь доломит (0,56%). Гипсы, вмещающие борную минерализацию, сами по себе

значительно беднее бором, чем ангидриты. При отсутствии в них примесей боратов они содержат от 9 до 25 г/т элемента при среднем значении (по 86 пробам) 14 г/т. Хэм и др. (Ham a. oth., 1961) считают, что бораты Оклахомы имеют эпигенетическое происхождение и сформировались в течение современного цикла эрозии при гидратации борсодержащих ангидритов в близповерхностных условиях.

Боропроявления второго типа. 1. В краевых галогенных формациях известен и еще один вид борной минерализации, установленный в калийных горизонтах формации Саладо на месторождении Карлсбад (Нью-Мексико, США). Он представлен боратофосфатом — люнебургитом, который в виде мелких желвачков белого цвета, сложенных тонкозернистым материалом, обнаружен в керне нескольких скважин среди глинистой галитовой породы, находящейся в ассоциации с сильвинитом и полигалитом, и в соленосной глине (Schaller, Henderson, 1932). Интересно, что и в этом случае, как и в заливных формациях, минерал явно тяготеет к терригенному материалу, который, по-видимому, был источником фосфора.

2. В литературе описаны находки в соленосных глинах и в глинистой галитовой породе (из соляных куполов), относящихся к верхнеюрской краевой формации Таджикской депрессии, кристаллографически хорошо образованных иголок бесцветного турмалина размером $0,01 \times 0,1$ мм, которому приписывается аутигенное происхождение. Однако каких-либо веских доказательств этого не приводится (Попов, 1964). Принципиальная возможность диагенетическо-эпигенетического формирования минерала в морских соленосных илах, по-видимому, вполне допустима (Гольдшмидт, 1938), а с одним из подобных случаев мы уже познакомились при описании заливных формаций. Образованию турмалина должно не в малой степени способствовать значительное содержание бора в илах (Хардер, 1965) и подвижность кремнезема в донных осадках солеродных бассейнов. Но в каждом конкретном случае необходимы соответствующие подтверждения аутигенности минерала. В то же время аутигенный турмалин соленосных толщ, очевидно, нельзя считать прямым продуктом эвапоритового процесса в результате выпадения его из рассолов. Находки этого минерала в зернах галита легко объясняются явлениями захвата постороннего материала при перекристаллизации каменной соли (особенно в условиях солянокупольной тектоники) и наличии здесь же соленосных глин, содержащих турмалин.

ФОРМАЦИЯ ВНУТРИКОНТИНЕНТАЛЬНЫХ СОЛЕРОДНЫХ МОРЕЙ

Наиболее интересные для нас особенности этой формации заключаются в следующем.

1. По сравнению с краевой формацией ее распространенность еще более ограничена. Внутриконтинентальные солеродные моря известны только для перми и число представителей этой формации весьма невелико. К ним относятся нижнепермские соленосные отложения восточной части Русской платформы и Предуральяского прогиба, цехштейновые осадки Среднеевропейской впадины и Англии и верхнепермские (казанские) отложения востока Русской платформы.

2. Несмотря на малочисленность представителей этой формации, они поражают грандиозностью размеров (миллионы квадратных километров), мощностью галогенного осадконакопления (более 1 км), его полнотой, доходившей до осаждения эвтонических солей, то есть теми чертами, которые отсутствуют у соленосных формаций, рассмотренных ранее.

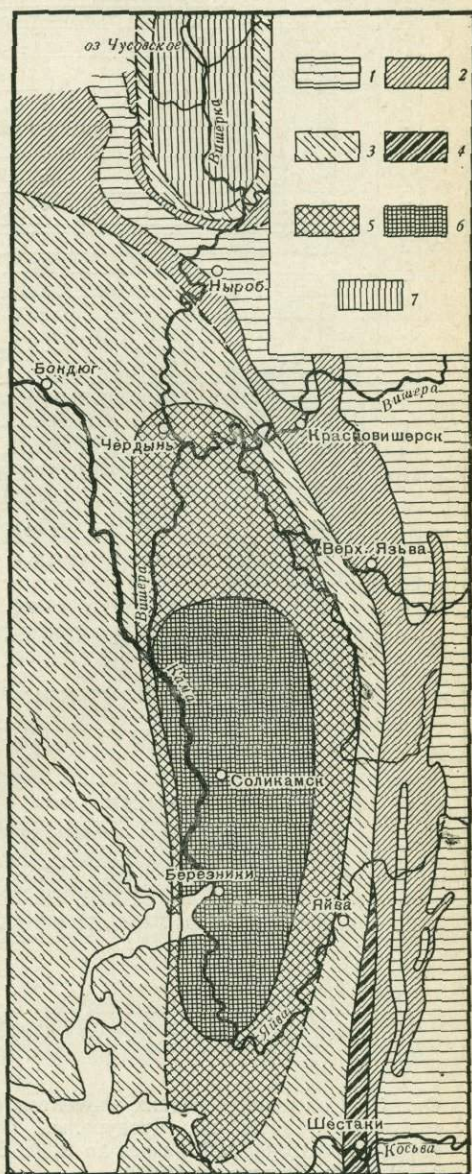
3. Внутриконтинентальные солеродные моря занимали территории со сложным тектоническим строением, в пределы которых входили и предгорные прогибы и целая серия отрицательных платформенных структур.

тур — впадин, синеклиз с разделяющими их сводовыми поднятиями. Причем общая конфигурация бассейнов напоминала огромные рукавообразные заливы, с затрудненным водообменом в месте соединения их с открытым морем. При осолонении этих водоемов в них протекал галогенез, представленный сульфатной и хлоридно-сульфатной разновидностью.

Соленосные осадки этой формации изучались нами на примере нижнепермских (кунгурских) отложений востока Русской платформы и Предуральяского прогиба (Соликамско-Березниковский район и Прикаспийская впадина) и верхнепермских (цехштейновых) отложений Прибалтики. Кроме того были исследованы образцы некоторых солей цехштейна из ГДР, ФРГ и Польши.

Разрезы нижнепермских соленосных отложений Предуралья и Прикаспия существенно отличаются (фиг. 30, 31, 32). Соленосный кунгур Соликамского и Березниковского районов, имеющий мощность ~800 м, подстилается верхнеартинскими доломитовыми мергелями, аргиллитами, доломитизированными и окремнелыми известняками (см. фиг. 30). Нижний горизонт галогенной формации образует глинисто-ангидритовая толща (380 м), сложенная преимущественно глинисто-карбонатными породами с прослоями ангидритов, которая сменяется вверх по разрезу мощными накоплениями солей, вначале так называемой подстилающей каменной солью (300 м), затем калийными солями (100 м), покрывающей каменной солью (20 м) и, наконец, переходной толщей, представленной глинистыми карбонатно-ангидритовыми породами с прослоями галита (11—110 м) (Иватов, Левицкий, 1960).

Подстилающая каменная соль содержит немногочисленные слои сульфатно-карбонатно-глинистых пород общей мощностью около 15 м. Калийный горизонт (см. фиг. 31) начинается с зоны красного сильвинита (средняя мощность 30 м), включающей до 8 пластов сильвинита, разделенных каменной солью и тонкими прослойками соленосных глин. Сильвиниты составляют основной объем толщи. Сильвин окрашен в красные и розоватые тона, которыми



Фиг. 30. Распространение соликамской калиеносной толщи (по А. А. Иванову)

1 — девонские, каменноугольные и нижнеартинские (карбонатные) отложения; 2 — верхнеартинские (терригенно-обломочные) отложения; 3 — глинисто-ангидритовая толща; 4 — фациальные аналоги глинисто-ангидритовой толщи (краевая мергельная и глинисто-песчаниковая фация с гипсом и ангидритом); 5 — подстилающая каменная соль; 6 — толща калийных солей; 7 — соленосная толща бассейна р. Вишерки. Из работы Н. М. Страхова (1962)

| Масштаб | Схема литолог. разреза | Порода, минерал | Содержание редких элементов (в г/т) | | | | | |
|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|---------------|-------|---------|---------|-------|
| | | | Li | Rb | Cs | Sr | Be | Cd |
| 1:100000 | Покровная зона кем. соль-дол. | Доломит | <5(1) | <1(1) | <1(1) | 465(1) | <0,1(1) | - |
| | | Доломитистый мергель | 7(1) | 10(1) | <1(1) | 1100(2) | <1(1) | - |
| 1:100000 | Зона пёстрого сильвинита-карналлита | Карналлит красно-бурый | <1(1) | 50(1) | <1(1) | <5(1) | - | - |
| | | " " | <1(1) | 70(1) | <1(1) | <5(1) | - | - |
| | | " " | - | 50(1) | <1(1) | - | - | - |
| | | " " | <1(1) | 50(1) | <1(1) | 5(1) | - | - |
| | | " " | <1(3) | 90(3) | <1(1) | <5(1) | - | - |
| | | Галит седиментационный | - | <1(1) | <1(1) | <5(1) | - | - |
| | | Соленосная глина | 45(1) | 90(1) | <5(1) | 150(1) | <1(1) | - |
| | | Сильвин эпигенетический | <1(1) | 60(1) | <5(1) | <5(1) | - | - |
| | | Карналлит красно-бурый | <1(2) | 100(6) | <1(2) | <5(2) | - | - |
| | | " " | - | 115(3) | <1(1) | <5(1) | - | - |
| | | " " | <1(2) | 110(3) | <1(1) | 6(2) | - | - |
| | | " " | <1(2) | 120(3) | <1(2) | - | - | - |
| | | " " | - | 123(5) | <1(1) | <5(1) | - | - |
| | | " " | <1(2) | 160(4) | <1(2) | 10(1) | - | - |
| | | 1:100000 | Зона красного сильвинита | каменная соль | <1(1) | 150(1) | <1(1) | <5(1) |
| Соленосная глина | <1(1) | | | <1(1) | - | 20(1) | - | - |
| Карналлит красно-бурый | 40(1) | | | 85(1) | <5(1) | 350(1) | - | - |
| Сильвин пестрый | <1(1) | | | 20(1) | <5(1) | 8(1) | - | - |
| Сильвин эпигенетический | <1(1) | | | 10(1) | <5(1) | - | - | - |
| Карналлит эпигенетический | <1(5) | | | 332(10) | <1(1) | <5(1) | <1(1) | - |
| Сильвин молочно-белый | <1(1) | | | <5(1) | <5(1) | <5(1) | - | - |
| " красный | - | | | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | - |
| Сильвинит красный | <1(1) | | | 10(1) | <5(1) | - | - | - |
| Галит седиментационный | <1(1) | | | <1(1) | <1(1) | <5(1) | - | - |
| 1:100000 | Зона нижней каменной соли | Сильвин красный | - | <5(1) | <5(1) | <5(1) | - | - |
| | | Каменная соль | <1(1) | - | - | 25(1) | - | - |
| | | Соленосная глина | 60(1) | 130(1) | <5(1) | 690(1) | <1(1) | - |
| | | Сильвинит красный | <1(1) | <5(1) | <5(1) | 10(1) | - | - |
| | | Сильвин розовый | <1(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | - | - |
| | | Галит седиментационный | - | <1(1) | - | <5(1) | - | - |
| | | Сильвин красный | <1(1) | 10(1) | <5(1) | - | - | - |
| | | Каменная соль | <1(1) | <1(1) | - | 10(1) | - | - |
| | | Галит эпигенетический | <1(1) | <1(1) | - | <5(1) | - | - |
| | | Гипс-селенит эпигенет. | <5(1) | <1(1) | <1(1) | 170(1) | - | - |
| Соленосная глина | 70(1) | 100(1) | <5(1) | 240(1) | <1(1) | - | | |
| Доломитистый мергель | 5(1) | 7(1) | <1(1) | 400(2) | <1(1) | - | | |
| Ангидрит желваковый | <5(1) | <1(1) | <1(1) | 1600(1) | - | - | | |
| Пирит из соленос. глин | <5(1) | <5(1) | - | - | 1(1) | <5(1) | | |
| 1:100000 | Доломитистый мергель | Доломитистый мергель | 10(1) | 15(1) | <1(1) | 3190(4) | <1(1) | - |
| | | Ангидрит пластовый | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 1550(2) | - | - |

| B | Sc | Ga | In | Tl | TlR | Ge | Zr | Nb | Ta | Se | Te |
|--------|-------|-------|----------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|
| 11(2) | <1(1) | <1(1) | - | - | <50(1) | <1(1) | - | <5(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| 37(2) | 6(1) | 16(1) | - | <1(1) | <100(1) | <1(1) | 30(1) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | <5(1) | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| 140(1) | 9(1) | 12(1) | 0,05(1) | <1(1) | <100(1) | <3(1) | 45(1) | 7(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | <1(1) | - | - | <1(1) | <10(1) | - | - | <1(1) | <1(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | - | - | - | <1(1) | <10(1) | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | - | <1(1) | - | <1(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | <5(1) | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| 175(2) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | - | - | <0,01(1) | <1(1) | - | - | <5(1) | <1(1) | <1(1) | - | - |
| <1(1) | <1(1) | - | - | <1(1) | <10(1) | - | <5(1) | <1(1) | <1(1) | - | - |
| <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| <1(1) | - | <1(1) | - | <1(1) | <10(1) | <1(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| <1(1) | - | - | <0,01(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | <10(1) | - | - | <1(1) | - | - | - |
| <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - |
| <1(1) | - | - | - | <1(1) | <10(1) | - | - | - | - | - | - |
| 120(1) | 13(1) | 20(1) | 0,1(1) | <1(1) | <100(1) | <3(1) | 22(1) | 7(1) | <5(1) | 5(1) | <1(1) |
| <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| <1(1) | - | - | - | - | <10(1) | - | - | <1(1) | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | - | - | - | - | - | - | - | <1(1) | <1(1) | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| 3,6(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| 160(1) | 9(1) | 15(1) | 0,02(1) | <1(1) | 100(1) | <1(1) | 52(1) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| 30(2) | 4(1) | 10(1) | - | <1(1) | <100(1) | <1(1) | 20(1) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| 3(1) | <1(1) | <1(1) | 0,24(1) | <1(1) | - | <1(1) | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| 145(4) | 10(1) | 20(1) | - | <1(1) | <100(1) | <1(1) | 40(1) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| 5,4(2) | <1(1) | <1(1) | - | - | <10(1) | <1(1) | - | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |

Фиг. 31. Содержание редких элементов (в г/т) в породах и минералах нижнепермских соленосных отложений Предуралья. Формация внутриконтинентальных солеродных морей. Литологический разрез по В. А. Вахромеевой, О. П. Горкун (1960) и А. А. Иванову, Ю. Ф. Левичкому (1960).

| Пещка | Мощн., м | Схематич. литологич. разрез | Порода, минерал | Li | Rb | Cs | Sr | Be | B |
|-------------------------|----------|-----------------------------|--------------------------------|--------|----------|--------|--------------------|----------|----------|
| Гипсовая шляпа | 40-50 | | Гипс серны | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 700(2) | - | 4(1) |
| | | | Инозит | <5(8) | <5(8) | <5(8) | 310(85-1785)(8) | <1(1) | - |
| | | | Колеманит | <5(2) | <5(2) | <5(2) | 1100(1) | <0,5(1) | - |
| | | | Известняк | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 1065(1) | - | 124(1) |
| | | | Улексит | <5(13) | <5(14) | <5(13) | 370(170-190)(4) | <0,5(1) | - |
| | | | Гидроборацит | <5(5) | <5(5) | <5(5) | 2400(530-10600)(5) | <0,5(1) | - |
| | | | Панлермит | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 50(1) | <0,5(1) | - |
| Сутья | 20-80 | | Амарит | <5(7) | <5(7) | <5(7) | 1650(85-12400)(7) | <0,1(1) | - |
| | | | Калиборит | <5(1) | <5-2(2) | <5(1) | <85-170(2) | <0,5(1) | - |
| Соляная | 200-300 | | Гипс белый | <5(1) | <5(1) | - | 900(1) | - | <1(1) |
| | | | Ангилрит серый | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 1100(1) | - | <3(1) |
| Верхняя галитовая | 50-75 | | Каменная соль | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 45(1) | <0,1(1) | <1(1) |
| | | | Соленосная глина | 20(1) | 40(1) | <5(1) | 3000(1) | <0,5(1) | - |
| | | | Сильвин из сильвин полигалитов | <5(1) | 10?(1) | <5(1) | <5(1) | - | <1(1) |
| | | | Калиборит, кристаллы | <5(2) | <5-6(2) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | - |
| | | | Каменная соль | <5(1) | - | - | 20(1) | - | - |
| | | | Канинит крупно-кристал. | <5(1) | <5(1) | - | - | - | <3(1) |
| | | | Галит из толщ каменной соли | - | <5(1) | - | <5(1) | - | <1(1) |
| Цушактеуская | 50-200 | | Соленосная глина | 25(1) | 40(1) | <5(1) | 550(1) | - | ~3000(1) |
| | | | Преображенскит эпиген. | <5(5) | <5(4) | <5(1) | 50(1) | <0,1(1) | - |
| | | | Карналлит седиментац. | <5(6) | 100(6) | <1(6) | <5(1) | <0,04(1) | <1(1) |
| | | | Кизерит | <5(2) | <5(2) | - | <10(1) | - | 465(1) |
| | | | Каменная соль | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 50(1) | - | <1(1) |
| | | | Галит из сильвинитов | - | <5(1) | - | <5(1) | - | <1(1) |
| | | | Карналлит седиментац. | <5(5) | 50(5) | <1(5) | - | - | 15(1) |
| Нижняя галитовая | 150-250 | | Гидроборацит из сильв. | <5(1) | - | <5(1) | 400(1) | <0,5(1) | - |
| | | | Бишофит | <5(2) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | - | <10(1) |
| | | | Сильвинит | <5(1) | 10?(1) | <5(1) | 20(1) | - | - |
| | | | Галит из сильв-полигал. | - | <5(1) | - | <5(1) | - | <1(1) |
| | | | Галит из гал-гергеитов | <5(1) | <5(1) | <5(1) | - | - | - |
| | | | Доломитистый мергель | 7(1) | 20(1) | <5(1) | 1660(1) | - | 98(1) |
| | | | Ангидрит серны | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 1550(1) | - | 36(1) |
| Галитовая | 150-200 | | Сильвин из сильвинитов | <5(2) | <5(2) | - | <10(1) | - | <1(1) |
| | | | Галит из сильвинитов | <5(1) | - | - | <5(1) | - | <1(1) |
| | | | Каменная соль | - | <5(1) | - | 20(1) | - | <1(1) |
| | | | Гергеит, кристаллы | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 1500(1) | <1(1) | <10(1) |
| | | | Преображенскит седиментац. | <5(1) | <5(2) | <5(1) | <10(1) | - | - |
| | | | Карналлит сингенетич. | <5(2) | 80(2) | <1(2) | <5(1) | - | <1(1) |
| | | | Сильвин из сильв-полигал. | - | 10?(1) | <5(1) | - | - | - |
| Сильвинит-полигалитовая | 150-200 | | Канинит крупно-кристал. | <5(1) | 75(2) | <5(1) | <5(1) | - | 3(1) |
| | | | Кизерит с боратами | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 70(1) | - | >300(1) |
| | | | Спсомит по кизериту | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <10(1) | <1(1) | 98(1) |
| | | | Галит из сильвинитов | - | <5(1) | - | - | - | - |
| | | | Сильвин из сильв-кизер. | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <10(2) | <0,04(1) | <1(1) |
| | | | Каменная соль | <5(1) | - | - | 70(1) | - | <1(1) |
| | | | Полигалит розово-бурый | <5(1) | <5-10(2) | <5(1) | 1500(1) | - | 6(1) |
| Галопели-годовая | 100-150 | | Глин буро-красные | 30(1) | 70(1) | <5(1) | 290(1) | <1(1) | 620(1) |
| | | | Глин серо-зеленые | 30(1) | 60(1) | <5(1) | 700(1) | <1(1) | 400(1) |
| | | | Гидроборацит из глин | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 60(1) | <0,5(1) | - |
| | | | Галит из карналлитов | <5(1) | - | - | <10(1) | - | <1(1) |
| Галит-карналлит | 700-1000 | | Карналлит седиментац. | <5(2) | 95(2) | <1(2) | <5(1) | - | <1(1) |
| | | | Галит из сильв-карнал. | - | <5(1) | <5(1) | - | - | - |
| | | | Каменная соль | <5(2) | <5(2) | - | 50(1) | - | <1(1) |

| Cd | Sc | Ga | In | Tl | TR | Ge | Zr | Nb | Ta | Se | Te |
|-------|--------|---------|----------|--------|---------|-------|--------|-------|-------|---------|---------|
| - | - | - | - | - | <10(1) | - | - | <5(1) | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | <1(1) | <0,5(1) | <0,1(1) | <1(1) | <10(1) | <1(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | <1(1) | <0,5(1) | <0,01(1) | <1(1) | <10(1) | <1(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | - | - | - | - | <10(1) | - | <5(1) | <5(1) | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | <1(1) | <0,5(1) | <0,01(1) | <1(1) | <10(1) | <1(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| - | <10(1) | - | <0,01(1) | - | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | <1(1) | <0,5(1) | <0,01(1) | <1(1) | <10(1) | <1(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | <1(1) | <0,5(1) | <0,03(1) | <1(1) | <10(1) | <1(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| - | <1(1) | <0,5(1) | <5(1) | <1(1) | - | <1(1) | <30(1) | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | <10(1) | <1(1) | - | <5(1) | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | - | - | - | - | <10(1) | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | - | <1(1) | <1(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| <5(1) | 5(1) | 8(1) | - | <1(1) | <100(1) | <1(1) | 20(1) | ~1(1) | <1(1) | 4(1) | <1(1) |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | <1(1) | <0,5(1) | - | <1(2) | - | <1(1) | - | - | - | - | - |
| - | - | <3(1) | - | - | - | - | - | - | - | <1(1) | <1(1) |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - |
| <5(1) | 7(1) | 6(1) | - | <1(1) | <100(1) | <1(1) | 15(1) | - | - | - | - |
| - | <1(1) | <0,5(1) | <0,01(1) | <1(1) | <10(1) | <1(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | - | - | <0,01(1) | <1(1) | <10(1) | - | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | <3(1) | <1(1) | <1(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | - |
| - | - | <1(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | <1(1) | <0,5(1) | - | <1(1) | - | - | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | <1(1) | - | - | <1(1) | <10(1) | - | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | - | <1(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | - | <100(1) | <1(1) | - | <5(1) | - | <1(1) | <1(1) |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <1(1) |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | <1(1) | - | - | <1(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | - |
| - | <1(1) | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | <1(1) | <0,01(1) | <1(1) | <10(1) | <1(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | <1(1) | - | <0,01(1) | <1(1) | <10(1) | <1(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| - | <1(1) | - | - | 1(1) | <10(1) | <1(1) | <5(1) | <5(1) | <5(1) | - | - |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| <5(1) | 5(1) | 8(1) | - | <1(1) | <100(1) | <1(1) | 40(1) | 7(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| <5(1) | 3(1) | 10(1) | - | <1(1) | <100(1) | <3(1) | 40(1) | 7(1) | <5(1) | <1(1) | <1(1) |
| - | <1(1) | <0,5(1) | <5(1) | <10(1) | <10(1) | <1(1) | <30(1) | - | - | <1(1) | <1(1) |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - |
| - | - | <1(1) | <1(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | <1(1) | <1(1) |
| - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

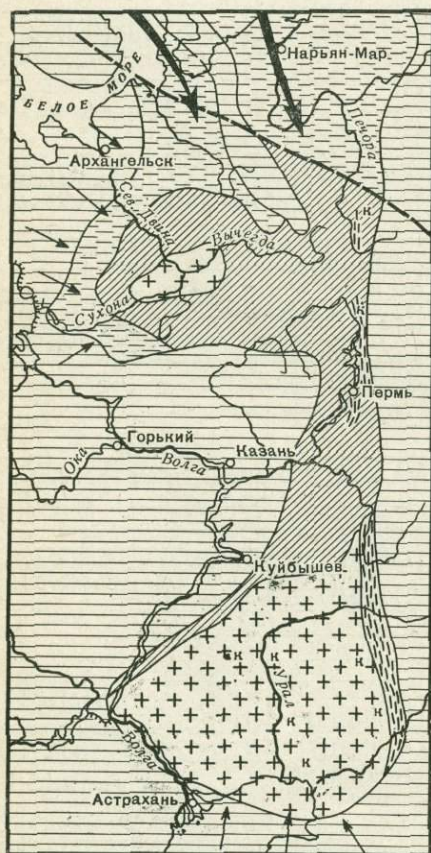
Фиг. 32. Содержание редких элементов (в г/т) в минералах и породах нижнепермских соленосных отложений одного из соляных куполов Прикаспия. Формация внутриконтинентальных солеродных морей. Литологический разрез, по материалам С. С. Коробова, с нашими добавлениями

обуславливается общая окраска породы — сильвинита. Наблюдаются фациальные переходы сильвинита в каменную соль. Выше расположен пласт А полосчатых сильвинитов, представляющий чередование прослоев сильвинита, окрашенных в красновато-синеватые цвета, с серой каменной солью. Средняя мощность около 3 м. Над пластом А залегают пестрые сильвиниты пласта Б, сложенные крупными кристаллами молочно-белого сильвина и выделениями галита серого, белого и голубого цвета. На отдельных участках пласта наблюдаются переходы по простиранию между пестрыми сильвинитами и красно-бурыми карналлитами брекчиевидной текстуры. Средняя мощность ~2 м. В этом пласте встречаются также многочисленные гнезда и линзы явно эпигенетических карналлитов белого, желтого, зеленого, синего, розового и других цветов.

Горизонт калийных солей заканчивается зоной карналлита — мощными пластами В, Г и небольшими маломощными прослоями В₁, Д, Е, Ж и т. д., разделенными между собой пачками галитовых пород. В пласте В, в свою очередь, насчитывается шесть слоев карналлита, разделенных тонкими прослоями каменной соли и соленосных глин. Наблюдаются переходы карналлитов пласта В в пестрые сильвиниты. Все первичноседиментационные карналлиты зоны окрашены в различные тона красно-бурого цвета и имеют пятнистую, брекчиевидную текстуру.

Толща калийных солей Соликамского и Березниковского районов примерно на 65% сложена калийно-магниевыми породами, которые разделены

прослоями галита. По существующим представлениям все слои галогенных отложений имеют первичноседиментационное происхождение, что и подтверждается их структурно-текстурными признаками. ДискуSSIONИруется лишь генезис пестрых сильвинитов, происхождение которых некоторые исследователи связывают с диагенетическим и эпигенетическим процессом разложения и перекристаллизации карналлитов. Для соленосных осадков Предуралья характерно полное отсутствие в них сульфатов калия, магния, натрия и незначительное распространение в толще солей ангидрито-гипсовых пород, что свидетельствует о проявлении здесь хлоридно-сульфатной ветви морского галогенеза. В разрезе калийного горизонта отсутствует также бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), который должен был формироваться



Фиг. 33. Обстановка формирования соляных отложений на востоке Русской платформы в кунгуре, по М. П. Фивегу

1 — суша; 2 — площади с подготовительными бассейнами; 3 — площади садочных (солеродных) бассейнов; 4 — самосадочные бассейны в предгорном прогибе; 5 — площади распространения опресненных бассейнов; 6 — граница распространения аридной зоны; 7 — пути поступления океанической воды; 8 — калийные месторождения; 9 — места отчетливого проявления опресняющего влияния

| ЯРУС | Толща, мощность | Схематич. литологич. разрез | Порода, минерал | Li | Rb | Cs | Sr | Be | B | Ga | In | Tl | TR | Ge | Zr | Nb | Se | Te | | |
|----------------|---|-----------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|---------|---------|-------|-------|---------|--------|-------|--------|-------|-------|---------|---------|---------|---------|
| Р ₁ | Мергелисто-гипсовая 175м | | Гипс белый мелкозерн. - | - | - | - | 800(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | <1(1) | <1(1) | | |
| | | | Соленосные глины | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | |
| | | | Мергель белый | 7(1) | - | <1(1) | 710(1) | - | 46(1) | - | - | - | - | <10(1) | - | - | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | |
| И | Верхняя терригенно-соленосная 200м | | Ангидрит голубой | <5(1) | - | - | 2500(1) | - | 37(1) | - | - | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | | |
| | | | Галит светло-серый из каменной соли | <1(1) | <1(1) | - | <5(1) | - | - | - | - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | |
| С | Верхняя калиеносная (сильвинитовая) 160м | | Сильвин красный | <1(2) | - | - | <5(1) | - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | Галит из кам.соли | <1(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | | Соленосные глины | 40(1) | 50(1) | <1(1) | 500(1) | - | - | - | - | - | - | - | ~3(1) | - | - | - | - | |
| | | | Ангидрит серый | - | - | - | 1270(1) | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| | | | Гидроборатит эпиг. | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 100(1) | - | - | - | - | 0,1(1) | - | - | - | - | - | <5(1) | - | - |
| У | Сульфатно-соленосная 150м | | Галит | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <10(1) | - | - | <3(1) | <1(1) | <1(1) | - | <3(1) | - | - | <1(1) | <1(1) | | |
| | | | Карналлит желтый | <1(3) | 50(3) | <1(3) | <10(1) | - | <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | |
| | | | Сильвин | <1(5) | - | - | <10(1) | - | - | - | - | - | 1(1) | - | - | - | - | - | - | |
| | | | Ангидрит серый | - | - | - | 6580(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| Н | Нижняя калиеносная (полигалитовая) 300м | | Каменная соль | <1(1) | <1(1) | <1(1) | 50(1) | <0,1(1) | <1(1) | <3(1) | <1(1) | <1(1) | - | <3(1) | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | | |
| | | | Полигалит серый | <5(1) | ~5(1) | <5(1) | 3300(1) | <0,5(1) | 10(1) | - | - | <1(1) | <5(1) | <1(1) | <5(1) | - | <0,5(1) | <0,5(1) | | |
| | | | Галит из полигал. | <5(1) | <5(1) | <5(1) | <10(1) | - | - | <3(1) | <1(1) | <1(1) | - | <3(1) | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | | |
| | | | Полигалит | - | ~5(1) | - | 4600(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| К | Нижняя терригенно-соленосная 250м | | Каменная соль из галит-полигалитов | - | <5(1) | - | 100(1) | - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | Полигалит* | <5(1) | <5(1) | - | 2850(1) | <0,5(1) | 10(1) | - | - | - | - | <1(1) | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) | | |
| | | | Ангидрит серый | <5(1) | <5(1) | <5(1) | 1600(1) | - | 21(1) | - | 0,03(1) | - | <5(1) | - | <5(1) | <5(1) | <0,5(1) | <0,5(1) | | |
| | | | Галит из каменной соли | <5(1) | - | - | <5(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | Мергель | 10(1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | | |
| | | | Сильвинит красный | <1(1) | - | - | 15(1) | - | - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | |

Фиг. 34. Содержание редких элементов (в г/т) в минералах и породах нижнепермских соленосных отложений Южного Приуралья. Литологический разрез по материалам Жилянской ГРП с нашими добавлениями

на заключительных стадиях испарения солеродных бассейнов. Вероятно усилившийся приток морских вод и вод с суши вызвал понижение концентрации рассолов водоема и садку покрывающей каменной соли. Эвапориты Предуралья сравнительно чисты, примесь терригенного материала незначительна.

Прикаспийская впадина представляет синеклизу, которая пространственно и, вероятно, генетически связана с Предуральским прогибом (Вахрушев, Рождественский, 1953; фиг. 33). Синеклиза является классической областью интенсивного проявления солянокупольной тектоники. На участках, не затронутых этими структурами, нижнепермские соляные отложения находятся на больших глубинах. Поэтому нормальная мощность галогенной формации, ее истинный стратиграфический разрез, соотношения с подстилающими породами, фациальные переходы еще не установлены с достаточной определенностью.

Разрез формации может быть грубо расчленен на три основных комплекса: нижний — сульфатный (100 м), сложенный в основном ангидритами, средний — сульфатно-соленосный (1500 м) в виде толщи каменной соли с прослоями ангидритов, а в верхней части с пластами калийных солей и верхний — сульфатный, который слагают ангидриты и гипсы (100 м). Общая мощность разреза, по-видимому, достигает первых тысяч метров, особенно в центральных частях Прикаспийской впадины (Страхов, 1962). Наблюдающееся ритмическое чередование годичных прослоев, реликты перистых, зональных структур в солях говорят о первичноседиментационном или седиментационно-диагенетическом происхождении пластов эвапоритов. По трещинам в галогенной толще, в виде гнезд или линз встречаются эти же соли, имеющие и эпигенетическое происхождение. Открытые или прорванные купола, в ядрах которых на поверхность выходят галогенные отложения, захвачены процессами эрозии и выщелачивания. С этими процессами связано формирование гипсовых и соляных шляп, появление новообразованных минералов (см. фиг. 32, 34—36).

Распространенность терригенного материала и карбонатных пород в эвапоритах Прикаспия незначительна.

Солевой состав кунгурской галогенной формации Прикаспийской синеклизы довольно разнообразен (фиг. 32—34). Наряду с хлоридами (галлитом, сильвинитом, карналлитом) распространены сульфаты калия, магния, кальция (ангидрит, полигалит, кизерит, каинит), встречаются гергит, тенардит (Na_2SO_4), глауберит, бишофит, бораты и боросиликаты, что отличает соленосные отложения этого района от Предуралья. Сильвинит, полигалит, карналлит образуют самостоятельные слои и пласты. Сульфаты калия и магния присутствуют в разрезе калийных горизонтов не на всей площади их распространения.

Верхнепермские соленосные отложения Прибалтики соответствуют самым низам цехштейна Средней Европы (фиг. 37), в котором выделяются снизу вверх по разрезу четыре ритмично построенных цикла: «Верра», «Стасфурт», «Лейне», «Аллер». Каждый цикл начинается с пласта соленосных глин, который сменяется пачкой карбонатных пород, а затем ангидритов. Основную часть разреза циклов занимает толща каменной соли с одним или двумя горизонтами калийных и калийно-магниевого солей (карналлит, сильвинит, кизерит, лангбейнит, каинит, полигалит), образующих и седиментационные и эпигенетические скопления. Завершаются циклы покрывающим пластом ангидрита.

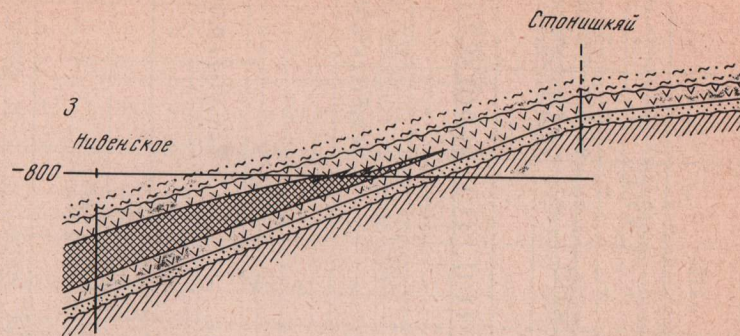
Соленосные осадки Прибалтики соответствуют, в основном, циклу «Верра». Галогенная формация подстилается мергелями, известняками (в верхней части доломитами) новоакмянской свиты (4—70 м), которая параллелизуется с цехштейновым известняком. На некоторых участках карбонатные породы фациально замещаются терригенными осадками. В основании формации расположена толща ангидритов с прослоями до-

| Свита мощн. | Схематич. литологич. разрез | Порода, минерал | Li | Rb | Cs | Sr | B | Sc | Tl | Jn | Ga | Ge | TR | Zr | Nb | Se | Te | |
|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|----------|----------|---|
| Сильвинитная 10-15м | | Гипс | <5 (1) | <5 (1) | <5 (1) | 3130 (3) | <3 (3) | <1 (1) | <1 (1) | - | - | <1 (1) | <10 (1) | - | <1 (1) | <0,5 (1) | <0,5 (1) | |
| Сульфатно-соленосная 50м | | Гипсо-ангидритовая порода | - | - | - | 880 (1) | <3 (1) | - | - | - | - | - | <10 (1) | - | - | <0,5 (1) | <0,5 (1) | |
| | | Карналлитовая порода | <1 (1) | 30 (1) | <1 (1) | 20 (1) | 30 (1) | - | <1 (1) | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | Карналлитовая порода | - | 10 (1) | <1 (1) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | | Галит из карналлитовой породы | <5 (1) | <5 (1) | <5 (1) | <5 (1) | - | - | <1 (1) | <1 (1) | <3 (1) | - | - | <5 (1) | - | - | - | |
| Соленосная 450м | | Ангидрит | <5 (1) | - | - | 1430 (1) | <3 (1) | - | - | - | - | - | <10 (1) | - | - | <0,5 (1) | <0,5 (1) | |
| | | Сильвин седиментац. | <1 (3) | <5 (3) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| | | Галит из сильвинита | <1 (1) | - | - | <5 (1) | - | - | <1 (1) | <1 (3) | <3 (1) | <3 (1) | - | - | - | <0,5 (1) | <0,5 (1) | |

Фиг. 36. Содержание редких элементов (в г/т) в породах и минералах нижнепермских галогенных отложений юго-востока Прикаспийской синеклизы (Соляные купола Барлыбай, Байзак, Тамды-Куль, Кутубай и др.). Формация внутриконтинентальных солеродных морей. Литологический разрез по материалам Уильской ГРП с нашими добавлениями

Фиг. 37. Содержание редких элементов (в г/т) в породах и минералах верхнепермских соленосных отложений Прибалтики. Формация внутриконтинентальных солеродных морей. Литолого-стратиграфическая колонка по П. И. Сувейздису с нашими добавлениями

| Статус | Цехштейн. | СВИТы и пачки | | Мощн. | Схемат. литолог. разрез | Порода, минерал | Sr | B | Li | Rb | Cs | TR | Sc | Tl | Se | Te |
|---------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------|-------------------------|--------------------------------|---------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|---------|---------|---------|
| | | Жальгирская свита | Глинистая андидр. | | | | | | | | | | | | | |
| " Верра " | Основной доломит | Верхние ангидриты | Прегольская свита | 5-6 | | Доломит желто-серый | 500(1) | <1(1) | - | - | - | <10(1) | <1(1) | - | - | - |
| | | | | | | " темно-серый | 830(1) | 18(1) | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | | | | Гипс-селенит эпигенет. | 600(1) | <1(1) | <5(1) | - | - | <1(1) | - | <1(1) | - | |
| | | | | | | Глина гипсоносная | - | - | - | - | <1(1) | - | - | - | | |
| | | | | | | Ангидрит серо-голубой | 1400(1) | <18(1) | - | <5(1) | - | <10(1) | - | <0,5(1) | <0,5(1) | |
| | | | | | | " голубой | 1200(1) | <1(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | - | |
| | | | | | | " бурый с гипсом | 2390(1) | <1(1) | - | - | - | <10(1) | - | <0,5(1) | <0,5(1) | |
| | | | | | | Каменная соль | - | - | <5(1) | - | - | - | - | - | - | |
| | | | | | | Полигалит светло-серый | 2000(1) | <1(1) | <5(1) | <5(1) | <1(1) | - | <1(1) | <1(1) | <0,5(1) | <0,5(1) |
| | | | | | | Каменная соль | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | |
| " Верра " | Каменные и калийные соли | Верхние ангидриты | Прегольская свита | 4-276 | | Ангидрит темно-серый | 900(1) | 9(1) | <5(1) | - | - | <10(1) | - | - | <0,5(1) | <0,5(1) |
| | | | | | | Ангидрит светло-серый | 900(1) | 39(1) | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | | | | То же | 2730(1) | 15(1) | - | - | - | - | <1(1) | - | - | |
| | | | | | | " " | 1400(1) | 24(1) | - | - | - | <10(1) | - | <0,5(1) | <0,5(1) | |
| | | | | | | Ангидрит | 1330(1) | 3(1) | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | | | | " " | 1400(1) | 24(1) | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | | | | Доломит глинистый с ангидритом | 410(1) | <3(1) | - | - | - | <10(1) | - | <1(1) | - | |
| | | | | | | Известняк гипсоносный | 600(1) | 6(1) | - | <5(1) | <1(1) | <10(1) | - | - | - | |
| | | | | | | Известняк | 210(1) | 6(1) | - | - | - | <10(1) | - | - | - | |
| | | | | | | " " | 500(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | - | - | |
| Цехштейн. известняк | Новоамганская свита | Нижние ангидриты | Прегольская свита | 4-70 | | " " | 500(1) | <1(1) | <5(1) | - | - | - | <1(1) | - | - | |
| | | | | | | " " | 500(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | | | | Мергелисто-глин. порода | 700(1) | <1(1) | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | | | | То же | - | - | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | | | | " " | 180(1) | 6(1) | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | | | | Известняк светло-серый | 1000(1) | <1(1) | <5(1) | - | - | - | - | - | | |
| | | | | | | " темно-серый | - | <1(1) | - | - | - | - | - | - | | |
| | | | | | | Доломит | 8200(1) | 3,3(1) | - | - | - | <10(1) | - | <0,5(1) | <0,5(1) | |
| | | | | | | Известняк светло-серый | 700(1) | 3,3(1) | <5(1) | - | - | - | - | - | | |
| | | | | | | То же | 600(1) | <1(1) | - | - | - | - | <1(1) | - | | |



Фиг. 38. Геологический разрез верхнепермской галогенной формации северной части Балтийской синеклизы (по А. А. Иванову и Ю. Ф. Левицкому, 1960)

1 — красноцветные песчаники и глины нижнего триаса; 2—5 — казанский ярус: 2 — ангидриты, в кровле местами гипсы, 3 — каменная соль, 4 — терригенные породы — алевролиты, песчаники, глины, местами конгломераты и прослои карбонатных пород, 5 — доломиты и известняки; 6 — девонские и силурийские отложения

ломитов, которая ближе к центральным частям Польско-Литовской синеклизы достигает 75 м (Нивенская скв., Калининградская область). В этом же районе вверх по разрезу ее сменяет зона каменной соли мощностью 175 м, чистой (без терригенной примеси) с редкими сезонными прослойками (1—2 мм) ангидрита. В верхней трети этой зоны среди галитовой породы залегает слой в 2 м массивного серовато-белого полигалита, имеющего на отдельных участках ячейное строение. Ячейки заполнены каменной солью. Зона галитовой породы перекрывается толщей верхнего ангидрита, частично огипсованного с редкими прослоями соленосных глин. Мощность толщи около 65 м (Иванов, Левицкий, 1960).

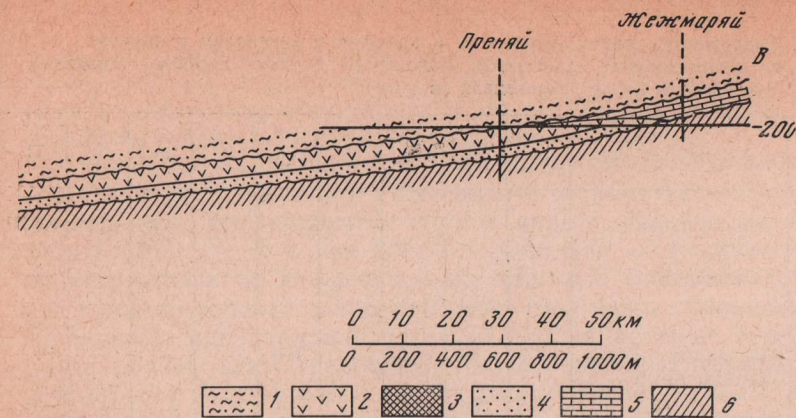
Описанный разрез характерен только для центральных частей Польско-Литовской синеклизы. Уже на территории Литвы, ближе к периферии материнского бассейна, зона каменной соли полностью выпадает из разреза, а мощность ангидритов резко уменьшается (фиг. 38). Верхние ангидриты Прибалтики покрываются маломощной пачкой соленосных глин и глинистых доломитов, которые соотносятся красным соленосным глинам, начинающим цикл «Стасфурт» немецкого цехштейна. Лежащая выше них пачка доломитов и известняков (5—6 м) жальгирайской свиты параллелизуется уже с пачкой «основного доломита» цикла «Стасфурт».

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СОЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВНУТРИКОНТИНЕНТАЛЬНЫХ СОЛЕРОДНЫХ МОРЕЙ

Результаты анализов этих отложений на редкие элементы приведены на фиг. 31, 32—37 и табл. 23—25.

Хемотропные осадки

В эвапоритах, не содержащих примеси терригенного материала, из всех изучавшихся разрезов литий, редкие элементы литиевой группы (Be, Ga, Sc, In, TR, Ge, Zr, Ta, Nb, Se, Te), а также таллий и цезий отсутствуют ($<0,01$ — <5 г/т), несмотря на различие геолого-географического положения галогенных отложений, гидрохимических разновидностей солеродных бассейнов (сульфатные или хлоридно-сульфатные), положения



минералов и пород в разрезе, их парагенезиса, первичного или вторичного их происхождения и т. д. Особо следует отметить, что эти элементы не встречаются и в пробах боратов, как седиментационно-диагенетических, так и вторичных. И только в единичной пробе эпигенетического карналлита из калийного горизонта цикла «Стасфурт» определено 2 г/т Cs и около 1 г/т Tl. Таким образом, распределение большинства редких элементов в хемотропных осадках галогенной формации этого типа аналогично уже рассмотренному.

Рубидий. Элемент найден лишь в калийсодержащих минералах и породах, но далеко не во всех и не всегда. Постоянно и в максимальных количествах он обнаружен в карналлитах и карналлитовой породе (10—1610 г/т). Причем для карналлитовой породы характерны наиболее низкие содержания, а наивысшие — приурочены к переотложенным мономинеральным карналлитам из гнезд и трещин (фиг. 31—37). В чистых пробах этого минерала первичноседиментационного происхождения содержание рубидия в среднем близко к 100 г/т. Так, в карналлитах Предуралья, отложившихся в бассейне хлоридно-сульфатного типа, оно находится в пределах 50—160 г/т, а в прикаспийских первичноседиментационных карналлитах, сформировавшихся в водоемах с рассолами нормально-морского гидрохимического типа — на уровне 75—80 г/т (табл. 31—33). Седиментационные карналлиты цехштейна Западной Европы, являющиеся продуктом сульфатной ветви морского галогенеза, по содержанию рубидия ближе стоят к прикаспийским, что видно и по образцам, анализировавшимся нами (табл. 23), и следует из материалов Р. Кюна (Kühn, 1963). По его данным, среднее количество элемента в карналлитах цикла «Стасфурт», которые по сравнению с другими карналлитами цехштейна наиболее распространены, равно 97 г/т (по 65 пробам). В то же время Р. Кюн для минерала из пласта «Ридель» приводит содержание рубидия (по одной пробе), равное 160 г/т. По количеству находящегося в них элемента первичноседиментационные карналлиты цехштейна резко отличаются от перекристаллизованных седиментационно-диагенетических. Так, для пласта «Гохенфельс» (цикл «Аллер») в среднем найдено 430 г/т рубидия (16 проб), для пластов «Тюринген» (6 проб) и «Гессен» (5 проб) цикла «Верра» соответственно 340 и 370 г/т (Kühn, 1963).

На примере Предуралья можно более подробно познакомиться с распределением элемента в пластах карналлитов. Первичноседиментационные карналлиты пласта В разделены тонкими прослойками соленосных глин и глинистой каменной соли (5—20 см) на шесть слоев. Обнаружено закономерное уменьшение количества рубидия от первого к шестому слою (от 160 до 100 г/т), а отношение К : Rb увеличивается в том

Т а б л и ц а 23. Содержание редких элементов и кальция в минералах и породах из цехштейновых галогенных отложений Средней Европы — продукта сульфатной ветви галогенеза (в г/т)

| Месторождение, район | Минерал, порода | Li | Rb | Cs | Sr | Ca | B | Be | Ge | Tl |
|----------------------|----------------------------|-----|-----|----|-----|-----|----|----|-----|-----|
| Стасфурт, ГДР | Полигалитовая порода | <10 | — | — | — | — | <9 | <5 | <10 | <10 |
| То же | Сильвинит | <5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Сольвейхолл, ГДР | » | — | <10 | — | — | — | — | — | — | — |
| Виененбург, ФРГ | Карналлит седиментационный | <5 | 80 | <5 | <5 | 100 | — | — | — | — |
| То же | То же | <5 | 75 | <5 | — | — | — | — | — | — |
| Бернбург-Грёна, ГДР | » | <5 | 50 | — | <10 | 790 | — | — | — | — |
| Стасфурт, ГДР | » | <5 | 100 | — | <5 | 160 | — | <5 | <10 | <1 |
| То же | Карналлит эпигенетический | — | 690 | 2 | <10 | 80 | — | — | — | <1 |
| Клодава, Польша | Карналлит седиментационный | <5 | 180 | — | <5 | 180 | <1 | <5 | <10 | <10 |

Т а б л и ц а 24. Содержание стронция и кальция в солях из отложений формации внутриконтинентальных солеродных морей (в г/т)

| Месторождение | Минерал, порода | Sr | Ca | Ca : Sr |
|------------------------------|---|-----------|---------|---------|
| Соликамское, пласт «Красный» | Сильвинит | 10 | 2 250 | 225 |
| То же | Сильвинит молочно-белый | Не обн. | 290 | — |
| Прикаспий | | | | |
| Индерское | Сильвинит из сильвинит-кизеритовой породы | » » | 560 | — |
| Барлыбай | Каменная соль из карналлит-галитовой породы | 60 | 6 700 | 110 |
| Индерское | Каменная соль из галит-гергейтовой породы | 20 | 2 500 | 125 |
| » | Галит из карналлит-галитовой породы | Не обн. | 710 | — |
| Жилианское | Каменная соль из галит-полигалитовой породы | 100 | 5 800 | 58 |
| » | Каменная соль из сульфатно-галитовой породы | 50 | 2 300 | 46 |
| Индерское | Кизерит из карналлит-сильвинитовой породы | 70 | 4 000 | 57 |
| Челкарское | То же | 10 | 1 410 | 141 |
| Индерское | Каинит из сильвинит-кизеритовой породы | Не обн. | 270 | — |
| Челкарское | Ангидрит из соленосной толщи | 1380—2300 | 300 000 | 130—220 |
| Жилианское | Полигалит | 2850—4600 | 130 000 | 28—45 |
| Индерское | Гергейт | 1500 | 200 000 | 133 |

же направлении от 797 до 1265. Причем содержание элемента резко снижается на первых 2—3 м вверх по разрезу, при переходе от слоя 1 к слою 2 (160—123 г/т). Аналогичное распределение рубидия обнаружено в пластах «Стасфурт» (170—60 г/т) и «Ронненберг» (250—90 г/т) из цехштейна Западной Европы Неупе, 1912; Kühn, 1963). Количество элемента в первичноседиментационных карналлитах пластов Г, Д, Е, Ж,

3, И, расположенных над пластом В и отделенных от него и друг от друга горизонтами каменной соли, вверх по разрезу быстро уменьшается (так же как и их мощность) от 90 до 50 г/т. В пласте И мощностью 20—30 см содержание рубидия равно лишь 50 г/т.

Первичноосадочные карналлиты маломощного пласта В₁, подстилающего пласт В и отделенного от него небольшим прослоем каменной соли, по количеству элемента (150 г/т) близки к карналлитам слоя 1 (160 г/т). В то же время в минерале, по-видимому аналогичного происхождения, из лежащего ниже пласта Б (фиг. 31) среднее содержание рубидия гораздо выше (242 г/т). Еще выше содержание элемента в эпигенетических карналлитах этого пласта, которые образуют гнезда и линзы и заполняют трещины в толще первичных карналлитов (в среднем 332 г/т). В отдельных пробах оно достигает 1610 г/т. Распределение рубидия по площади карналлитовых пластов отличается выдержанностью. Так, в карналлитах нижней части слоя 1 пласта В Предуралья по одному из разрезов количество элемента характеризуется цифрой 190 г/т, а в разрезах, находящихся от первого и друг от друга на расстоянии 0,8—1,0 км, соответственно 189 и 170 г/т. Содержание рубидия в слое 6 пласта В по тем же разрезам одинаково и равно 100 г/т. Близкие цифры получены и по слою 4. О таком же характере распределения элемента в карналлитах пласта «Стасфурт» сообщает Кюн (Kühn, 1963).

В других калийсодержащих солях рубидий в наибольших (после карналлита) количествах встречен в кристаллически зернистых массах некоторых диагенетическо-эпигенетических каинитов Прикаспия (до 75 г/т), хотя в других таких же каинитах из этого же района он не обнаружен (<5 г/т; фиг. 32). Существенных отличий в парагенезисе, положении в разрезе и в условиях формирования этих каинитов не наблюдается. Примерно также распределяется рубидий в сильвинах и сильвинитах Предуралья и Прикаспия. Только часть проб первичноосадочного и эпигенетического сильвина и сильвинита содержит 10—60 г/т Rb, в другой же части он отсутствует (<5 г/т). Причем достоверность первых цифр вызывает некоторое сомнение, так как высокое содержание калия в этом минерале создает очень сильный завывающий фон, который мог повлиять на результат определения рубидия. Как и в отношении каинита, каких-либо существенных различий между сильвинами, в которых элемент определен и в которых он не встречен, не наблюдается, но максимальное содержание рубидия (60 г/т) найдено в сильвине, образовавшемся, по-видимому, за счет карналлита (фиг. 31). Возможно и то, что рубидий в каинитах и сильвинитах частично контролируется примесью карналлита, который фиксируется на термограммах некоторых проб первых двух минералов своими характерными пиками.

Рубидий обнаружен в небольших количествах и в некоторых полигалитах (до 10 г/т) и калиборитах [KMg₂V₁₁O₁₉·9H₂O] (до 27 г/т), но в других пробах этих же минералов, образовавшихся в сходных условиях, практически отсутствует (<5 г/т). Таково распределение элемента в осадочно-диагенетических полигалитах из северо-восточного окончания Прикаспийской синеклизы и из ее центральных частей, а также в ромбовидных кристаллах калиборита из галитовой породы одного из соляных куполов Прикаспия и в массивных выделениях минерала, встреченных в гипсовой шляпе этого же купола (фиг. 32, 34). Интересно, что рубидий не встречен (<5 г/т) в сложном калийсодержащем сульфате — гергеите [K₂Ca₅(SO₄)₆·H₂O], кристаллы которого довольно широко распространены в отдельных прослоях каменной соли того же соляного купола.

Стронций. Элемент встречен только в кальцийсодержащих солях. В других же минералах эвапоритов без примеси последних или при незначительном их содержании стронций практически отсутствует (<5—

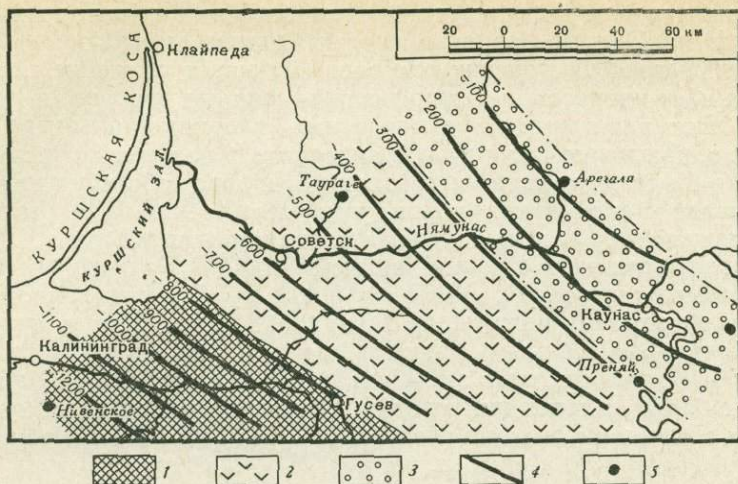
< 10 г/т). Максимальное количество элемента определено в собственно кальциевых образованиях: доломите, известняке, ангидритах, гипсе, полигалитах, кальциевых боратах (табл. 24, фиг. 31—37). Стронций найден и в некоторых пробах каменной соли, сильвинитов, кизеритов в том случае, если они содержат примесь кальциевых солей, что наблюдается в прозрачных шлифах, а также устанавливается по присутствию заметных количеств кальция в пробах. Об этом свидетельствует и близость величин отношения $Ca : Sr$ в последних и в ангидритах, полигалитах, гергите. Чистые пробы галита, сильвина, карналлита, каинита и других солей лишены стронция.

Распределение стронция в карбонатных породах, являющихся переходными к собственно галогенным отложениям, изучалось на примере цехштейновых отложений Прибалтики. Полученные данные свидетельствуют о более высоких содержаниях элемента в слоях доломита (410—8200 г/т) по сравнению с известняками (210—1000 г/т) и о значительной неравномерности его распределения в этих породах. Определенной закономерности как в вертикальном разрезе карбонатной свиты (новоакмянская), так и в площадном распределении стронция в этих породах не обнаружено. Но совершенно очевидно, что максимальные количества элемента тяготеют к слоям доломита (фиг. 37).

Весьма сходное распределение элемента в карбонатной пачке цикла «Стасфурт» Южного Гарца было обнаружено А. Г. Германом (Негтманн, 1961). В разрезах горизонта «основной доломит» содержание стронция (по 9 пробам) без всякой видимой закономерности меняется в пределах 80—900 г/т (среднее 330 г/т). Значительно расходятся и средние количества элемента в изученных разрезах (230—400 г/т). Целестин в доломитах этим автором встречен не был. Однако о находках минерала в горизонте «основной доломит» сообщают Ф. Тейлиг и Пенсолд (Theilig, Pensold, 1964); данные о широком его распространении в известняках и доломитах цехштейна приводятся в работах Г. Мюллера (Müller, 1962) и В. В. Буркова и Е. К. Подпориной (1962). Несомненно, что наблюдающееся иногда высокое содержание (единицы процентов), а отчасти и неравномерное распределение стронция в карбонатных породах объясняется присутствием в некоторых пробах целестина, что и установлено рядом авторов (Страхов, Борнеман-Старынкевич, 1946; Виноградов, Боровик-Романова, 1945), определивших в известняках и доломитах кунгура Приуралья до 7—14% Sr при минимальных значениях — 100 г/т. Но и при отсутствии в этих породах целестина неравномерность распределения стронция может возникнуть в результате диагенетического и эпигенетического перераспределения изоморфной примеси элемента, в результате процессов перекристаллизации, растворения и переотложения карбонатного материала (с образованием иногда вторичного целестина), о чем, в частности, свидетельствуют данные Ю. И. Гончарова (1964) по нижнепермским отложениям Донбасса.

Большинство цифр, характеризующих содержание элемента в ангидритах из разновозрастных месторождений, расположенных в различных районах и сформировавшихся в бассейнах сульфатного и хлоридно-сульфатного типа, группируется, по нашим данным, около величины 1500 г/т при крайних значениях 900—2730 г/т. И только в одной пробе ангидрита из Прикаспия (фиг. 34) обнаружено необычно большое количество стронция (6580 г/т), что, возможно, определяется примесью собственных минералов элемента (целестин?, стронциевые бораты?). Однако макроскопически и в прозрачных шлифах они не встречены.

Характер отложений цехштейна Прибалтики давал возможность оценить распределение стронция в вертикальном профиле пластов ангидрита. Закономерности изменения содержания элемента в нижних и верхних ангидритах прегольской свиты не обнаружено (фиг. 37). Не наблюдается значительных отличий и общего количества стронция в нижней и



Фиг. 39. Схематическая карта распространения основных фаций верхнепермской галогенной формации северной части Балтийской синеклизы (по А. А. Иванову, Ю. Ф. Левицкому, 1960)

1—3 — фации: 1 — сульфатно-соленосная, 2 — сульфатная, 3 — терригенно-карбонатная, прибрежная; 4 — изогипсы кровли девонских и силурийских отложений проведены через 100 м; 5 — скважины

верхней сульфатной толще. Площадное распределение стронция в ангидритах Прибалтики отличается выдержанностью. Так, количество элемента в нижней части толщи подстилающих ангидритов прегольской свиты по направлению к краевой части солеродного бассейна меняется следующим образом. У г. Гусева, Калининградской области, оно равно 1300 г/т, в 40 км к северо-западу у пос. Жилино — 1400 г/т, а по скважинам у г. Таургае, Литовской ССР, удаленных на 40 км к северо-востоку от последнего, — 1400 г/т. Для кровли верхних ангидритов той же свиты вблизи пос. Нивенское содержание стронция равно 1200 г/т, а у поселка Жилино, находящегося на расстоянии около 100 км к северо-востоку, — 1400 г/т (фиг. 39). В то же время в верра-ангидрите Южного Бранденбурга, параллелизирующемся с сульфатным горизонтом и прегольской свиты, В. Готесманом (Gottesmann, 1964) отмечается некоторое уменьшение среднего количества элемента при движении к периферии материнского водоема.

Содержание стронция, весьма сходное с выявленным нами, было получено по базальному ангидриту цикла «Стасфурт» (22 образца) А. Г. Германом (Herrmann, 1961¹). Среднее количество элемента определяется цифрой 1500 г/т при колебании содержания от 1000 до 2100 г/т. Закономерности в его распределении по профилю пласта не наблюдается. Можно лишь отметить слабовыраженную тенденцию обогащения стронцием подошвы пласта. Рентгенографическое исследование этим автором ангидрита показало, что все определенное в нем количество элемента присутствует в виде изоморфной примеси; целестин не обнаружен. Количество изоморфного стронция в ангидрите, по данным А. Г. Германа, увеличивается при переходе от базального ангидрита к минералу, рассеянному в каменной соли цикла «Стасфурт», и к ангидриту, находящемуся в калийном пласте этого же цикла. Так, ангидрит из каменной соли содержит 1600—1900 г/т Sr, а из калийной толщи — 2300—2800 г/т¹.

¹ Интересно, что совместное нахождение ангидрита и целестина в калийной толще не приводит к значительному увеличению изоморфного стронция в ангидрите (Herrmann, 1961¹).

Однако формирование ангидрита из галитовой и калийной толщи цикла «Стасфурт» в Южном Гарце за счет первичноседиментационного гипса, высадившегося из морских рассолов, вызывает сомнение. А. Г. Герман описывает процессы метаморфизации соляных горизонтов этого региона за счет пластовых стронциеносных хлоридно-кальциево-натриевых вод с образованием вторичного ангидрита и целестина. Весьма вероятно, что появление в калийных солях ангидрита, обогащенного стронцием, связано с метаморфическими процессами, наличием растворов с более высоким содержанием элемента, чем в морских рассолах.

Близкие содержания стронция найдены и Ю. И. Гончаровым (1964) в нижнепермских ангидритах Донбасса (1500 $г/т$), а также рядом других авторов в ангидритах цехштейна Западной Европы. Так, в ангидритах цикла «Верра» из Южного Гарца элемент присутствует в количестве 1300—2900 $г/т$ при среднем значении (по 37 пробам) 1950 $г/т$ (Lung, Knitzschke, 1960), а в тех же породах, из того же цикла, но находящихся в Южном Бранденбурге (в среднем по 284 образцам) обнаружено 1780 $г/т$ Sr (770—3100 $г/т$; Gottesmann, 1964). Последняя цифра, вероятно, связана с присутствием в пробе ангидрита целестина. На его находки в ангидритах из цехштейна Прибалтики в виде микровключений, резко повышающих содержание элемента в породе, указывает Л. Томашюнас (1965). При исключении подобных цифр из подсчета средней величины ее значение будет, очевидно, еще ближе к 1500 $г/т$.

О том, что высокие содержания стронция в ангидритах (2,8—12,6%) связаны с примесью в них целестина сообщают и Н. М. Страхов с И. Д. Борнеман-Старынкевич (1946), исследовавшие кунгурские соленосные отложения Башкирии. В чистом минерале из подстилающих и перекрывающих сульфатных толщ галогенных отложений по всем районам развития формации внутриконтинентальных солеродных морей среднее количество элемента находится на уровне 1500 $г/т$, обычно при содержаниях не менее 1000 и не более 2000 $г/т$. О таких содержаниях, кроме уже упоминавшихся выше, сообщает и С. М. Катченков (1959) по пермским ангидритам Приуралья (в среднем 1600 $г/т$). Причем, учитывая исследование А. Г. Германа (Неггманн, 1961), можно, по-видимому, констатировать, что подобные количества стронция связаны с его изоморфным вхождением в минерал.

В гипс-ангидритовой породе из гипсовых шляп соляных куполов Прикаспия, сформировавшейся в результате замещения ангидрита гипсом, нами обнаружено 880 $г/т$ элемента, а в гипсах из тех же образований — 700—4800 $г/т$. Весьма изменчивое и зачастую высокое содержание стронция в эпигенетических гипсах из шляп на соляных куполах отчасти может быть объяснено присутствием в них вторичного целестина (о его находках сообщает, в частности, В. В. Бурков и Е. К. Подпорина, 1962), который обладает худшей растворимостью по сравнению с $CaSO_4$ и может накапливаться в этих остаточных образованиях. Само формирование вторичного целестина может происходить при процессах гидратации стронцийсодержащего ангидрита и замещения его гипсом. Следует специально обратить внимание на низкое содержание стронция, встреченное нами в гипсах-селенитах из трещин, секущих соленосные отложения Соликамска и Прибалтики (170—600 $г/т$).

Интересно, что в кристаллах сложного калийно-кальциевого сульфата — гергеита из прослоев галит-гергеитовой породы одной солянокупольной структуры Прикаспия нами обнаружено 1500 $г/т$ стронция (фиг. 32), то есть примерно столько, сколько и в пермских ангидритах. Той же цифрой характеризуется и содержание элемента в средней пробе полигалита, образующего прослой и включения в глинистой сильвинит-полигалитовой породе того же купола. Однако в пластовом полигалите из Южного Приуралья количество стронция гораздо больше. Средние содержания элемента в минерале находятся в пределах 2850—4600 $г/т$, а

по частным пробам достигают 6000 г/т. Закономерности в его распределении в вертикальном профиле отдельных пластов и всей полигалитовой пачки в целом (фиг. 34) не наблюдается при весьма значительной общей неравномерности распределения стронция в полигалите. Проба этого же минерала из цехштейна Прибалтики показала содержание, равное 2000 г/т.

Резкие колебания количества элемента в полигалитах видны и по результатам анализа четырех проб из цехштейна Средней Европы. В. Ноль (Noll, 1934) обнаружил в образце минерала из Стасфурта 1000 г/т, в то время как А. Г. Герман (Негтманн, 1961₁) в двух пробах из месторождения Волькенроде нашел 4000—7100 г/т, а в полигалите из Бартенслебика — 1600 г/т. Причем для проб А. Г. Германа речь идет о стронции, находящемся в минерале в виде изоморфной примеси.

Изменчивые и порой высокие содержания стронция были встречены нами в боратах и боросодержащих породах из Прикаспия, причем бораты из коренных отложений по сравнению с остаточными и переотложенными боратами из гипсовых шляп характеризуются обычно более скромными цифрами. При этом в кальциевых боратах элемент присутствует всегда, тогда как в других он определен не во всех случаях. В пробах гидробората (CaMgB₆O₁₁·6H₂O) из галопелитов, сильвинитов, а также из прожилка в каменной соли, контактирующей с ангидритом, элемент обнаружен в количестве 60—400 г/т. В гидроборатах из гипсовых шляп найдено от 90 до 10 600 г/т Sr. Определение элемента (50 г/т) в магниевом борате — преображенските (3MgO·5B₂O₃·4,5H₂O) из трещины в коренных соленосных отложениях несомненно связано с наличием в пробе примеси кальциевых минералов, о чем свидетельствует значительное содержание в ней кальция (7000 г/т). В другой пробе преображенскита из кизерит-сильвинитовой слонистой породы того же купола, а также в кристаллах калийно-магниевого бората — калиборита (KMg₂B₁₁O₁₉·9H₂O), расположенных послойно в сильвинитах, стронций не обнаружен (<5—<10 г/т). В то же время калиборит из гипсовой шляпы с примесью кальциевых минералов содержит элемент в количестве до 170 г/т (фиг. 32, 35).

Довольно значительные количества стронция (до 12400 г/т), обнаруженные в магниевом борате — ашарите [Mg(OH)BO₂] из гипсовых шляп, также несомненно связаны с различными примесями, от которых очень трудно избавиться при отборке мономинеральных фракций ашарита. По-видимому, кроме кальциевых солей (в пробах найдено до 1,5% Ca), присутствует и целестин, который неоднократно устанавливался в гипсовых шляпах, о чем мы уже говорили выше. Высокие содержания элемента в пробах ашарита и других боратов из гипсовых шляп, вероятно, контролируются этим минералом. Интересно отметить резкие колебания количества стронция (80—1785 г/т) в кальциевых боратах гипсовых шляп — иннионте (Ca₂B₆O₁₁·13H₂O) и улексите (NaCaB₅O₉·8H₂O), что, по-видимому, определяется многообразием условий образования этих минералов, наличием различных их генераций. Количество элемента в пандермите (Ca₄B₁₀O₁₉·7H₂O) более постоянно (40—50 г/т; фиг. 32, 35). Сульфоборитовая и хильгардитовая породы представляют, по сути дела, бороносный ангидрит, поэтому содержание стронция в них контролируется последним.

Мы уже упоминали о широком распространении целестина в цехштейновых известняково-доломитовых толщах внутриконтинентальных солеродных морей. Не менее широко в виде седиментационных, седиментационно-диагенетических и элигенетических образований он присутствует и в сульфатно-карбонатных породах кунгура и казанского яруса востока Русской платформы, являющихся переходным звеном к собственно галогенным отложениям (Страхов, 1962; Бурков, Подпорина, 1962). Однако значительные концентрации целестина на востоке Русской плат-

формы в этих породах отсутствуют. В то же время в карбонатно-сульфатных толщах цехштейна Северо-Германской впадины известны даже небольшие его месторождения, сформировавшиеся уже в стадию эпигенеза за счет седиментационного и седиментационно-диагенетического целестина, рассеянного в известняково-доломитовых и доломито-ангидритовых породах. Наиболее значительные из них, расположенные в Южной Вестфалии, Ольденбурге, Гессене, у Обергембека, Гирсхагена, Гельмшейда и представляющие собой линзообразные тела целестина ($1,5 \times 25 \times 500$ м) в доломитах, даже разрабатывались.

В пластах ангидритов, начинающих разрезы собственно галогенной формации внутриконтинентальных морей, целестин встречается гораздо реже, это устанавливается и по нашим исследованиям и следует из литературных данных (Страхов, 1962). Отдельные находки целестина и стронциевых боратов (витчита, стронциоджинорита, стронциохильгардита) известны в каменных и калийных солях. Так, О. Брайчем (Braitsch, 1959, 1960) стронциевые бораты и целестин были обнаружены в виде микроскопических кристалликов и зерен в нерастворимых остатках стасфуртской каменной соли и хартзальца из пласта калийных солей цикла «Стасфурт» на руднике Кёнигсхаль-Гинденбург. В этом пласте, а также в каменной соли стасфуртского цикла, вскрытых в Южном Гарце, А. Г. Германом (Негтманн, 1961) был обнаружен целестин. Этот автор сообщает о находках минерала и в карналлитах рудника Вестерегельн и Берлепш. Однако из материалов А. Г. Германа можно заключить, что по крайней мере подавляющее большинство этих проявлений стронциевой минерализации имеет вторичный, эпигенетический характер. Им, в частности, установлено, что целестин в стасфуртской каменной соли Южного Гарца образовался в результате воздействия на эту толщу пластовых стронциеносных хлоридно-кальциевых вод, а в других районах минерал в этом горизонте отсутствует. Кроме того, $\frac{2}{3}$ общего количества целестина в хартзальце Южного Гарца являются побочным продуктом формирования последнего из кизеритсодержащего карналлита при участии тех же пластовых вод. Причем доля минерала, имеющего эпигенетическое происхождение, была вычислена А. Г. Германом с помощью весьма сомнительных химико-математических расчетов теоретического характера, а не установлена в результате минералого-петрографического изучения пород. Поэтому можно предполагать, что генезис всего целестина в хартзальце является вторичным. По-видимому, такой же характер имеет происхождение и стронциевых боратов из Кёнигсхаль-Гинденбург, где также присутствуют линзы хартзальца и кристаллов целестина из карналлитов Вестерегельна и Берлепша.

Бор. В чистых известняках, содержащих значительное количество обломков раковин моллюсков (пористых и кавернозных) из карбонатной толщи, подстилающей собственно галогенные отложения Прибалтики, элемент, как правило, отсутствует (< 1 г/т), и только в трех пробах найдено от 3,3 до 6 г/т В. Одна из последних трех проб содержала примесь гипса. Значительно большее количество элемента (124 г/т) обнаружено в эпигенетическом известняке из бороносной гипсовой шляпы одного из соляных куполов Прикаспия (фиг. 32). В доломитах бор встречается чаще и обычно в больших количествах, что, возможно, связано с загрязненностью проб примесями (глинистый материал и т. д.). Он найден в доломитах Прибалтики из подстилающей и покрывающей галогенные отложения карбонатной толщи (3,3—18 г/т), хотя в некоторых пробах из этих пород элемент не обнаружен (< 1 г/т). Присутствует бор (11 г/т) и в доломитах покрывающей толщи из Предуралья. Следует отметить, что нами анализировались пробы карбонатных пород, содержащих весьма незначительную примесь терригенного материала, от которого мы старались избавиться путем отборки. Другие исследователи, определявшие элемент во всей породе, получают более высокие цифры.

Так, в двух пробах пласта «основной доломит» (цикл «Стасфурт») из Гарца и Тюрингии, который на отдельных участках сильно битуминозен, Г. Хардер (1965) нашел, соответственно, от 25 до 70 г/т бора. Глинистая часть нерастворимого в соляной кислоте остатка последней пробы, представленная главным образом иллитом, содержала 700 г/т В. На основе собственных определений бора в различных фракциях пород, а также в результате анализа литературных данных Г. Хардер приходит к выводу, что количество элемента в известняках и доломитах полностью контролируется терригенной примесью. По М. А. Карасику и др. (Карасик и др., 1964), известняки нижнепермских галогенных отложений Днепровско-Донецкой впадины содержат больше бора, чем доломиты, и характеризуются, соответственно, 60 и 40 г/т (178 проб). Причем эти исследователи отмечают резкое уменьшение количества элемента в выветрелых карбонатных породах, которое опускается ниже 10 г/т — предела чувствительности применявшегося аналитического метода. Ими, однако, не указывается, учитывалась ли степень выветрелости пород при определении среднего содержания бора в доломитах и известняках.

В ангидритах нами были найдены более высокие содержания бора, чем в карбонатных породах, хотя значительная часть проб оказалась пустой (<1 г/т). Так в нижних ангидритах прегольской свиты Прибалтики количество бора находится в пределах 3—39 г/т. Закономерности в распределении элемента по разрезу этой сульфатной толщи не обнаруживается. В то же время верхние, частично огипсованные ангидриты той же свиты, характеризуются меньшим содержанием элемента (<1 —18 г/т). Интересно отметить весьма незначительное количество бора в ангидритах из пачки доломит-ангидритовых пород нижней части галогенной формации Предуралья и в желваковом ангидрите из зоны нижней каменной соли этого же региона (3—5,4 г/т).

Содержание элемента в ангидрите соляных куполов Прикаспия обычно находится на том же уровне, что и в Прибалтике (<1 —37 г/т), но в некоторых его прослоях из бороносных толщ, очевидно, за счет примеси собственных минералов бора, от которых трудно избавиться при отборке, оно поднимается до >310 г/т (фиг. 32—36). А гипсы и гипс-ангидриты эпигенетического происхождения из соленосных отложений Прикаспия, возникшие за счет замещения ангидритовых пластов, бора обычно не содержат (<1 — <3 г/т). Только в одной пробе гипса из гипсовой шляпы соляного купола найдено 4 г/т элемента. Не обнаружен бор и в гипсе-селените из соленосных отложений Прибалтики (<1 г/т), а в таком же гипсе из трещины в толще каменной соли Соликамска элемент встречен всего в количестве 3,6 г/т. Как и в случае с карбонатными породами, мы анализировали пробы ангидритов и гипсов, из которых по возможности удалялась терригенная примесь, заведомо бороносная.

Значительно меньшее содержание бора в эпигенетических гипсах, образовавшихся по ангидриту, из нижнепермской галогенной формации Днепровско-Донецкой впадины отмечают М. А. Карасик и др. (Карасик и др., 1964). Если в ангидритах он был найден в среднем в количестве 12—17 г/т, то в гипсах — 2,5—8 г/т. Часто в последних элемент находится за пределами чувствительности аналитического метода. Авторы считают, что большая часть бора, содержащегося в ангидрите, в процессе его замещения гипсом выносятся. С этим явлением, как полагают указанные выше исследователи, связано образование эпигенетических боратов (улексита, пробертита, гидробората, инионита), которые иногда встречаются в гипсовых породах зоны выщелачивания этого района, на контакте их с реликтивными прослоями ангидрита. Бораты находятся в пустотах и кавернах в виде желваков и скоплений белого цвета, размером обычно до 2×4 см, в ассоциации со вторичным тенардитом, мирабилитом и кристаллами эпигенетического гипса, а также в виде ветвящихся прожилков в гипсовой породе.

Схема распределения бора в ангидритах, которая была получена нами при изучении соленосных отложений Прибалтики и восточной части Русской платформы, подтверждается материалами Г. Хардера (1965) по цехштейну Северо-Германской впадины. Наряду со значительными содержаниями элемента, обнаруженными в этих образованиях, оказалось, что многие ангидриты, а также гипсы лишены бора (<1 г/т). Максимальные цифры были получены по ангидритам, в которых встречены собственные минералы элемента. Ангидриты из цикла «Верра» в среднем содержат (по 27 пробам) 22 г/т В при крайних значениях <1 —109 г/т; в «базальном ангидрите» стасфуртского цикла найдено от 99 до 500 г/т элемента при среднем значении (по 11 пробам), равном 211 г/т, и, наконец, в ангидритах циклов «Лейне» и «Аллер» обнаружено в среднем, соответственно, 53 и 56 г/т В. Следует указать, что Г. Хардер не ставил перед собой задачу анализировать по возможности мономинеральные пробы и его ангидриты содержали иногда значительное количество различных примесей, в том числе терригенный материал и бораты, а «базальный ангидрит», вероятно, также и битуминозное вещество (Herrmann, Hoffmann, 1961).

В чистой, лишенной примесей пробе зубовидных кристаллов гергейта из Прикаспия ($K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$) бор нами не был обнаружен (<10 г/т); а в крупнокристаллических диагенетическо-эпигенетических каинитах ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) из этого же региона он встречен в одной пробе в количестве 3 г/т; в другой же пробе этого минерала элемент отсутствовал (<3 г/т). В полигалитах Прикаспия, хотя и в небольших количествах, бор был найден (6—10 г/т), а в этих же образованиях из Прибалтики и Стасфурта (ГДР) он не обнаружен (<1 — <9 г/т; фиг. 32—37, табл. 23). Следует отметить, что прикаспийские полигалиты содержали примесь терригенного материала, от которой очень трудно избавиться даже при тщательной отборке. Высокое содержание бора в кизеритах ($MgSO_4 \cdot H_2O$) Прикаспия (465— >1000 г/т) несомненно связано с примесью собственных минералов этого элемента, находящихся с кизеритом в тесном парагенезисе. Присутствие боратов контролирует и высокие содержания элемента в сульфатных солях цехштейна. Так, в кизеритсодержащем хартзальце из Ганновера (стасфуртский цикл), в котором обнаружен ашарит [$Mg(OH)VO_2$], количество бора определяется цифрой 600 г/т, а в полигалите с примесью боратов из Стасфурта в отличие от анализировавшегося нами чистого образца минерала из этого же месторождения найдено 800 г/т элемента (Хардер, 1965). Значительные количества элемента в кизеритах и хартзальце из цехштейна были определены также В. Бильтцем и Е. Маркусом (Biltz, Marcus, 1911). В то же время в этих солях, не содержащих примеси боратов, Г. Хардер (1965) не обнаружил бор (<1 г/т).

В чистых хлоридных солях (галите, сильвинне, сильвините, карналлите) элемент нами не встречен (<1 г/т). Отсутствует он и в чистом бишофите (<10 г/т), но в карналлитовой породе и в загрязненном карналлите из бороносного пласта, по-видимому, за счет различных примесей (сульфатных солей, терригенного материала, боратов) найдено 15—30 г/т В (фиг. 32—37). Подобные результаты были получены и Г. Хардером (1965) для солей цехштейна. В чистых пробах каменной соли, сильвинита, карналлита, хартзальца элемент отсутствовал (<1 г/т); если они содержали примеси, определено до 50 г/т В. Такая же картина распределения элемента в хлоридах устанавливается по материалам М. А. Карасика (Карасик и др., 1965), анализировавшего осадки галогенной формации Днепровско-Донецкой впадины, а также по материалам В. Бильтца и Е. Маркуса (Biltz, Marcus, 1911), с той лишь разницей, что в пробах, где присутствовали бораты, последними авторами определены большие количества бора (до 625 г/т). Таким образом, в хлоридных солях, лишенных примесей, независимо от возраста, геологической при-

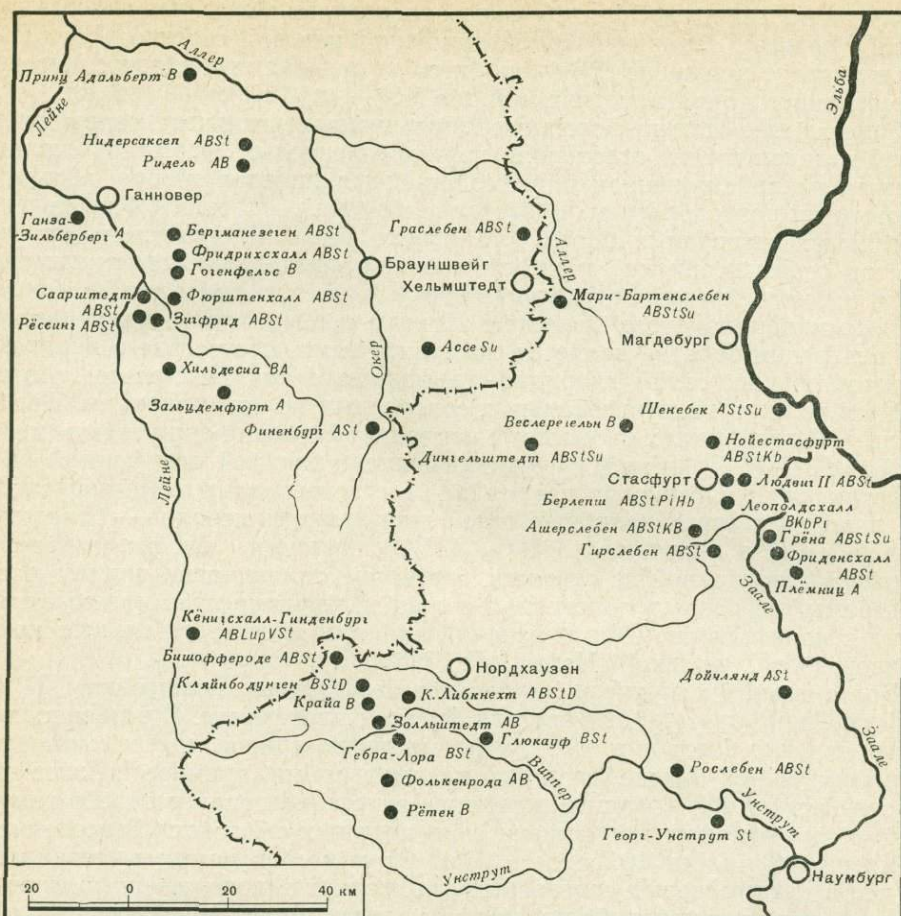
уроченности, гидрохимического типа солеродного бассейна, положения солей в разрезе, первичноседиментационного или эпигенетического происхождения, содержание бора находится за пределами чувствительности применявшихся аналитических методов (<1 — <10 г/т).

Галогенные осадки формации внутриконтинентальных солеродных морей отличаются от отложений других соленосных формаций значительным распространением в них собственных минералов бора, а также видовым их разнообразием. В настоящее время в осадках внутриконтинентальных солеродных морей установлено около 25 боратов и боросиликатов седиментационно-диагенетического и эпигенетического происхождения и почти каждый год находят новые, зачастую ранее вообще неизвестные минералы этого элемента. Причем весьма характерной чертой распределения боратов является их практическое отсутствие в осадках, представляющих собой хлоридно-сульфатную ветвь галогенеза, протекавшего во внутриконтинентальных солеродных морях (например, Предуралье). В отложениях бассейнов с неметаморфизованными водами (цехштейн ГДР, ФРГ, Англин, кунгур юго-востока Русской платформы) они встречаются. В английском цехштейне зарегистрированы многочисленные находки в зонах калийных солей лишь двух минералов — борацита ($Mg_3B_7O_{13}Cl$) и *n*-витчита ($SrB_6O_{10} \cdot 2H_2O$); причем *n*-витчит, установленный в керне одной из скважин, в отличие от борацита, широко распространен по разрезу соленосной толщи и ассоциируется преимущественно с полигалитом. Оба минерала находятся в виде небольших кристаллов, зерен, стяжений (Нам а. ош., 1961).

Более полный и яркий набор боратов известен для цехштейна ГДР и ФРГ особенно кунгура юго-востока Русской платформы. С особенностями проявления боратов в осадках формации внутриконтинентальных солеродных морей лучше всего познакомиться на примере цехштейна Северо-Германской впадины, первичное залегание пород которого нарушено в гораздо меньшей степени, чем в других областях. В последнее время они изучались Ф. Хайде (1965). Этим исследователем установлено, что в цехштейновых соленосных отложениях в порядке их распространенности встречаются следующие двенадцать минералов бора.

- | | |
|---|--|
| 1. Борацит и его волокнистая разновидность — стасфуртит | — $(Mg, Fe)_3B_7O_{13}Cl$ |
| 2. Эрикаит | — $(Fe, Mg, Mn)_3B_7O_{13}Cl$ |
| 3. Ашарит | — $Mg(OH)BO_2$ |
| 4. Сульфоборит | — $Mg_6B_4O_{10}(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ |
| 5. Калиборит | — $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$ |
| 6. Пинноит | — $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$ |
| 7. Гидроборацит | — $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ |
| 8. Данбурит | — $CaB_3Si_2O_8$ |
| 9. Люнебургит | — $Mg_3B_2(OH)_6(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ |
| 10. Стронциоджинорит | — $(Sr, Ca)_2B_{14}O_{23} \cdot 8H_2O$ |
| 11. Стронциохильгардит | — $(Sr, Ca)_2B_5O_8(OH)_2Cl$ |
| 12. <i>n</i> -Витчит | — $SrB_6O_{10} \cdot 2H_2O$ |

Причем для минералов, начиная с калиборита, известны лишь по одной, две находки; первые четыре бората распространены гораздо шире. Эти образования встречаются на всей площади калиеносной провинции цехштейна (фиг. 40). Порядок их распространенности на территории ГДР и ФРГ совпадает. В разрезе соленосных осадков цехштейна наблюдается совершенно четкая приуроченность подавляющего количества проявлений минералов бора к горизонту калийных солей цикла «Стасфурт». За его пределами встречены два минерала: данбурит, который обнаружен в «базальном ангидрите», и борацит, наиболее распространенный борат. Единичные находки сульфоборита и ашарита за пределами калийной



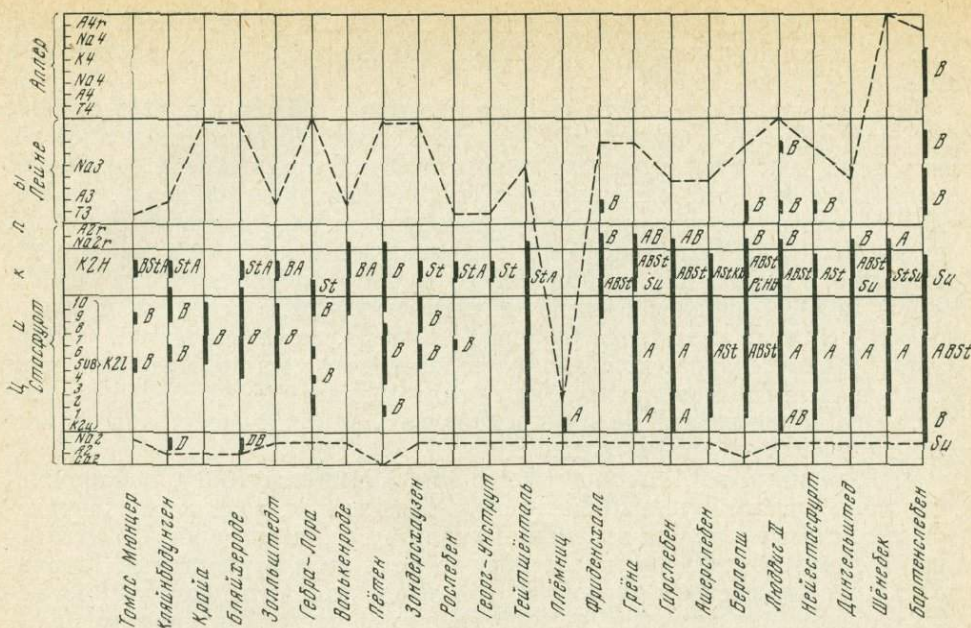
Фиг. 40. Региональное распространение минералов бора в ГДР и ФРГ. На карту нанесены также и точки находок в ФРГ, в отношении которых в литературе указывается, что имеются лишь «следы» данных минералов (по Ф. Хайде, 1965)

A — ашарит; B — борацит; D — данбурит; Hb — гидроборацит; Kb — калиборит; Lu — люнебургит; Pi — пинноит; St — стасфуртит; Su — сульфоборит; pV — п-витчит

залежи тяготеют к ее кровле и подошве и приурочены к каменной соли (фиг. 41).

В пределах стасфуртского калийного горизонта наибольшее количество проявлений боратов встречено в верхней его части, сложенной преимущественно калийно-магниевыми солями. Здесь же отмечается и наибольшее видовое разнообразие минералов бора. Наиболее «космополитичный» борат — борацит в цикле «Лейне» связан с соленосной глиной, ангидритом и каменной солью, а в цикле «Аллер» с калийным пластом и подстилающей его галитовой породой.

Ашарит встречается обычно в виде желваков самой различной формы (размером до нескольких сантиметров), вытягивающихся в виде цепочек, расположенных послойно, а также в виде прослоев мощностью от нескольких миллиметров до сантиметров, которые обычно быстро выклиниваются по простиранию и снова начинаются. Сложны они скрытокристаллической рыхлой массой белого цвета. В профиле стасфуртского калийного горизонта мощностью 18 м (рудное поле Гирслебен I/II) насчитывается 39 прослоев ашарита, приуроченных или к границе слоев солей или к их кровле. Если они расположены внутри слоев, то теснейшим образом ассоциируют с прослоями кизерита ($MgSO_4 \cdot H_2O$). Кроме



Фиг. 41. Вертикальное распространение минералов бора в месторождениях цехштейна в ГДР (по Ф. Хайде, 1965)

Штриховой линией показаны верхняя и нижняя границы разреза отдельных рудных полей. Значение букв на жирных вертикалях см. фиг. 40; UB — пласт Унструта

макроскопических выделений ашарит присутствует в каменных и калийно-магниевых солях в виде игольчатых микроскопических кристалликов (до 0,4 мм), обычно в виде их агрегатов. Помимо указанных проявлений ашарита, наблюдающихся в породах с ненарушенным или слабо нарушенным залеганием, в соляных куполах района Ганновер встречены его явно эпигенетические скопления, достигающие одного кубометра и приуроченные к тому же стасфуртскому калийному горизонту.

Распределение минералов борацитовой группы весьма показательно. Стасфуртит ассоциируется главным образом с прослоями кизерита и встречается в виде стяжений размером до нескольких сантиметров, сложенных микрозернистой массой. Кристаллы борацита, имеющие обычно кубическую форму и достигающие размера в 1 см, находятся в ангидрите, гипсе, каменной соли, карналлите и каините. Отмечается частая их приуроченность к границам слоев, например, к глинисто-ангидритовым прослоям в каменной соли, по которым происходили горизонтальные подвижки, о чем свидетельствуют милонитовые структуры. Кристаллы, как правило, располагаются непосредственно над такими прослоями часто в зоне милонитизации. Они не деформированы и являются, очевидно, посттектоническими. Весьма примечательно, что борациты главным образом встречаются по границе линз калийных солей с зонами обеднения, возникшими, как полагают исследователи солончатого цехштейна, в результате эпигенетических процессов, способствовавших выносу калия. На основании этих фактов Ф. Хайде приходит к выводу о вторичном происхождении кристаллов борацита. В некоторых рудничных полях борацит совместно с ашаритом обнаружен только в трещинах и непосредственной близости от них, а в ненарушенных породах отсутствует.

Специальных работ по определению содержания борацита и ашарита в соленосных породах цехштейна не проводилось. О нем можно судить лишь по нескольким случайным пробам. Так, в глинисто-ангидрито-галитовой породе из Петена обнаружено ~0,1% борацита, а в каменной

соли из рудника Гирслебен количество минерала определяется цифрой 0,021%. Каменная соль рудника Ханза содержит 0,5—1,5% рассеянного ашарита (Хайде, 1965).

Сульфоборит встречается в парагенезисе с борацитом, целестином, кварцем, гематитом, глиной во вторичных карналлитах и в каменной соли в виде толстотабличатых, призматических кристалликов размером около 1 мм и имеет, очевидно, эпигенетическое происхождение. Аналогичный генезис, по-видимому, и у люнебургита, образующего стяжения грязно-белого цвета размером до нескольких миллиметров и найденного совместно с борацитом в карналлите, в зоне трещиноватости (Heide, Boder, 1964). Наиболее ранняя находка люнебургита сделана в гипсоносных мергелях цехштейна района Ганновера, то есть в породе, содержащей значительное количество терригенного материала. Минерал обнаружен там в ассоциации с борацитом (Дэна и др., 1953). На основании этого парагенезиса можно предполагать эпигенетическое происхождение и для этого люнебургита.

А. Г. Герман и Р. Гофман (Herrmann, Hoffmann, 1961), обнаружившие люнебургит в руднике Кенигсхаль-Гинденбург, совершенно определенно высказываются за вторичный характер его выделений. По их мнению, в образовании минерала основную роль играли пластовые хлоридно-кальциевые рассолы горизонта «основной доломит», богатые фосфором и бором. Он встречен в нерастворимом остатке глинистых солей совместно с другими фосфатами: апатитом, изокитом, вагнеритом. Причем новообразованный апатит нарастает на зернах апатита терригенного происхождения. Так что привлекать пластовые воды в качестве источника фосфора даже не обязательно, он имелся в осадке в виде обломочного апатита уже в стадию диагенеза.

По мнению большинства авторов (Herrmann, Hoffmann, 1961; Kühn, Vaag, 1955; Vraïtsch, 1959₁₋₃), эпигенетическое происхождение имеют и проявления данбурита, а также стронциевых боратов в цехштейне ГДР и ФРГ. Данбурит встречен в парагенезисе с идиоморфными кристаллами доломита, ангидрита, кварца в виде стяжений, желвачков размером до 5—6 мм, окруженных глинисто-битуминозным материалом, который содержится и во вмещающих ангидритах и в каменной соли. Поры и каверны данбуритоносного ангидрита (базальный ангидрит) заполнены каменной солью. Проявления данбурита ассоциируются с участками развития вторичных процессов, приведших к образованию ангидритизированного хартзальца из карналлит-кизеритовой бороносной породы с участием хлоридно-кальциевых рассолов пласта «основной доломит». При этом возникали хлоридно-магниевые рассолы, очень богатые бором (до 1100 г/т), которые при заимствовании кремния из глинисто-битуминозного материала могли образовать данбурит. К таким же участкам приурочены и проявления стронциевых боратов. Источником стронция могли служить те же хлоридно-кальциевые рассолы, количество элемента в которых достигает 1400 г/т (Herrmann, Hoffmann, 1961).

По другим минералам бора из цехштейна ГДР и ФРГ имеющиеся сведения весьма неполны и не позволяют сделать определенного заключения об их происхождении.

Материалы Ф. Хайде и других, указанных выше исследователей соленосного цехштейна, позволяют сделать вывод, что прослои ашарита и стяжения стасфуртита, встречающиеся совместно с кизеритом в горизонтах калийно-магниевых солей с ненарушенным залеганием, имеют скорее всего седиментационно-диагенетическое происхождение, в то время как борацит, сульфоборит и другие бораты — вторичное. Тесная ассоциация боратов с кизеритом наблюдалась и нами в отложениях кунгура юго-востока Русской платформы. Уплотненные линзовидные стяжения преображенскита ($3\text{MgO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$) лимонно-желтого цвета размером 0,5—1,0 см образуют прослои в тонкослоистой сильвинит-ки-

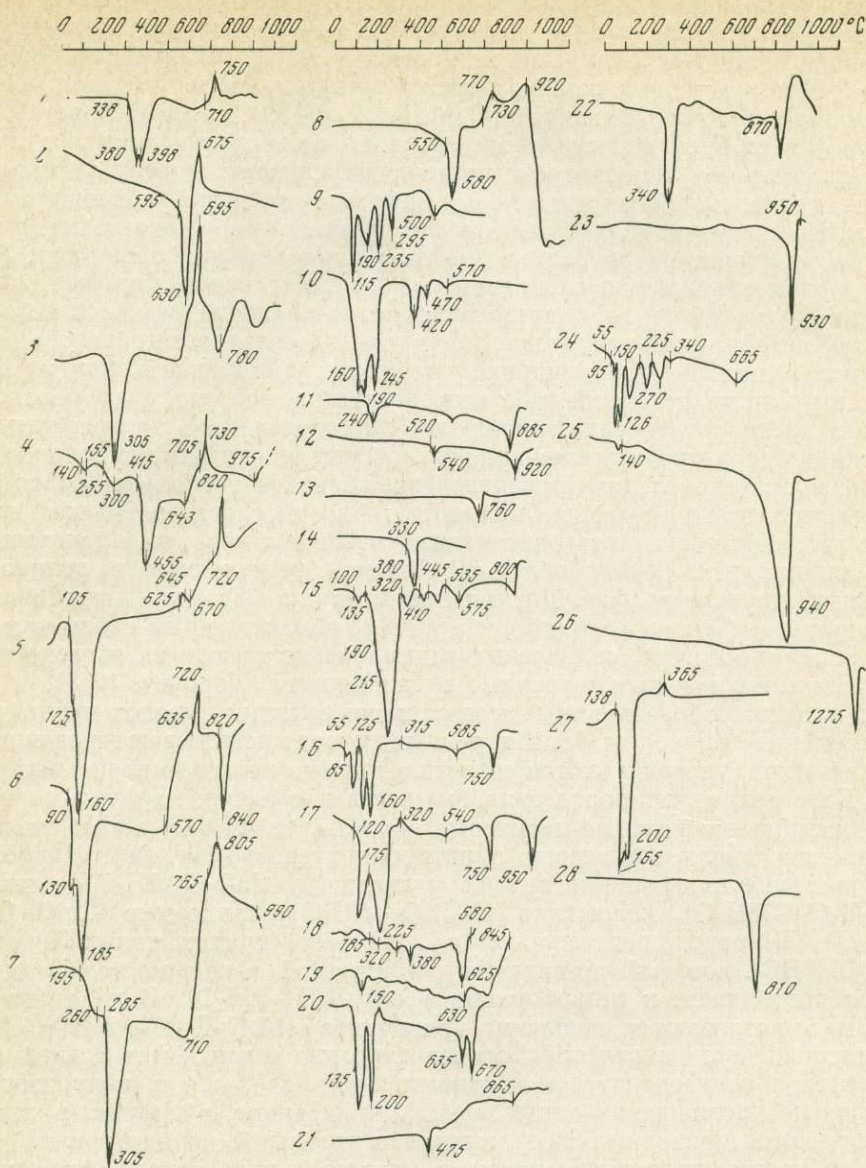
зеритовой породе и приурочены к слоям кизерита, имеющим мощность 2—3 см. Наряду с такой формой выделения минерал встречается и в виде сплошных скрытокристаллических масс, образующих небольшие линзы или заполняющих секущие трещины. Подобные формы характерны и для гидроборацита ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), который присутствует как в виде округлых стяжений размером от нескольких миллиметров до сантиметров в слоистых сильвинит-полигалитовых породах и в соленосных глинах калийных зон, так и в виде материала, залечивающего трещины. Но стяжения гидроборацита не образуют выдержанных прослоев, они беспорядочно разбросаны в пределах определенного слоя (фиг. 32).

Условия нахождения скоплений ромбовидных кристаллов калиборита (до 1,5 см) в этом же разрезе весьма сходны с описанными для борацита цехштейна и их появление, по-видимому, связано с процессами перекристаллизации солей, широко развитыми в соляных куполах. Для указанных нами стяжений преображенскита и, вероятно, гидроборацита можно предполагать седиментационно-диагенетическое происхождение. Сложная тектоника соляных куполов, отсутствие подземных выработок не позволяют проследить распределение боратов настолько подробно, чтобы генетические выводы были достаточно обоснованы. По этой причине затруднительно дать однозначный ответ в отношении происхождения хильгардита, сульфоборита, пробертита, встреченных в солянокупольных структурах (фиг. 35), а также и других боратов (гидроборацита, ашарита, борацита, калиборита и др.), обнаруженных среди каменной соли, ангидритов, соленосных глин, хотя по поводу их эпигенетического генезиса имеются и твердые высказывания (Коробов, 1963).

В процессе образования гипсовых шляп соляных куполов первичные и вторичные минералы бора коренных пород испытывают различные превращения, переотлагаются; возникает много новых минеральных видов. Если в коренных породах преимущественно распространены магниевые, калийные и калийно-магниевые бораты, то в коре выветривания образуется много кальциевых и натрокальциевых (фиг. 42). Наиболее распространены среди последних улексит ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), иниоит ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), колеманит ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), пандермит ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Широко представлены в гипсовых шляпах также ашарит $\text{Mg}(\text{OH})\text{B}_2\text{O}_4$, который, по-видимому, в основной своей массе является новообразованием, и гидроборацит ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В виде сплошных масс встречаются скопления калиборита ($\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Подавляющая часть скоплений боратов гипсовых шляп имеет остаточный характер и унаследована от коренных пород, хотя в них и произошли различные превращения одних минеральных видов в другие, а также наблюдаются признаки переотложения и вторичной концентрации.

Необходимо специально отметить находку в виде идиоморфных кристалликов (0,3 мм) в соляном куполе Западный Азгир редкого боросиликата — сирлезита ($\text{NaBSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), вероятно, диагенетического происхождения, приуроченного к прослоям вулканического туфа и пепла в каменной соли и тенардитовой породе (Лобанова, 1960), а также говлита $\text{Ca}_6\text{Si}_7\text{B}_9\text{O}_9(\text{OH})_5$ в гипсо-ангидритовых породах Башкирии (Воронова, 1962). Пока что — это единственные находки указанных минералов в соленосных осадках кунгура. Другие бораты встречаются в этих отложениях на большой площади их распространения в юго-восточной части Русской платформы.

Распределение боратов в разрезе соленосного кунгура таково, что несомненно приуроченность подавляющего количества их проявлений к зонам калийных солей. В толщах калийных солей обнаружено и наибольшее разнообразие минеральных видов боратов и их скопления. За пределами этих зон они встречаются спорадически, редко в виде скоплений, а обычно в виде единичных незначительных проявлений среди гипсо-ангидритовых пород и каменной соли. Если характер распределения,



Фиг. 42. Дифференциальные кривые нагревания минералов (по материалам автора)

Минералы из Прикаспия: 1 — колеманит; 2 — ашарит; 3 — калиборит; 4 — пандермит; 5 — иниит; 6 — улексит; 7 — гидроборатит; 8 — преображенскит. Челкарское месторождение: 9 — бишофит; 25 — ангидрит. Индерский соляной купол: 14 — кизерит; 15 — каннит; 21 — гергит; 24 — эпсомит; 25 — известняк; 27 — гипс. Старобинское месторождение: 13 — силвин; 28 — галит. Калужско-Гольинское месторождение: 16 — шенит; 17 — леонит. Гаурдакский район: 10 — карналлит. Месторождение Шабыр-Куль: 11 — тенардит. Месторождение Джельды-Су: 12 — глауберит. Месторождение Трона, Калифорния: 18 — ганксит. Месторождение Гектор, Калифорния: 19 — гекторитовая глина. Озеро Серлс, Калифорния: 20 — астраханит. Жиланское месторождение: 22 — полигалит. Стебникское месторождение: 23 — лангбейнит

условия залегания, текстурно-структурные особенности некоторых боратов калийных солей позволяют предполагать их седиментационно-диагенетическое происхождение, то для боратов остальных частей разреза скорее можно предположить на основании тех же данных эпигенетический генезис. Особенно это относится к боратам гипсо-ангидритовых пород (гидроборатит, улексит), которые могут формироваться за счет бора, высвобождающегося при замещении ангидрита гипсом, что уже обсуждалось нами ранее.

Терригенно-хемогенные осадки

Эти образования изучались на примере соленосных глин и мергелей. Результаты определения элементов представлены в табл. 25, на фиг. 31, 34.

Цезий, бериллий, галлий, германий, тантал, селен, теллур в соленосных глинах не обнаружены ($<1—<5$ г/т); для лития, рубидия, скандия, галлия, редких земель, циркония, ниобия прослеживается тенденция увеличения их содержания с ростом терригенной составляющей в составе галопелитов, что проявляется в росте суммы $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Количество редких элементов в изучавшихся соленосных глинах, как правило, ниже их содержания в «средних» глинах (Turekian, Wedepohl, 1961). На него не влияет заметным образом положение галопелитов в разрезе, парагенезис солей, среди которых они находятся. Так, в соленосной глине из зоны карналлитов Предуралья обнаружено 85—90 г/т рубидия, меньше чем в галопелитах из красных сильвинитов (130 г/т) и из зон подстилающей каменной соли (100 г/т). Однако с количеством терригенного материала, находящегося в соленосных глинах, корреляция хорошая. В галопелитах из карналлитовой толщи его содержание — самое незначительное.

В мергелях обнаружены литий, рубидий, скандий, галлий, цирконий. Количество этих элементов в них меньше, чем в галопелитах из тех же разрезов (фиг. 31, 34), что соответствует меньшей роли терригенной составляющей в составе мергелей. Значительных изменений содержания редких элементов в этих породах из разных частей разреза одного месторождения и в этой породе из различных месторождений не наблюдается.

Бор, стронций. Для этих элементов определенной зависимости их содержания от количества терригенной примеси не проявляется. В то же время максимальное содержание бора в галопелитах (~ 3000 г/т) контролируется положением их в разрезе. Оно обнаружено в глинах, контактирующих с бороносным прослоем, и несомненно определяется примесью боратов. Проявляется и региональная обогащенность элементом галопелитов Прикаспия (табл. 25). Так как в собственно хемогенных осадках (за исключением боратов) элемент находится в весьма незначительных количествах (с чем мы познакомились ранее), а примесь собственных минералов встречается не часто, то следует думать, что концентрация бора в большинстве галопелитов зависит от резко изменчивого его содержания в терригенной составляющей, то есть наблюдается та же схема распределения элемента, что и в соленосных глинах из других формаций. Бораты не образуют в галопелитах значительных скоплений. Наиболее часто в них встречаются желваки гидроборачита размером до нескольких сантиметров. Они образуют борную минерализацию в пластах соленосных глин, приуроченных, как правило, к зонам калийных солей. Генезис гидроборачита и других боратов, обнаруженных в ассоциации с галопелитами, мы уже обсуждали при рассмотрении борпроявлений в хемогенных осадках цехштейна и кунгура.

В связи с резким уменьшением роли терригенной части породы, в мергелях (по сравнению с соленосными глинами) найдены меньшие содержания бора (6—145 г/т). Но в этих образованиях из рассматриваемой формации встречаются иногда бораты эпигенетического происхождения (люнебургит, борацит в гипсоносном мергеле цехштейна у Люнебурга), примесь которых может резко увеличить количество элемента в некоторых пробах. Определенной зависимости содержания бора в изучавшихся нами мергелях от положения их в разрезе не наблюдается (фиг. 31—37).

В соленосных глинах из формации внутриконтинентальных солеродных морей для стронция наблюдается четкая корреляция с кальцием. При увеличении количества последнего растет и содержание стронция.

Таблица 25. Состав соленосных глин и содержание в них редких элементов

| Регион | % | | | | | | | | | | | | |
|---------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|-------|-----------------|-----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | Cl | CO ₂ | SO ₃ |
| Верхнекамский | 30,47 | 8,82 | 0,47 | 3,82 | | 0,05 | 7,51 | 6,40 | 5,28 | 5,58 | 12,01 | 1,64 | 6,91 |
| То же | 37,40 | 14,95 | 0,12 | 1,09 | — | 0,09 | 6,82 | 8,60 | 1,50 | 6,52 | 3,69 | 6,76 | 5,34 |
| » | 41,12 | 12,52 | 0,56 | 6,02 | | 0,05 | 6,38 | 5,90 | 2,88 | 2,67 | 2,37 | 5,93 | 6,68 |
| Прикаспий | 12,95 | 4,02 | 0,26 | 2,01 | 1,23 | Следы | 8,45 | 23,06 | 1,40 | 1,52 | 2,72 | 6,14 | 29,86 |
| » | 22,80 | 6,15 | 0,39 | 1,68 | 0,95 | » | 15,84 | 11,54 | 1,40 | 2,43 | 3,17 | 10,85 | 16,65 |
| » | 23,72 | 5,73 | 0,41 | 3,27 | 1,03 | » | 18,10 | 4,90 | 3,13 | 7,67 | 6,60 | 11,38 | 9,65 |

Таблица 25 (окончание)

| Регион | г/т | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|----|------|-----|------|----|----|------|----|----|----|------|----|----|----|----|----|
| | Li | Rb | Cs | Sr | B | Be | Sc | Ga | In | Cd | Tl | Ge | TR | Zr | Nb | Ta | Se | Te |
| Верхнекамский | 40 | 85 | <5 | 350 | 175 | <1 | 6 | 12 | 0,05 | <5 | <1 | <3 | <100 | 45 | 5 | — | <1 | <1 |
| То же | 60 | 130 | <5 | 690 | 120 | <1 | 13 | 20 | 0,1 | <5 | <1 | <3 | <100 | 22 | 7 | <5 | <5 | <1 |
| » | 70 | 100 | <5 | 240 | 160 | <1 | 9 | 15 | 0,02 | <5 | <1 | <1 | 100 | 52 | 5 | <5 | <1 | <1 |
| Прикаспий | 20 | 40 | <5 | 3000 | — | <0,5 | 5 | 8 | — | <5 | <1 | <1 | <100 | 20 | ~1 | <1 | <4 | <1 |
| » | 30 | 60 | <5 | 700 | 400 | <1 | 3 | 10 | — | <5 | <1 | <3 | <100 | 40 | 7 | <1 | <1 | <1 |
| » | 30 | 70 | <5 | 290 | 620 | <1 | 5 | 8 | — | <5 | <1 | <1 | <100 | 40 | 7 | <1 | <1 | <1 |

Галопелиты Предуралья характеризуются величинами отношения Ca : Sr, которые находятся в пределах 90—177, соленосные глины Прикаспия — в пределах 147—120, и только в одной пробе из последнего района встречено большое количество стронция (3000 г/т), благодаря чему отношение Ca : Sr понизилось до 56,5. В составе галопелитов значительную роль играют сульфаты и карбонаты кальция (табл. 25), которые, как мы уже убедились ранее, всегда содержат значительное количество стронция — большее, чем терригенная составляющая соленосных глин (в «средних» глинах 300 г/т). Поэтому следует думать, что указанные выше минералы, наряду с терригенной частью, контролируют, в основном, содержание элемента в галопелитах, о чем говорят и величины отношения Ca : Sr в них. И только в некоторых пробах соленосных глин, вероятно, за счет примеси целестина обнаруживаются значительные количества стронция и низкие величины отношения Ca : Sr (например, в пробе из Прикаспия). Об ассоциации целестина с карбонатными породами, подстилающими формации солеродных морей, мы уже говорили ранее. Аутигенные карбонаты кальция вместе с гипсом и ангидритом входят в состав галопелитов, поэтому наличие в них целестина должно быть вполне естественным.

Все сказанное выше в полной мере характерно и для мергелей. Так как терригенная часть породы (по сравнению с соленосными глинами) в мергелях менее значительна, а присутствие целестина в них отмечалось неоднократно, содержание стронция достигает иногда значительной величины (3190 г/т). Такое количество элемента обнаружено нами в доломитистом мергеле из пачки ангидрито-доломитовых пород, подстилающих галогенные отложения Предуралья. Сравнительно высокое содержание стронция найдено и в доломитистом мергеле из перекрывающей толщи (фиг. 31). Однако сколько-нибудь значительных скоплений целестина в мергелях из галогенных осадков рассматриваемой формации не встречено.

IV. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛАХ И ПОРОДАХ ГАЛОГЕННЫХ ФОРМАЦИЙ

Полученный нами цифровой материал по редким элементам в обобщенном и упорядоченном виде представлен в табл. 26, которая демонстрирует результаты изучения главным образом средних проб. Анализ этой таблицы, а также обсуждавшихся ранее других наших материалов и отчасти литературных данных о распределении элементов позволяет сделать ряд общих выводов. Вначале мы остановимся на хемогенных осадках.

ХЕМОГЕННЫЕ ОСАДКИ

Литий. Материалы по распределению элемента в соленосных отложениях, представленные в предыдущей главе, однозначно свидетельствуют о том, что литий практически отсутствует (<5 г/т) в чисто хемогенных осадках древних и современных солеродных бассейнов вне зависимости от типа галогенной формации, региона, гидрохимии материнского водоема, содержания элемента в его рассолах, степени их концентрирования, положения пород и минералов в разрезе, их парагенезиса, стадии образования, седиментационного или эпигенетического происхождения солей, их минерального вида и т. д. Аутигенные минералы лития в породах седиментационного цикла до сих пор не известны. Не были они обнаружены и нами при изучении соленосных отложений. Как показывают результаты анализов, представленные в табл. 26 (данные автора), не наблюдается в заметных количествах и соосаждения элемента с кристаллизующимися солями. Изоморфное рассеивание лития в минералах магматического цикла (в основном, в алюмосиликатах) идет по гетерогенным схемам путем замещения главным образом ионов магния, железа и алюминия с привлечением для компенсации валентности ионов алюминия и кремния. Этому в немалой степени способствуют высокие температуры и большие давления, при которых протекают магматические процессы. Из перечисленных элементов в солях широко распространены только магниевые. Алюминийсодержащие и железосодержащие эвапориты не известны. И только в соленосных глинах и глинистых солях в результате диагенетическо-эпигенетических процессов за счет терригенного материала образуются весьма редкие минералы: коеннит $[Mg_9Al_4Cl_5(OH)_{22} \cdot 7H_2O]$, дугласит $(K_2FeCl_4 \cdot 2H_2O)$, риннеит (NaK_3FeCl_6) и эритросидерит $(K_2FeCl_5 \cdot H_2O)$ — вторичное образование по риннеиту. Присутствуют диагенетическо-эпигенетический сидерит, пирит, магнетит, лимонит, гематит. Описан также хлорид алюминия и двухвалентного железа — цирклерит (Stewart, 1963). Помимо проблематичности самого вхождения лития в кристаллические решетки этих минералов (в пирите из соленосных глин Верхнекамского района нами он не обнаружен (<5 г/т), уже из-за их незначительной распространенности в

галогенных осадках они не могли бы оказать заметного влияния на судьбу элемента в процессах галогенеза, к тому же и формируются эти минералы на постседиментационной стадии.

Кремнийсодержащие эвапориты также практически не известны. Отмечавшаяся на оз. Эльтон садка из концентрированных рассолов магниевого силиката типа сепиолита — полигорскита (Васильев, 1956), по-видимому, не является широко распространенным явлением вследствие бедности морских рассолов кремнием на стадии отложения солей. Аутигенные минералы этого ряда в солях могут образоваться, вероятно, в основном лишь при диагенезе — эпигенезе глинистых илов солеродных бассейнов за счет терригенного материала. Кальциевые боросиликаты, говлит $\text{Ca}_2\text{SiB}_5\text{O}_9(\text{OH})_5$ и данбурит ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), встречающиеся в галогенных отложениях, также, очевидно, не являются эвапоритами, а принадлежат к диагенетическо-эпигенетическим образованиям.

Таким образом, из тех элементов, которые обычно изоморфно замещаются литием, в эвапоритах практически присутствует только магний. Замещение двухвалентного иона магния на одновалентный ион лития, которые имеют близкие размеры (Ni^{1+} —0,68 Å; Mg^{2+} —0,66 Å), осуществляется в алюмосиликатах магматического происхождения обычно с привлечением трехвалентного алюминия по формуле $2\text{Mg}(\text{VI})^{2+} \leftarrow \leftarrow \text{Li}(\text{VI})^{1+} + \text{Al}(\text{VI})^{3+}$. Но в магниевых солях алюминия нет, как нет и других элементов, которые необходимы для компенсации избыточной валентности. По-видимому, неблагоприятна и кристаллическая структура этих солей. Во всяком случае магниесодержащие эвапориты, подобно всем остальным, лития практически не содержат (табл. 26). Он не найден нами и в астраханите ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), образовавшемся из высоколитиеносных рассолов оз. Сёрлс. Можно было бы в какой-то степени допустить изоморфное замещение литием магния в магниевых боратах с привлечением трехвалентного бора для компенсации излишней валентности. Но, вероятно, структура боратов не способствует развитию этого процесса. Интересно отметить, что мы не обнаружили лития ($< 5 \text{ з/т}$) и в ашарите $\text{Mg}(\text{OH})\text{BO}_2$ эндогенных месторождений (Айт Аман, Марокко, Бакал, Урал). Общим неблагоприятным фактором являются незначительная температура и давление, при которых протекает галогенез, в результате чего близость ионных радиусов магния и лития, очевидно, не может компенсировать различие в валентности и в характере структур соединений этих элементов. Возможность изоморфного замещения литием других катионов солей по данным табл. 27, в которой приведены физико-химические параметры элементов, красноречиво свидетельствует о еще более значительных трудностях в его осуществлении.

С небольшой величиной ионного радиуса элемента связано и такое важное для геохимии лития явление, как очень сильное поляризующее действие лития и как следствие высокая гидратированность его иона в водных растворах, гораздо большая, чем у других щелочных и щелочно-земельных металлов. Гидратная оболочка несомненно должна осложнять осаждение лития в солевых системах и формирование этим элементом собственных и двойных соединений, а гидратация его солей в большой мере затрудняет образование ими изоморфных соединений (Воскресенская, Янатьева, 1937).

Ориентировочные опыты по сосаждению лития с NaCl , проведенные автором совместно с А. Ю. Малевским в лаборатории экспериментальной геохимии ИМГРЭ, подтверждают трудность изоморфного рассеивания лития в природных солях. Длительная перекристаллизация определенной навески галита при комнатной температуре в водной среде, насыщенной NaCl и содержащей 0,01% растворенного лития, показала, что коэффициент распределения (I) микроэлемента между твердой и жидкой фазами ($I = C_1 : C_2$, где C_1 — содержание микрокомпонента в твердой фазе, а C_2 — содержание микрокомпонента в сухом остатке жидкой фазы) зна-

Таблица 27. Некоторые физико-химические параметры Li, Rb, Cs, Sr, В и главных катионов солей (по Rösler, Lange, 1965)

| Элемент | Валентность | Атомный вес | Радиус атома, Å | Радиус иона, Å | Ионный потенциал | Потенциал ионизации, эв | Электроотрицательность, ккал/г·атом | Коэффициент поляризации | Коэффициент поляризуемости |
|---------|-------------|-------------|-----------------|----------------|------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| K | 1 | 39,02 | 2,35 | 1,33 | 0,75 | 4,34 | 110 | 0,6 | 0,87 |
| Rb | 1 | 85,48 | 2,48 | 1,47 | 0,68 | 4,18 | 97 | 0,5 | 1,87 |
| Cs | 1 | 132,91 | 2,67 | 1,67 | 0,60 | 3,89 | 89 | 0,4 | 2,79 |
| Mg | 2 | 24,32 | 1,60 | 0,66 | 3,03 | 14,97 | 171 | — | — |
| Li | 1 | 6,94 | 1,55 | 0,68 | 1,47 | 5,39 | 125 | 1,7 | 0,075 |
| Na | 1 | 22,99 | 1,85 | 0,97 | 1,03 | 5,14 | 118 | 1,0 | 0,21 |
| Ca | 2 | 40,08 | 1,97 | 0,99 | 2,02 | 11,80 | 137 | — | — |
| Sr | 2 | 87,63 | 2,15 | 1,12 | 1,78 | 11,00 | 125 | — | — |
| B | 3 | 10,82 | 0,98 | 0,23 | 13,04 | 8,296 | 290 | — | — |

чительно меньше единицы, что свидетельствует о том, что литий практически не переходит в осадок вместе с галитом, а остается в рассоле.

Приведенные выше материалы о распределении элемента в эвапоритах находятся и в полном соответствии с экспериментальными данными изотерм растворимости тройных и четверных солевых систем, в которых присутствует хлорид, карбонат или сульфат лития, соответствующие соли одного или двух щелочных или щелочноземельных металлов и H_2O (Блидин, 1953; Уразов, Лифатова, 1944; Воскресенская, Янатьева, 1937; Лепешков и др., 1958, 1959, 1960, 1961, 1962; Шевчук, 1961, 1962; Дружинин и др., 1964). Литий переходит в осадок в виде собственной соли, а также двойной или тройной соли (литиевый карналлит — $LiCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$, двойные и тройные сульфаты с Na, NH_4 , K) только при значительных его содержаниях в растворе (нижний предел 0,2% — карбонатные системы). Необходимость высоких концентраций частично объясняется хорошей растворимостью $LiCl$ и Li_2SO_4 , более чем в два раза превышающей (табл. 28, 29), например, растворимость аналогичных соединений Na и K (по Остроушко и др., 1960; Справочник химика, т. II, 1965). В насыщенном растворе карбоната лития при 20° С содержание элемента равняется 0,26%. Следует отметить что хлорид элемента обнаруживает в водных системах высаливающее действие по отношению к хлоридам щелочных и щелочноземельных металлов (Блидин, 1953; Остроушко и др., 1960; Воскресенская, Янатьева, 1937). Соли Li в водных средах, по данным работ тех же авторов, не образуют твердых растворов ни с одной из солей щелочных и щелочноземельных металлов. Есть лишь указания на возможность ограниченного изоморфизма двойных солей $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ и $Rb_2SO_4 \cdot 3Li_2SO_4$ с $LiSO_4$ при содержании последней в растворе около 14—20% (Лепешков и др., 1958; Шевчук, 1962).

Таким образом, в солевых системах для перехода лития в осадок в виде собственных соединений необходимы очень высокие его содержания в рассолах (особенно в сульфатных и хлоридных), которые в природе, по-видимому, не наблюдаются. Подтверждением этого являются материалы по современным осолоняющимся конечным бассейнам стока, которые будут рассмотрены ниже.

Полученным данным о распределении лития в хемогенных осадках солеродных бассейнов (Бойко, 1963₁, 1964, 1966₁₋₃, 1967 и др.) в основном соответствуют материалы Н. И. Забродина (Забродин и др., 1960) о его содержании в солях некоторых месторождений Советского Союза и результаты аналитического изучения галогенных отложений ряда районов Украины (Сливко, Петриченко, 1967). Однако мы не обнаружили значительного содержания лития (до 500 г/т) в полигалитах и боратах,

Таблица 28. Растворимость некоторых солей щелочных и щелочноземельных металлов (в г) на 100 г H₂O; t=20–30°С

| Анион | Li | Mg | Na | K | Rb | Cs | Ca | Sr |
|-----------------|------|-------|------|-------|-------|-------|---------|--------|
| Cl | 78,5 | 54,6 | 36,0 | 34,0 | 91,2 | 186,5 | 74,5 | 52,7 |
| SO ₄ | 34,2 | 33,7 | 19,4 | 11,1 | 36,4 | 178,6 | 0,208 | 0,0132 |
| CO ₃ | 1,33 | 0,014 | 21,5 | 111,7 | 450,0 | 260,7 | 0,00146 | 0,0011 |

Таблица 29. Растворимость в H₂O некоторых боратов (в г) на 100 г растворителя при t=25°С (по Яржемскому, 1968)

| Минерал | Формула | Растворимость | Содержание в растворе B ₂ O ₃ |
|--------------|---|---------------|---|
| Калиборит | KMg ₂ B ₁₁ O ₁₉ ·9H ₂ O | 0,7 | 0,52 |
| Улексит | NaCaB ₅ O ₉ ·8H ₂ O | 0,7 | 0,47 |
| Гидроборацит | CaMgB ₆ O ₁₁ ·6H ₂ O | 0,34 | 0,23 |
| Индерит | Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O | 0,298 | — |
| Ашарит | Mg (BO ₂) (OH) | 0,017 | 0,008 |
| Иниоит | Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·13H ₂ O | 0,323 | 0,21 |
| Бура | Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O | 3,86 | 1,39 |

о котором сообщают Н. И. Забродин и др. Эти авторы исследовали не мономинеральные пробы, а соленосные породы, содержащие различные примеси, в том числе и терригенный материал. Это могло быть одной из причин определения относительно большого количества элемента. Несовершенство аналитической методики, применявшейся в то время, могло также оказать влияние на полученные цифры.

Вызывают удивление и недавно опубликованные цифры, характеризующие повышенное содержание лития в преображенските — 3MgO·5B₂O₃·4 1/2H₂O — до 47 г/т в породе, содержащей этот минерал, а также метод, с помощью которого они были получены Б. И. Смирновым (1966). Автор определял количество элемента не в минералах, а в соленосных породах, и затем полученные цифры с помощью методов математической статистики пересчитывал на минералы солей. Как уже было нами показано ранее, за счет терригенной примеси содержание лития в породах может достигать заметной величины. Естественно, что пересчет количества элемента, определенного в такой пробе, на минералы эвалоритов может дать результат, который будет весьма далек от истины. Поразительно, что Б. И. Смирнов не проверял прямым аналитическим методом содержание лития в преображенските, полученное им с помощью математики. В нескольких пробах преображенскита из того же месторождения элемент нами не был обнаружен (< 5 г/т).

В литературе имеются и сообщения о значительном содержании элемента в магнезитах. В этом минерале из соленосных, по-видимому, плейасовых отложений, в районе гор Мэдде (юго-запад Невады, США) обнаружено от 850 до 8200 г/т. Есть указание, что магнезит содержал примесь (сб. «Щелочные металлы», 1949 г.). Но если состав примеси соответствует составу даже гекторитовой глине, которая характеризуется наивысшим количеством лития среди осадочных образований (Бойко, 1964), что вполне допустимо, то столь высокое содержание элемента

одной примесью объяснить не удастся. Второе сообщение касается небольшого стяжения магнезита из соленосной цехштейновой толщи района Унтербрайтбах (ФРГ), в котором определено 900 г/т Li (Hartwig, 1955). О наличии примесей данных нет. Эти цифры были получены с помощью химических методов анализа, которые характеризуются для лития низкой чувствительностью и точностью. Их достоверность вызывает сомнение. Они противоречат также экспериментальным данным по поведению лития в карбонатных солевых системах, так как изоморфного его рассеивания не наблюдается, а для образования собственных соединений, которые могли бы быть примешаны к магнезиту, необходимы очень высокие содержания элемента в материнских растворах, о чем говорилось выше.

На основании рассмотренных материалов можно, очевидно, сделать вывод, что элемент в процессе галогенеза, протекающем в солеродных бассейнах всех гидрохимических типов, не образует собственных минералов и не соосаждается с солями, а то его количество, которое первоначально находилось в водоемах и которое поступало в них в ходе осолонения с водами, питающими эти бассейны, должно, по-видимому, концентрироваться в жидкой фазе.

Редкие элементы «литиевой» группы. Распределение в эвапоритах бериллия, скандия, галлия, индия, редких земель, циркония, ниобия, тантала, селена, теллура, рения характеризуется теми же особенностями, что и лития. Эти элементы литиевой группы также практически отсутствуют в чисто хемогенных осадках вне зависимости от геологических условий и обстановки образования солей. Для них не известны собственные минералы — эвапориты, формирующиеся в процессе седиментации. А возможности для изоморфного рассеивания большинства из них в кристаллизующихся солях, очевидно, сильно ограничены вследствие резкого отличия в размере и других физико-химических показателей их ионов, присутствующих в рассолах, от показателей ионов основных компонентов эвапоритов (Green, 1959).

И только близость ионных радиусов Ca^{2+} (0,99 Å), Sr^{2+} (1,20 Å), K^{1+} (1,33 Å), Na^{1+} (0,97 Å) и TR^{3+} (0,8—1,04 Å) как будто бы позволяет предположить вхождение в кристаллические решетки их солей незначительного количества редких земель, не определяемого применяющимися методами анализа из-за недостаточной их чувствительности. Однако ничтожное содержание редкоземельных элементов в водах, питающих солеродные бассейны (см. табл. 45), необходимость компенсации излишней валентности при замещении указанных выше ионов на трехвалентные ионы редких земель, низкие температуры и давление, при которых протекает галогенез, заставляют думать, что вероятность широкого развития подобного изоморфизма очень мала. В то же время в ангидрите, гипсе, целестине, барите эндогенных редкоземельных месторождений количество редких земель достигает десятых долей процента, а иногда и целых процентов (Семенов, 1963). Указанные минералы имеют, в основном, гидротермальный генезис (а гипс — также и гипергенный) и формировались в среде, отличающейся высоким содержанием рассматриваемых элементов. Так что изоморфное вхождение редких земель в минералы, распространенные в соленосных осадках, очевидно, принципиально возможно. Поэтому установленное нами практическое отсутствие редких земель в эвапоритах (<10 г/т; табл. 26) должно быть, по-видимому, в основном, связано с незначительным их количеством в осолоняющихся бассейнах.

Кроме редких земель, учитывая данные по минералам эндогенного происхождения, изоморфное рассеивание в солях можно было бы предполагать для скандия, селена и теллура. Для скандия наиболее вероятно замещение в эвапоритах магния, так как размеры их ионов довольно близки (Sc^{3+} —0,83 Å; Mg^{2+} —0,66 Å). В эндогенных алюмосиликатах

такая схема изоморфизма осуществляется с привлечением алюминия, при этом одновременно с магнием замещается ион кремния. Но последние элементы не участвуют в строении кристаллических решеток эвапоритов, что мы уже отметили при рассмотрении возможности изоморфного рассеивания в солях лития. Кроме того, отрицательное действие оказывают и другие факторы, упоминавшиеся в разделе, посвященном литию и редким землям. Поэтому возможности изоморфного вхождения скандия в магнийсодержащие эвапориты следует оценивать как весьма неблагоприятные, что и подтверждается практическим отсутствием элемента в этих солях, как, впрочем, и во всех остальных ($<1 \text{ г/т}$; табл. 26).

Для селена и теллура наиболее вероятно изоморфное замещение серы. Кристаллохимические свойства их ионов довольно близки, а изоморфное рассеивание этих редких элементов в сульфиде эндогенного происхождения широко распространено. Можно было допустить, что и в гипергенных сульфатах селен и теллур будут обнаружены. Однако в действительности этого не наблюдается. В многочисленных пробах сульфатов, а также и других эвапоритов из самых различных соленосных толщ селен и теллур нами не обнаружены ($<0,5 \text{ г/т}$). Селен и теллур не были встречены ($<0,5 \text{ г/т}$) также при анализе единичных проб сульфатов из галогенных отложений В. М. Гольдшмидтом (1938), Н. Д. Синдеевой (1959), Муром (Stewart, 1963). Вероятно, это объясняется, в частности, как предполагал В. М. Гольдшмидт (1938), тем, что окислительный потенциал зоны гипергенеза недостаточен для нахождения селена и теллура в шестивалентном состоянии, и они присутствуют в водах солеродных бассейнов в виде селенит- и теллурит-ионов или в элементарной форме, а поэтому их соосаждение с сульфатами возможно лишь в следах. Не последнюю роль в практическом отсутствии селена и теллура в эвапоритах играет и очень низкое, по-видимому, содержание элементов в материнских рассолах. Следует отметить, что мы не обнаружили селена и теллура и в диагенетическо-эпигенетическом пирите из соленосных глин Верхнекамского района ($<0,5 \text{ г/т}$).

Полученные нами материалы по распределению редких элементов «литиевой» группы в хемогенных осадках солеродных бассейнов (Бойко, 1963^{1,2}, 1966^{1,3}) согласуются с имеющимися немногочисленными литературными данными.

Бериллий. По данным А. А. Беуса (1960), количество элемента в нескольких образцах эпсомита, в галите, тенардите, мирабилите, глауберите, гипсе из ряда районов СССР меньше $0,2 \text{ г/т}$ (ниже чувствительности анализа). Только в одной пробе эпсомита, вероятно с примесью терригенного материала, было найдено $1,5 \text{ г/т}$ Ве. В 18 образцах известняков и доломитов, не входящих в состав галогенных формаций, из различных районов СССР в среднем содержится $0,2 \text{ г/т}$ Ве при максимальных значениях $2-4 \text{ г/т}$. По свидетельству автора, присутствие элемента контролируется нерастворимым силикатным остатком. Цифры, сообщаемые А. А. Беусом, полностью соответствуют нашим определениям. Очевидно, можно сделать вывод о том, что в пробах солей, лишенных примеси терригенного материала, количество бериллия меньше $0,1 \text{ г/т}$.

Галлий. В литературе имеются только сведения, помещенные в работе И. Бётона и др. (Burton a. oth., 1959). В единичных образцах галита, карналлита, каинита, кизерита, гипса и ангидрита этими авторами найдены следы галлия ($0,02-0,08 \text{ г/т}$). Степень чистоты проб не указывается. Вполне возможно, что в них присутствовала терригенная примесь. Данные И. Бётона вполне согласуются с цифрами, полученными нами. Ни в одной из проб солей галлий не был обнаружен ($<0,5-3 \text{ г/т}$), лишь в диагенетическо-эпигенетическом пирите из прослоя соленосных глин, приуроченного к зоне подстилающей каменной соли Верхнекамского района, элемент встречен в количестве около 1 г/т , что, по-видимому, связано с заимствованием галлия из терригенного материала.

ла. Очевидно в «чистых» образцах эвапоритов содержание галлия заведомо меньше 0,1 г/т.

Индий. Определение элемента в некоторых солях было проведено Д. М. Шоу (1959). Анализировались несколько сухих остатков воды Атлантического океана, селитра из Чили, образцы каменной соли, сильвинита и кепрока из соленосных отложений США. Индий не был найден ($<0,6$ г/т). В пробах, исследовавшихся нами, содержание элемента было ниже 0,01—0,1 г/т.

Германий. Содержание этого элемента в солях определялось И. Бёттоном и др. (Burton a. oth., 1959). В образцах галита, карналлита, каинита, кизерита, гипса, ангидрита обнаружены следы германия (0,02—0,6 г/т). Максимальное его количество встречено в гипсе и ангидрите. Степень чистоты проб не указывается. Вероятно присутствие терригенной примеси. Наши цифры (табл. 26) согласуются с этими результатами. Очевидно в эвапоритах, не загрязненных терригенным материалом, содержание германия заведомо меньше 0,1 г/т.

Цирконий. Цифры, сообщаемые Ф. Стьюартом (Stewart, 1963) и Х. Дегенхардом (1959), исчерпывают все имеющиеся в литературе сведения о цирконии в солях. По данным первого автора, в семи образцах галитовой породы из соленосных отложений нижнего карбона и верхней перми США цирконий не обнаружен ($<0,4$ г/т). В то же время в четырех пробах ангидритовой и полигалитовой породы из тех же галогенных толщ количество элемента находится в пределах 13—38 г/т. Сульфатные породы содержали, очевидно, терригенную примесь. Близкие цифры были получены Х. Дегенхардом (1959) по четырем образцам доломита, ангидрита и гипсовой брекчии из цехштейна ФРГ (4—26 г/т). По его свидетельству глинистая примесь полностью контролирует количество циркония в этих породах. Этот же автор сообщает, что содержание элемента в двух образцах каменной соли цехштейна находится в пределах 0,2—0,5 г/т, а в сильвините из тех же отложений — 0,1 г/т; вторичный сильвин из Стасфурта не содержал элемента ($<0,1$ г/т). Хотя Х. Дегенхардт и не сообщает сведений о наличии примесей в исследовавшихся солях, но из описания можно предполагать, что эвапориты были достаточно чистыми.

Цифры Ф. Дегенхардта, характеризующие количество циркония в легкорастворимых солях, а также и определенное им содержание элемента в океане вызывают сомнение. Они были получены химическим методом после предварительного концентрирования элемента. Содержание циркония в морской воде, обнаруженное этим исследователем (0,004 г/т), не подтвердилось последующими работами (Виноградов, 1967). В действительности количество элемента в океане равно $(1-4 \cdot 10^{-5})$ г/т, то есть на два порядка ниже. По-видимому, завышено и количество элемента в солях. Наши материалы свидетельствуют о том, что в карбонатных породах, ангидритах и гипсах, не содержащих заметной примеси глинистого материала, цирконий отсутствует (<5 г/т). Подобный результат мы получили и по остальным пробам «чистых» солей. Очевидно в эвапоритах, лишенных всяких примесей, количество элемента меньше 1 г/т.

Рубидий. Собственные минералы этого элемента в природе до сих пор не известны. Не обнаружены они и нами при исследовании соленосных осадков. Близость кристаллохимических свойств калия и рубидия (см. табл. 27) является причиной полного изоморфного рассеивания рубидия в эндогенных условиях в соединениях своего гораздо более распространенного кристаллохимического аналога. Минералы магматических пород, не содержащие калия, характеризуются весьма незначительным количеством элемента. Бедны рубидием и природные образования зоны гипергенеза, которые не обладают ярко выраженной сорбционной способностью и в состав которых не входит калий. В осадочных

породах не наблюдается четкой корреляции между количествами рубидия и калия, которая установлена для эндогенных процессов. Избирательное накопление рубидия каким-то определенным калийсодержащим минералом весьма характерно для зоны гипергенеза (Бойко, 1964).

Главенствующему мотиву геохимии элемента соответствует и схема распределения рубидия в хемогенных осадках галогенных толщ (Бойко, 1963_{1,2}, 1964, 1966_{1,2} и др.). Элемент обнаружен нами только в калийсодержащих минералах. Вхождение элемента в кристаллическую решетку других солей из-за очень больших отличий параметров рубидия от соответствующих показателей остальных катионов солей должно быть очень затруднено. И действительно, в эвапоритах, не содержащих калия, рубидий нами не встречен (<1 — <5 г/т). Следует еще раз подчеркнуть, что определение велось в мономинеральных, «чистых» пробах. При загрязнении их соленосной глиной или калийными минералами можно обнаружить и более заметное содержание микрокомпонента. Так, Ф. Стьюарт (Stewart, 1963), основываясь на данных С. Томсона и Д. Вардле (Thomson, Wardle, 1954), а также Г. Берга (Berg, 1929), сообщает о содержании 5—370 г/т Rb в каменной соли. Последняя цифра, даже учитывая возможность примеси, вызывает сомнение.

Хотя рубидий найден нами почти во всех содержащих калий эвапоритах (за исключением ганксита и гергеита), его количество в них далеко неодинаково. Наибольшие содержания элемента определены в хлоридах и хлоридно-сульфатных соединениях — карналлите ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и каините ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$). Калийно-магнезиальные сульфаты — лангбейнит ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), полигалит [$K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$], шенит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$), леонит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) обычно характеризуются меньшим количеством рубидия. Интересно, что среди хлоридных солей максимальные цифры получены по двойным кристаллогидратным соединениям. В сильвине (KCl), являющемся простой солью, содержание элемента, по-видимому, не поднимается выше десятков граммов на тонну. Наиболее высокое среднее (100 г/т) и максимальное (1610 г/т) содержание рубидия среди калийсодержащих минералов обнаружено в карналлитах. Если другие калийные соли могут содержать или не содержать в заметных количествах элемент, то в карналлитах он присутствует всегда. Рассмотрим теперь более подробно распределение рубидия в его минералах-носителях.

Сильвин. Результаты анализа проб сильвина из различных галогенных формаций (табл. 30) свидетельствуют о том, что обычно рубидий в этом минерале не обнаруживается (<5 г/т). Иногда количество элемента достигает 10—60 г/т. Закономерности изменения содержания рубидия в зависимости от геологических условий образования сильвина подметить не удалось. Но все же следует отметить, что наиболее значительные количества элемента встречены во вторичных сильвинах, образовавшихся, по-видимому, за счет разложения карналлита. В связи с этим повышенное содержание рубидия в сильвине из пестрых сильвинитов Предуралья (табл. 30) может рассматриваться в качестве одного из аргументов в пользу их вторичного происхождения при участии карналлитов. Подобное распределение элемента было зафиксировано и в сильвинах формации Прэри в Канаде (Wardlow, 1968). Если есть уверенность в надежности определения рубидия в сильвине, то его содержание может быть использовано в качестве одного из геохимических критериев первичного или вторичного генезиса минерала.

Наши данные хорошо согласуются с цифрами, опубликованными в работах Ю. М. Морачевского (1935, 1939) — 0—8 г/т Rb, Н. И. Забродина и др. (1960) — до 20 г/т Rb, Л. С. Ефименко и Е. И. Азаровой (1960) — 0—13 г/т Rb. В большинстве случаев перечисленные авторы проводили определение элемента не в мономинеральных пробах сильвина, а в породе (сильвинитах), поэтому полученные ими величины следует рас-

Таблица 30. Содержание рубидия в сильвинах и сильвините из различных месторождений в *т/г* (по материалам автора)

| Месторождение, район | Характеристика проб | Тип галогенной формации | Парагенез пород | Возраст отложений | Rb |
|----------------------------|---|-------------------------|---|-------------------|---------|
| Стебник, Прикарпатье | Сильвин эпигенетический | Заливная | Гнездо в каинитовой породе | N | < 5 (1) |
| Калушко-Гальинское, там же | Сильвинит | » | Линза сильвинита в сол. глине | » | < 5 (1) |
| То же | Сильвин эпигенетический | » | Прожилки, выделения в сильвините | » | 20? (1) |
| Старобинское, БССР | Сильвин седиментационный | » | Мощный пласт в каменной соли | D | < 5 (1) |
| То же | Сильвин » | » | То же | » | 9 (1) |
| » | Сильвинит | » | » | » | < 5 (1) |
| Тюбе-Гатан, Средняя Азия | То же | Краевая | Пласт в каменной соли | I ₃ | < 5 (2) |
| Предуралье | Сильвин эпигенетически | Солеродных морей | Линзочка в карналлите | P ₁ | 60? (1) |
| То же | Пестрый сильвинит | То же | Мощный пласт (Б) из зоны карналлит-сильвинита | » | 20? (1) |
| » | Сильвин эпигенетический | » | Выделение в пестром сильвините | » | 10 (1) |
| » | Сильвин седиментационный | » | Пласт полосчатого сильвинита (А) | » | < 5 (1) |
| » | Сильвин » | » | То же | » | < 5 (1) |
| » | Сильвинит » | » | Пласт красного сильвинита в каменной соли | » | 10 (1) |
| » | Сильвин » | » | То же | » | < 5 (1) |
| » | Сильвинит » | » | » | » | < 5 (1) |
| » | Сильвин » | » | » | » | < 5 (1) |
| » | То же | » | » | » | 10 (1) |
| Прикаспий | Сильвин седиментационно-диагенетический | » | Сильвинит-полигалитовая порода | » | 10? (1) |
| » | Сильвинит » | » | Пласт в каменной соли | » | 10 (1) |
| » | Сильвин » | » | То же | » | < 5 (2) |
| » | То же | » | Сильвинит-полигалитовая порода | » | 10 (1) |
| » | » | » | Сильвинит-кизеритовая порода | » | < 5 (1) |
| » | Сильвинит » | » | Пласт в каменной соли | » | < 5 (1) |
| » | Сильвин » | » | Прослой в карналлит-сильвинитовой зоне | » | 10 (1) |
| » | Сильвинит » | » | Пласт в каменной соли | » | < 5 (1) |
| » | Сильвин » | » | То же | » | < 5 (1) |

смагивать как приблизительные. Сообщение И. Н. Ладыниной и Г. Н. Аношина (1962) о сравнительно высоком среднем содержании рубидия в первичоседиментационных сильвинитах из Прикаратья (35 г/т) противоречит найденному экспериментально ими же самими коэффициенту распределения микроколичеств элемента между жидкой и твердой фазой, при кристаллизации сильвина¹ (0,38). Согласно величине коэффициента, которая меньше единицы, рубидий должен накапливать-

¹ В недавней работе И. Н. Маликовой (1967) сообщается, что коэффициент распределения рубидия при кристаллизации сильвина по 14 определениям равен 0,24.

ся при концентрировании рассолов в жидкой фазе и лишь незначительно входить в кристаллизующийся минерал. Необходимо отметить, что для ряда природных соединений, отличающихся высоким содержанием калия, применяющиеся обычно методы пламенной фотометрии и спектрального анализа не дают надежных результатов при определении рубидия. К таким образованиям в первую очередь следует отнести сильвин (2,2% К). Интенсивный калиевый фон может оказать резкое завышающее влияние. Поэтому цифры, сообщаемые указанными выше авторами, вызывают сомнение.

Характер распределения рубидия в чистых сильвинитах (без примеси терригенного материала), по нашим данным, не отличается от его распределения в сильвине, а содержание элемента находится в пределах $<5-10$ г/т.

Каинит. Для этой соли нами получен довольно широкий диапазон изменения содержания рубидия (табл. 31). Пробы диагенетическо-эпигенетического каинита из карналлит-кизеритовой породы пермской галогенной толщи Прикаспия (формация солеродных морей) показали от

Таблица 31. Содержание рубидия в каинитах в г/т (по материалам автора)

| Район | Характеристика проб | Тип галогенной формации | Парагенез пород | Возраст отложений | Rb |
|-------------|--|-------------------------|--|-------------------|-----------|
| Прикарпатье | Каинит седиментационно-диагенетический | Заливная | Слоистая каинит-лангбейнитовая порода, глинистая | N | < 5 (1) |
| » | Каинит эпигенетический | » | Гнезда в соленосных глинах и каинит-лангбейнитовых породах | » | 13 (1) |
| Прикаспий | Каинит диагенетическо-эпигенетический | Солеродных морей | Карналлит-кизеритовая порода | P ₁ | < 5 (1) |
| » | То же | То же | То же | » | 75 (2) |

<5 до 75 г/т элемента, а в слоистых каинитах из каинит-лангбейнитовых залежей неогена Прикарпатья (формация заливов) элемент не обнаруживается (<5 г/т). В минерале эпигенетического происхождения из последнего района его содержание не превышает 13 г/т. Можно предполагать, что образование прикаспийских каинитов произошло в стадию диагенеза — эпигенеза осадков за счет карналлита и эпсомита. Вероятно, в некоторых из этих случаев минерал наследует рубидий карналлита или содержит включения последнего, что и устанавливается в ряде случаев по термограммам. Седиментационно-диагенетические каиниты Прикарпатья образуются, по-видимому, в осадке с участием ранее выпавшего сильвина (Валяшко, 1962), бедного элементом, с чем мы уже познакомились выше, а эпигенетические каиниты этого района находятся в ассоциации с солями, которые также не отличаются высокой рубидиенностью.

Лангбейнит. Содержание рубидия определялось в этом минерале из соленосных отложений неогена Прикарпатья, а также из месторождения Карлсбад штата Нью-Мексико, США (формация краевой части эпиконтинентальных морей). Как правило, количество элемента в лангбейните и лангбейнитовой породе, имеющих эпигенетическое и диагенетическо-эпигенетическое происхождение, достигает 15—30 г/т и только в одной пробе этого минерала, имеющего явно вторичный генезис, из Прикарпатья рубидий нами не обнаружен (<5 г/т). Какой-либо определенной зависимости изменения количества элемента в лангбейните от условий его образования, типа галогенной формации, возраста отложений по изученным пробам не наблюдается.

Таблица 32. Содержание рубидия в полигалитах из различных месторождений в г/т (по материалам автора)

| Месторождение, район | Характеристика проб | Тип галогенной формации | Парагенез пород | Возраст отложений | Rb |
|---------------------------------|--|-------------------------|---|-------------------|----------|
| Калушко-Гальинское, Прикарпатье | Полигалит эпигенетический | Заливная | Гнезда в соленосных глинах и глинистых каинитах | N | 9 (8) |
| То же | Полигалитовая порода седиментационно-диагенетическая | » | Прослой в соленосных глинах | » | 9 (3) |
| Стебник, Прикарпатье | То же | » | То же | » | 10 (1) |
| Карлсбад, Нью-Мексико, США | Полигалит | Краевая | Прослой в каменной соли | P ₂ | 10 (1) |
| Прикаспий | Полигалит седиментационно-диагенетический | Солеродных морей | Сильвинит-полигалитовый прослой в глинистой каменной соли | P ₁ | <5—10(2) |
| » | То же | То же | Пласт в каменной соли | » | ~ 5 (1) |
| » | » | » | То же | » | ~ 5 (1) |
| » | » | » | » | » | < 5 (1) |
| Прибалтика | » | » | » | P ₂ | < 5 (1) |
| Стасфурт, ГДР | Полигалит | » | » | » | 10 (1) |

Полигалит. В седиментационно-диагенетических и эпигенетических полигалитах Прикарпатя (заливная формация), Прикаспия и Прибалтики (формация солеродных морей), Делаварского бассейна (краевая формация) количество элемента обычно находится в пределах 5—10 г/т (табл. 32), но часто падает ниже уровня чувствительности анализа (<5 г/т). Это в первую очередь, относится к седиментационно-диагенетическим полигалитам Прибалтики и Прикаспия. Определенных закономерностей в изменении содержания рубидия в минерале, учитывая различные геологических условий его образования, не обнаружено.

Леонит шенит. Несомненно эпигенетический, массивный, кристаллически зернистый леонит медово-желтого цвета из гнезд и трещин в каинит-лангбейнитовых породах неогена Прикарпатя содержит рубидий в пределах от <5 до 16 г/т, а во вторичном шените (пикромерите) из того же района элемент найден в количестве 7 г/т.

Полученные нами цифры по содержанию рубидия в калийно-магневых сульфатах подтверждаются данными Е. П. Сливко и О. И. Петриченко (1967), исследовавших эти минералы (16 проб) из Прикарпатя. В то же время необходимы дальнейшие, более детальные, целеустремленные исследования, которые, по-видимому, смогут выявить нюансы распределения элемента в калийно-магневых сульфатах.

Калиборит. Изучался эпигенетический калиборит из коренных пород и из гипсовой шляпы одного и того же соляного купола Прикаспия. Кристаллы минерала из соленосных отложений содержали от <5 до 6 г/т Rb, а в массивном калиборите из гипсовой шляпы количество элемента находится в пределах <5—27 г/т.

Карналлит. Результаты наших исследований рубидиенности этого минерала из месторождений СССР и других стран, а также данные по карналлитам цехштейновых отложений ГДР и ФРГ и девона Канады (Kühn, 1963) помещены в табл. 33.

Анализируя полученный нами материал, необходимо отметить следующее.

Рубидий встречен во всех исследовавшихся карналлитах. Его содер-

Таблица 33. Содержание рубидия в карналлитах различных районов мира (по материалам автора)

| Тип галогенных формаций (по Страхову, 1963) | Место взятия проб, возраст отложений | Характеристика минерала, количество проб | Rb, г/т | K, г/т | K:Rb |
|---|---|--|---------|--------|------|
| Формация современных континентальных соляных озер | Оз. Тадземаха, Цайдамская впадина, Китай (Q) | Первичноосадочный сильвинитизированный карналлит (1)* | 30 | 242000 | 8066 |
| Формация крупных морских солеродных заливов | Залив Кара-Богаз-Гол, Прикаспий (Q) | Первичноосадочный кристаллически зернистый карналлит (2) | 45 | 148100 | 3291 |
| То же | Месторождение Калужско-Гольинское, Прикарпатье (N) | Первичноосадочный желто-красный карналлит (1) | 100 | 130500 | 1305 |
| » | Месторождение Стебник, Прикарпатье (N) | Вторичный розовый карналлит (1) | 360 | 123100 | 342 |
| » | То же | Первичноосадочный розовый карналлит (1) | 170 | 130000 | 765 |
| » | Месторождение Сурия, Испания (Pg) | Красный массивный карналлит (1) | 200 | — | — |
| » | Месторождение Амелия, Эльзас (Pg) (Kühn, 1963) | Вторичный карналлит (1) | 1820 | — | — |
| Формация краевых частей эпиконтинентальных солеродных морей | Месторождение Тюбегатан, Средняя Азия (I ₃) | Вторичный оранжево-желтый карналлит из трещин (3) | 310 | 116600 | 376 |
| Формация внутриконтинентальных солеродных морей | Предуралье (P ₁) Пласт И | Первичноосадочный оранжево-красный карналлит из маломощного пласта (1) | 50 | — | — |
| То же | Пласт Ж | То же | 70 | — | — |
| » | Пласт Е | » | 50 | — | — |
| » | Пласт Д | Первичноосадочный красно-бурый карналлит (1) | 50 | — | — |
| » | Пласт Г | То же | 90 | — | — |
| » | Пласт В, слой 6 | Первичноосадочный красно-бурый карналлит мощного пласта (6) | 100 | 126500 | 1265 |
| » | То же, слой 5 | То же (3) | 115 | 125000 | 1087 |
| » | » слой 4 | » (3) | 110 | 127300 | 1157 |
| » | » слой 3 | » (3) | 120 | 127500 | 1062 |
| Формация внутриконтинентальных солеродных морей | То же, слой 2 | » (5) | 123 | 124000 | 1008 |
| То же | » слой 1 | » (4) | 160 | 127500 | 797 |
| » | Пласт В ₁ | Среднее вычисленное значение по пласту В (24) | 120 | 126300 | 1052 |
| » | Пласт Б | Первичноосадочный оранжево-красный карналлит (1) | 150 | — | — |
| » | То же | Красно-бурый карналлит в пласте пестрого сильвинита (первичноосадочный?) (10) | 242 | 128000 | 529 |
| » | То же | Вторичный зелено-голубой прозрачный, розово-желтый карналлит из линз и гнезд (10) | 332 | 113000 | 340 |
| » | Прикаспийская впадина (P ₁) | Первичноосадочный водяно-прозрачный до розового карналлит из прослоев и линз в галит-кизеритовой породе (15) | 80 | 140000 | 1750 |

(Окончание табл. 33)

| Тип галогенных формаций (по Страхову, 1963) | Место взятия проб, возраст отложений | Характеристика минерала, количество проб | Rb, г/т | K, г/т | K:Rb |
|--|--|--|---------|--------|------|
| Формация внутриконтинентальных солеродных морей | Прикаспийская впадина (P ₁) | Первичноосадочный водяно-прозрачный до розового карналлита из прослоев и линз в галит-кизеритовой породе (7) | 75 | 158000 | 2106 |
| То же | То же | Первичноосадочный водяно-прозрачный до желтого карналлит из включений в галит-карналлитовой породе (3) | 50 | 166000 | 3320 |
| » | » | Галит-карналлитовая порода (2) | 20 | — | — |
| » | Стасфуртский район, ГДР пласт «Стасфурт» (P ₂) | Розовый первичноосадочный карналлит (1) | 100 | — | — |
| » | То же | Водянопрозрачный вторичный карналлит (1) | 690 | — | — |
| » | Пласт «Стасфурт», ГДР и ФРГ (P ₂), (Kühn, 1963) | Первичноосадочный карналлит (65) | 97 | — | — |
| » | Месторождение Виенбург (P ₂), Ганновер, ФРГ | Водянопрозрачный первичноосадочный карналлит (2) | 80 | — | — |
| » | Месторождение Бернбург-Грена (P ₂), Тюрингия, ГДР | Темно-серый до черного первичноосадочный карналлит (1) | 50 | — | — |
| » | Месторождение Кладова, Польша (P ₂) | Желтый карналлит (1) | 180 | — | — |
| » | Пласт «Гохенфельс», серия «Аллер», ГДР и ФРГ (P ₂), (Kühn, 1963) | Перекристаллизованный карналлит (16) | 430 | — | — |
| » | Пласты «Гессен» и «Тюринген, серия «Верра» (P ₂), ГДР и ФРГ (Kühn, 1963) | То же (11) | 350 | — | — |
| Формация крупных солеродных морских заливов | Белоруссия (D) | Сургучно-красный, темно-бурый желваковый карналлит из толщи глинистых полосчатых сильвинитов (8) | 214 | 129000 | 603 |
| Формация краевых частей эпиконтинентальных морей | Саскачеванский бассейн, Канада, формация «Прэри» (Kühn, 1963) | Карналлит первичноосадочный (21) | 134 | — | — |
| Океаническая вода | Среднее содержание (Green, 1959) | | 0,12 | 380 | 3166 |

* В скобках дано количество проанализированных проб.

жание в чистом минерале без заметной примеси других солей не ниже 45—50 г/т; наибольшее содержание — 1610 г/т. Соответственно, величина отношения K:Rb меняется от 89 до 3320. Содержание рубидия в минерале из соленосных толщ ГДР и ФРГ находится в близких пределах (52—1820 г/т). Среднее содержание рубидия в первичноосадочных карналлитах близко к 100 г/т. На содержание этого элемента не оказывает значительного влияния ни место, ни время, ни геологические условия образования карналлитов. Так, в карналлитах пласта В Предуралья (формация внутриконтинентальных солеродных морей), отло-

жившихся в солеродном бассейне с метаморфизованными, хлоридно-сульфатными рассолами в условиях малого привноса терригенного материала, найдено около 120 г/т Rb. В разновозрастных карналлитах Прикаспийской впадины, приуроченных к соленосным отложениям той же формации, содержащих мало глинистого материала и являющихся продуктом сульфатной ветви морского галогенеза, количество элемента определяется в среднем 75—80 г/т. Верхнепермские карналлиты пласта «Стасфурт» (ГДР, ФРГ), — производные той же ветви морского галогенеза, — содержат 97 г/т рубидия. Близкие количества элемента найдены в карналлитах девона Канады (краевая формация), отложившихся в солеродном бассейне хлоридно-сульфатного типа (134 г/т), и в минерале из галогенных осадков сульфатного типа неогена Прикарпатья (формация морского залива), характеризующихся очень высокой насыщенностью глинисто-песчаным материалом (100 г/т). Очевидно, что около 100 г/т рубидия при $K : Rb = 1000—2000$ являются обычными величинами до этой соли, отложившейся из морских рассолов.

Среди первичных карналлитов максимальные содержания, по-видимому, чаще встречаются в тех из них, которые слагают пласты большой мощности (пласт В Предуралья ~ 120 г/т при $K : Rb = 1052$). Маломощные слои карналлитов (Прикаспий) отличаются обычно меньшими количествами элемента (50—80 г/т при $K : Rb = 1750—3320$). При этом наиболее высокие содержания рубидия зафиксированы в подошве пластов первичных карналлитов (160 г/т при $K : Rb = 797$). Аналогичное распределение рубидия известно и для первичноседиментационных карналлитов пластов «Стасфурт» и «Ронненберг» цехштейновых отложений ГДР и ФРГ (Kühn, 1963).

Содержание рубидия в современных карналлитах Кара-Богаз-Гола (45—55 г/т при $K : Rb = 3291$), образовавшихся из рассолов Каспийского моря, которые представляют собой в значительной степени метаморфизованную под действием континентального стока и сгущенную морскую воду, незначительно отличается от количества элемента в пермских карналлитах маломощных пластов Д, Е, И Предуралья и некоторых месторождений Прикаспия (см. табл. 33). Единственный известный в литературе (Бойко, 1966₁) анализ чисто континентального карналлита (Цайдамская впадина, КНР), любезно предоставленного нам И. Н. Лепешковым, является, к сожалению, не совсем показательным, так как минерал оказался сильно сильвинитизированным в результате вторичных изменений. Поэтому найденное в нем количество элемента (30 г/т) не отражает действительного содержания в первичном минерале. Можно предполагать, что оно было по крайней мере вдвое выше.

Значительно более высокие содержания рубидия, как средние, так и максимальные найдены в диагенетически перекристаллизованных и в эпигенетических переотложенных карналлитах вне зависимости от их формационной принадлежности, места и времени образования: Белоруссия — 241 г/т при $K : Rb = 535$, пласт Б Предуралья — 332 г/т при $K : Rb = 340$, Гаурдакский район — 310 г/т при $K : Rb = 376$, Прикарпатье — 360 г/т при $K : Rb = 342$. Эти же карналлиты характеризуются низкими величинами отношения $K : Rb$. Подобная закономерность отмечается и для минерала из цехштейна и олигоцена ГДР и ФРГ (Kühn, 1963), см. табл. 33. Максимальное количество элемента найдено в пробе переотложенного оранжево-желтого карналлита из линзы в пласте пестрого сильвинита Предуралья (1610 г/т).

По имеющимся данным намечается определенная зависимость между содержанием в карналлите калия и рубидия. Обычно, чем больше в минерале рубидия, тем значительно меньше калия. Если изменение количества редкого компонента происходит в пределах тысячных и сотых долей процента, то содержание его более распространенного кристаллохимического аналога изменяется в пределах единиц процента и десятых долей.

Особенно наглядно это видно при сравнении первичноосадочных и перекристаллизованных карналлитов, а также при сопоставлении пермских карналлитов из разных районов. В пределах одного и того же района, а тем более пласта, такая зависимость проявляется гораздо менее наглядно или совсем не обнаруживается (пласт В Предуралья).

Содержание рубидия, установленное нами для карналлитов различных районов, находит подтверждение в работах других исследователей. В минерале из Предуралья Ю. В. Морачевский (1935, 1939) нашел по одиннадцати пробам 20—85 г/т Rb, на основании анализа нескольких проб Е. С. Бурксер (1935) сообщает о количестве элемента, находящемся в пределах 90—850 г/т, Н. И. Забродин и др. (Забродин и др., 1960) определили от 20 до 180 г/т, а И. Н. Ладынина и Г. Н. Аношин (1962) получили 90—590 г/т Rb. Количество элемента, найденное нами в карналлитах из ГДР, ФРГ, согласуется с результатами Р. Кюна (Kühn, 1963) и с определениями, о которых сообщается в старых работах (Feit, Kubierschky, 1892; Неуне, 1912; Wilke-Dörfurt, 1912): от 100 до 245 г/т Rb. Близкие цифры (90—150 г/т) по четырем образцам карналлитов Прикарпатья были получены Е. П. Сливко и О. И. Петриченко (1967).

Таким образом, на основании рассмотренных материалов можно прийти к следующему выводу: в карналлитах существует определенный и весьма постоянный рубидиевый фон, на котором выделяется более высокое содержание элемента в перекристаллизованных карналлитах. Никакие иные факторы — ни регионально-геологические, ни возрастные, ни формационные, ни гидрохимические разновидности морских солеродных бассейнов не создают значительных отклонений от фона. Процесс преимущественного осаждения элемента карналлитом, а не каким-либо другим калийным минералом, характерен для всех солеродных бассейнов. Содержание рубидия в карналлитах самых различных районов, в том числе и из отложений, являющихся продуктом хлоридной ветви морского галогенеза, как показывают наши анализы, всегда значительно выше, чем в других калийных солях. Из этого факта можно сделать заключение, что присутствие в этих солях редкого элемента не контролируется калием. Количество последнего в карналлите (14%), за исключением полигалита (13%), ниже, чем в остальных относительно распространенных калийных минералах. Так, калий составляет (в %) в сильвине 52,5, в лангбейните — 18,8, в леоните — 21, в каините — 15,7 и в шените — 19,4.

Обогащению карналлита рубидием в значительной степени способствует, очевидно, меньшая растворимость двойной соли состава $RbCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ («рубидиевый карналлит») по сравнению с $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ («калиевый карналлит»), в то время как, например, растворимость простой соли (RbCl) в воде в два раза больше, чем сильвина (KCl). К сожалению, данные по сравнительной растворимости «рубидиевого» и «калиевого» каинита, полигалита, лангбейнита и других сложных сульфатов отсутствуют. Определенное значение имеет также то, что садка карналлита происходит, как правило, из более концентрированных рассолов, чем всех других калийных минералов. Таким образом, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ представляет собою наиболее благоприятный минерал для вхождения в его состав рубидия в качестве изоморфной примеси. Естественно, что и среднее количество элемента в нем наибольшее среди всех эвапоритов (см. табл. 26), а встреченные максимальные содержания рубидия (0,18%) являются наивысшими значениями и для всех остальных образований зоны гипергенеза (Бойко, 1964).

Наблюдения над природными объектами хорошо согласуются с экспериментальными данными по распределению рубидия в четверной системе $RbCl - KCl - MgCl_2 - H_2O$, изученной И. Д'Ансом и Ф. Бушем (D'Ans, Busch, 1937). Ими найдено, что твердые растворы, образуемые сильвином (KCl) и RbCl, очень неустойчивы в водной среде, в области с низким содержанием рубидия, и характеризуются меньшей концентра-

цией этого элемента, чем равновесные с ними жидкие фазы. В поле кристаллизации карналлитов (в области низких содержаний элемента наблюдается обратное явление — рассол, равновесный с твердыми растворами карналлитов, значительно беднее рубидием, чем образующийся осадок. То есть, в поле отложения сильвина элемент накапливается в жидкой фазе (коэффициент распределения микрокомпонента $I < 1$), а при кристаллизации карналлита — в твердой фазе ($I > 1$). Данные И. Д'Анса и Ф. Буша были подтверждены в работе С. З. Макарова (Макаров и др., 1941).

Ориентировочные величины коэффициента распределения ($I = \frac{C_1}{C_2}$, где C_1 — содержание микрокомпонента в твердой фазе, а C_2 — содержание микрокомпонента в сухом остатке жидкой фазы) микроколичеств рубидия при кристаллизации сильвина и карналлита были получены в экспериментальных работах А. П. Ратнер и Л. Л. Макарова (1958), а также И. Н. Ладыниной и Г. Н. Аношина (1962). Коэффициент распределения элемента¹ при отложении сильвина равен 0,21—0,38, а при формировании карналлита — 11—22. Нами была предпринята попытка рассчитать коэффициент распределения рубидия для первичноосадочного карналлита Кара-Богаз-Гола, содержащего 45 г/т Rb. В рассолах этого бассейна, близких к насыщению по карналлиту, количество элемента определяется цифрой 1,6 г/т. (Бойко, Буйневич, 1967). В пересчете на сухой остаток содержание рубидия равно $1,6 \times 3 = 4,8$ г/т. Отсюда $I = \frac{45}{4,8} = 9,4$. Для первичноосадочных карналлитов пласта «Стасфурт» цехштейновых отложений ГДР и ФРГ коэффициент распределения рубидия между твердой фазой и материнским рассолом, вычисленный нами по материалам Р. Кюна (Kühn, 1963), равняется 6,4. То есть и в первом и во втором случае I значительно больше 1. При $I < 1$ микрокомпонент накапливается в жидкой фазе, что мы и видим в процессе образования сильвина, а при $I > 1$ картина прямо противоположная, пример тому — обогащение карналлита рубидием.

Обсуждавшиеся выше материалы дают возможность объяснить некоторые особенности распределения элемента в природных карналлитах.

Так, в соответствии с величиной коэффициента распределения ($I > 1$) наиболее обогащается рубидием карналлит, выкристаллизовавшийся на раннем этапе из рассола, в котором содержание элемента самое высокое. С этим явлением связано повышенное содержание элемента в подошве пластов первичноосадочного карналлита. Однако объяснять действием этого коэффициента уменьшение среднего содержания рубидия в серии слоев карналлита по мере продвижения вверх по разрезу целых зон из галогенных толщ, от нижних слоев к верхним, как это делают для карналлитово-сильвинитовой зоны Предуралья А. М. Кропачев и Т. С. Кропачева (1967), И. Н. Ладынина и Г. Н. Аношин (1962), вероятно, нельзя. Такой переход от единого пласта к зоне, в которой карналлиты разделены зачастую мощными слоями каменной соли ничем не оправдан. Коэффициент распределения окажет свое действие в относительно замкнутой системе, в рамках непрерывного цикла осаждения карналлита. Совершенно необязательно, да и вряд ли возможно, чтобы карналлитоносный рассол второго и последующих циклов представлял собой все тот же первоначальный рассол, только в значительной степени обедненный рубидием в результате первого тура садки минерала. Вполне допустимо и вероятно поступление в карналлитовый соленодный бассейн второго цикла (и последующих) свежей рапы, из которой карналлит и, следовательно, рубидий еще не высаживались. Уменьшение содержания элемента в карналлитовых слоях вверх по разрезу упоминавшейся зоны можно объяснить многими другими процессами, которые определили их низкую рубидиенность.

Отмечавшееся ранее более высокое содержание рубидия в мощных пластах первичных карналлитов, по-видимому, свидетельствует о более благоприятных условиях для накопления калия и рубидия в солеродных бассейнах при их формировании.

Процесс обогащения перекристаллизованного карналлита рубидием находится в соответствии как с величиной коэффициента распределения ($I > 1$), так и с тем, что эта двойная соль растворяется инконгруэнтно, с отщеплением хлорида калия, который в насыщенном рассоле переходит частично в твердую фазу (Макаров и др., 1941; Перельман, 1960). Заново образующийся карналлит осаждается из рапы, содержание элемента в которой выше, чем в первичном рассоле, полученном при сгущении морской воды. Поэтому, учитывая величину I и, очевидно, частичное обеднение минерала KCl , можно понять рост количества элемента в перекристаллизованном минерале. Поведение рубидия в этой системе хорошо изучено экспериментально, а процесс многократной перекристаллизации природного карналлита применялся в технологической схеме извлечения элемента из стасфуртских солей (Feit, Kubierschsky, 1892; D'Ans, Busch, 1937). Указанные процессы объясняют и отмечавшуюся выше обедненность калием природных перекристаллизованных карналлитов и низкие для них величины отношения $K:Rb$.

Возникновение постоянного «рубидиевого фона» в карналлитах связано, очевидно, с неизменностью кристаллохимических свойств этого минерала, постоянством физико-химических процессов галогенеза и свидетельствует о незначительных колебаниях содержания рубидия и отношения $K:Rb$ в океане на отрезке от палеозоя до наших дней. Данные о распределении рубидия в карналлитах могут быть использованы при решении некоторых вопросов их происхождения и залегания. Среднее содержание рубидия в пластах и слоях карналлита, близкое к 100 г/т , закономерное уменьшение количества элемента от подошвы к кровле пласта, сравнительно высокое значение отношения $K:Rb$ (более 500 — 600) свидетельствует в пользу их первичноседиментационного генезиса. Более высокие содержания рубидия ($>250 \text{ г/т}$), низкие отношения $K:Rb$ (менее 500 — 600), значительная дисперсия в распределении количества элемента в карналлитах характерны для тех из них, которые прошли процесс перекристаллизации и переотложения. Эти процессы могли осуществляться как в стадию диагенеза, так и эпигенеза. Обогащенность рубидием подошвы пластов первичных карналлитов может помочь расшифровке их залегания при его нарушенности.

Необходимо объяснить факты ассоциации первичных и диагенетических карналлитов, характеризующихся нормальным или даже повышенным содержанием рубидия (Прикарпатье, Белоруссия) с соленосными глинами. Казалось бы такой парагенез невозможен, так как элемент должен энергично сорбироваться глиной в момент формирования минерала. Однако следует помнить, что терригенный материал, вносимый в рассол с очень высокой концентрацией солей (что и отвечает началу садки карналлита), не может активно поглощать рубидий (как и другие микрокомпоненты) в силу большой насыщенности рассола главными катионами и анионами солей, которые резко снижают сорбционную емкость глин, занимая почти все возможные позиции на активной поверхности их частиц (Грим, 1956). Но этот фактор объясняет наблюдающуюся ассоциацию только частично. Остается не совсем ясной та причина, в силу которой рубидий не был извлечен из слабоконцентрированных рассолов Прикарпатского и Белорусского осолонявшихся бассейнов, еще до садки в них легкорастворимых солей, хотя поступление в них глинистого материала на этой подготовительной стадии шло очень интенсивно. По-видимому, сорбирующую роль терригенного материала в солеродных водоемах не следует переоценивать. Интересно и то, что полученные нами результаты не показывают значительных отличий, а тем более умень-

шения содержания рубидия в карналлитах, являющихся продуктом хлоридно-сульфатной ветви морского галогенеза. Так, в первичноседиментационных карналлитах Предуралья найдены отнюдь не меньшие (50—120 г/т), а, пожалуй, даже несколько большие количества элемента по сравнению с первичными карналлитами Прикаспия (50—80 г/т), выкристаллизовавшимися из рассолов нормально-морского типа. А в карналлитах Саскачеванского бассейна Канады, образовавшихся из обессульфаченной рапы, содержание рубидия в среднем еще выше — 134 г/т. Вероятно следует сделать вывод, что в процессах прямой метаморфизации морских вод глинистый материал или играет незначительную, малозаметную роль, или эти факты подтверждают то положение, что сорбирующее значение терригенного шлама, вносимого в осолоняющиеся бассейны, невелико.

Цезий и рубидий. Собственные минералы цезия в соленосных отложениях, как и вообще в зоне гипергенеза, не известны. Весьма сходные физические и химические свойства цезия и рубидия и близость их к соответствующим параметрам калия определяют для цезия ту же схему распределения в эвапоритах, что и для рубидия. Однако меньшая распространенность элемента в природе (среднее содержание в земной коре—3,7 г/т) и большее различие в параметрах цезия и калия, чем рубидия и калия (см. табл. 27), являются, вероятно, причиной того, что определяемые его количества встречены нами только в карналлите (см. табл. 26) — калийно-магниевого соли, наиболее благоприятной (как и в отношении рубидия) для изоморфного вхождения цезия. Но даже и в этом минерале элемент обнаружен лишь в единичных случаях и только в некоторых карналлитах вторичного происхождения из цехштейна ГДР и юрских отложений Средней Азии (до 2 г/т Cs). Ни в одной пробе первичноседиментационного карналлита определяемые количества цезия нами не встречены, его содержание < 1 г/т.

Отношение Cs : Rb в океане, по последним сведениям (Bolter a. oth., 1964; Schutz a. oth., 1965), близко к 1 : 350. Эта величина меньше принявшейся ранее В. М. Гольдшмидтом (1 : 100), исходившего из косвенных данных Г. Яндера и Ф. Буша (Jander, Busch, 1930). Наиболее вероятно, что в карналлите, формирующемся из морских рассолов, отношение Cs : Rb не может увеличиться, а скорее будет уменьшаться. Рубидий и цезий до начала кристаллизации этого минерала, как показывают анализы эвапоритов, лишь в незначительной степени переходят в твердую солевую фазу. Причем на первых стадиях осолонения вод цезий должен более энергично выводиться из жидкой фазы различными сорбентами по сравнению с рубидием. То есть к моменту садки карналлита отношение Cs : Rb в рассоле, по-видимому, станет меньше, чем в океане. К тому же более высокая растворимость соли состава CsCl · MgCl₂ · 6H₂O, чем состава RbCl · MgCl₂ · 6H₂O неизбежно повлияет на уменьшение коэффициента распределения цезия по сравнению с распределением рубидия при кристаллизации карналлита и, соответственно, должна вызвать понижение отношения Cs : Rb в минерале по сравнению с материнской рапой.

По нашим определениям, среднее содержание рубидия в первичных карналлитах близко к 100 г/т. Если принять эту цифру за исходную величину, то из отношения 1 : 350 найдем, что количество цезия в первичном, неперекрысталлизованном минерале, как правило, должно быть меньше 0,3 г/т. Полученное значение находится в полном соответствии с нашими данными по содержанию элемента в карналлите (см. табл. 26). В процессе перекристаллизации карналлитов, который сопровождается обогащением их Rb и Cs (Feit, Kubierschky, 1892; D'Ans, Busch, 1937) отношение Cs : Rb должно, очевидно, несколько уменьшаться вследствие лучшей растворимости CsCl · MgCl₂ · 6H₂O по сравнению с аналогичной солью рубидия. Однако абсолютное содержание цезия в перекристалли-

зованных карналлитах может быть значительно выше, чем в первичных, и достигать величины, обнаруженной нами в минерале из Стасфуртского района ГДР и из Средней Азии (2 г/т Cs).

Результаты наших исследований (Бойко, 1963^{1,2}, 1964, 1966^{1,3} и т. д.) по распределению цезия в эвапоритах подтверждаются данными Н. И. Забродина (Забродин и др., 1961), который не обнаружил этот элемент в некоторых солях (в том числе и в карналлитах) из ряда месторождений СССР (<1 г/т), и содержанием цезия в искусственных карналлитах, полученных в результате перекристаллизации природных (~2 г/т — Iander, Busch, 1930). Более высокие цифры (до 5 г/т Cs), о которых сообщают на основании анализа единичных проб сильвина, каинита, карналлита и шенита Е. П. Сливко и О. И. Петриченко (1967), вызывают сомнение. Если для карналлита, и причем перекристаллизованного (а не первичоседиментационного, который анализировался этими авторами), еще можно допустить такое количество цезия, то для сильвина, каинита и шенита это не вяжется с экспериментальными данными по распределению элемента в солевых системах (D'Aps, Busch, 1937) и с величиной отношения Cs : Rb, наблюдающейся в природе.

Таллий. Собственные минералы этого элемента в соленосных отложениях не известны; не были они обнаружены и при наших исследованиях. Среди всех анализировавшихся минералов и пород галогенных отложений заметные количества этого элемента до (3 г/т) мы встретили только в сильвине Прикарпатья и в виде следов (~1 г/т) в одной пробе эпигенетического карналлита из Стасфуртского района ГДР (см. табл. 26). Возможность вхождения таллия в калийные соли определяется близостью параметров и свойств одновалентного таллия и калия и тем, что в условиях зоны гипергенеза элемент присутствует, в основном, в виде однозарядного катиона (Шоу, 1959). Однако его изоморфное вхождение в минералы калия галогенных отложений происходит, вероятно, не в одинаковых количествах, преимущество отдается хлориду калия. В калийсодержащих сульфатах элемент нами не обнаружен (<1 г/т). По-видимому, не последнюю роль в этом играет низкая растворимость в водной среде соединения TlCl, которая отмечалась еще Д. М. Шоу (1959), в то время как для сульфата таллия она в 10 раз выше.

Но даже среди сильвинов таллий найден далеко не во всех анализировавшихся пробах, а только в трех, причем все они отобраны на месторождениях Прикарпатья, Калушско-Голыньском и Стебниском. Эти пробы представляют как минерал диаэпигенетического происхождения (из гнезд, линзовидных выделений, секущих прожилков в сильвинит-каинитовой породе), так и седиментационно-диагенетический (из мощных линз сильвинита). Как в тех, так и в других содержание элемента около 3 г/т.

В работе И. Н. Ладыниной и Г. Н. Аношина (1962) приведены ориентировочные коэффициенты распределения микроколичеств таллия (I) между жидкой и твердой фазами при кристаллизации сильвина и карналлита, полученные ими экспериментально. Для сильвина они меняются в зависимости от температуры (16—60°С) в пределах 5—8, а для карналлита (16—50°С) — в пределах 3—6, то есть и в первом и во втором случае $I > 1$. Растворимость Tl_2SO_4 почти втрое меньше, чем K_2SO_4 . К сожалению, аналогичных сведений о двойных сульфатах (с магнием) для этих элементов нет, но можно думать, что подобное соотношение сохранится. Поэтому при осаждении калийно-магниевого сульфата коэффициент распределения таллия, хотя и будет более низким, чем при кристаллизации хлорида калия (учитывая растворимость TlCl), но, вероятно, все же превысит единицу. Принимая во внимание сказанное, следует считать, что величина этого коэффициента при образовании всех калийсодержащих эвапоритов выше единицы. Это дает возможность предполагать прогрессирующее обеднение таллием материнских

рассолов при их кристаллизации и обогащение им минерала, который образуется первым, а также почти полный переход элемента в твердую фазу с калийными солями. Поэтому в том случае, когда формированию карналлита предшествует осаждение сильвина, карналлит должен быть в значительной степени беднее элементом. Так как такой порядок обычен для галогенеза, то содержание таллия в сильвинах из различных месторождений должно быть, как правило, выше, чем в карналлитах, что и наблюдается в действительности.

Кроме того, величина коэффициента распределения ($I > 1$) определяет и то, что наиболее богатой элементом должна быть подошва пластов, а также то, что в процессе перекристаллизации калийных солей содержание в них таллия должно обычно увеличиваться. В результате количество элемента может достигнуть той величины, которую мы обнаружили в сильвине из Прикарпатья.

Полученные нами данные (Бойко, 1963₁, 1966_{1,з}, 1967) согласуются с цифрами, опубликованными в работе И. Н. Ладыниной и Г. Н. Аношина (1962). Эти авторы, исследовавшие калийные соли двух районов, нашли в среднем 0,06 г/т Тl в карналлитах Предуралья и 0,14 г/т Тl в полиминеральных калийно-сульфатных породах Прикарпатья. В то же время в сильвинитах Предуралья ими обнаружено 0,н г/т Тl, а в сильвинитах Прикарпатья — в среднем 0,51 г/т Тl при максимальном значении 2 г/т. Аналогично нам, И. Н. Ладынина и Г. Н. Аношин встретили наибольшее содержание элемента в породах, богатых сильвином. Причем самые высокие цифры получены также по Прикарпатскому району. Сильвинит, каменная соль и кепрок соляного купола (три пробы) из месторождений США, а также чилийская селитра и пять сухих остатков морской воды были проанализированы на таллий Д. М. Шоу (1959). Ни в одной из проб элемент не обнаружен ($< 0,05$ г/т). Других литературных сведений о количестве таллия в солях нет. В работах И. Шрама (Schramm, 1883), Р. Хамербахера (Hammerbacher, 1875) и Ю. В. Морачевского (1935) сообщается лишь о качественном определении элемента в калийных солях: сильвине и карналлите.

Коэффициент распределения микрокомпонентов при кристаллизации определенной соли является величиной сравнительно постоянной. Учитывая среднее количество таллия в сильвинитах, найденное И. Н. Ладыниной и Г. Н. Аношиным (1962), и экспериментально полученные этими же авторами значения I для сильвина, можно подсчитать приблизительное содержание элемента в материнской рапе, из которой эти породы сформировались. Из формулы $I = C_1 : C_2$, где C_1 — концентрация Тl в сильвине (принимая ее равной — 0,5 г/т), C_2 — концентрация элемента в сухом остатке жидкой фазы (обозначаем ее x), а I — величина коэффициента распределения (принимая ее равной 5), находим, что $x = 0,1$ г/т. Наименьшая величина I , равная 5, была принята нами для расчета намеренно, из тех соображений, что И. Н. Ладынина и Г. Н. Аношин определяли таллий при работе с природными образцами не в чистом минерале, а в породе (в сильвинитах), и цифра 0,5 г/т должна быть в какой-то мере заниженной по сравнению с его действительным содержанием в сильвине. Принимая во внимание, что концентрация солей в материнской рапе, из которой кристаллизуется сильвин, около 33%, содержание элемента в ней характеризуется цифрой, близкой к 0,03 г/т.

До начала отложения калийсодержащих эвапоритов таллий практически не рассеивается в образующихся солях вследствие резких различий в свойствах его иона и ионов осаждающихся минералов. Собственные соединения элемента в соленосных отложениях не известны. Поэтому, кроме той части таллия, которая поглощается сорбентами и организмами, оставшееся количество элемента должно концентрироваться в жидкой фазе по мере испарения вод. В тех солеродных бассейнах, где обра-

зованию сильвина предшествует образование еще более раннего минерала калия — полигалита, можно предполагать лишь незначительное обеднение элементом сгущающихся рассолов, так как содержание таллия в полигалитах очень мало — 0,06 г/т (Маликова, 1967).

На основании сделанных расчетов можно приблизительно оценить количество элемента в морской воде. О содержании таллия в океане нет однозначных сведений. И. Грин (Green, 1959) сообщает о менее чем 0,00001 г/т Тl. В то же время, следуя косвенному методу Д. М. Шоу (1959) с использованием Rb:Тl отношения в изверженных породах (100:1) и зная содержание рубидия в океане (0,12 г/т), можно подсчитать, что количество таллия в нем должно быть близко к 0,001 г/т. Если сопоставить теперь эти две величины (0,001 г/т и <0,00001 г/т) с содержанием таллия в рассолах, из которых кристаллизуется сильвин (0,03 г/т), то наиболее вероятной представляется первая цифра — 0,001 г/т. При количестве элемента в океане ~0,001 г/т требуется концентрация в 30—50 раз (учитывается его поглощение сорбентами и организмами) для достижения содержания 0,03 г/т в материнской рапе. Это близко к реально происходящим процессам при испарении морских вод на этапе до начала отложения сильвина (Валяшко, 1962). Но если предположить, что таллий в океане находится в количествах, меньших 0,00001 г/т, то необходима концентрация воды более чем в 3000 раз, что вряд ли осуществимо в природных условиях.

Причина более высокого содержания элемента, обнаруженного в некоторых сильвинах Прикарпатья, не совсем ясна. Вероятно, это связано со вторичными процессами перекристаллизации минерала, хотя можно наметить связь с широким проявлением в этом регионе в неогене вулканических процессов. О присутствии таллия в продуктах вулканической деятельности, в частности, свидетельствует определение элемента в сильвинах, образовавшихся из возгонов вулканов (Gmelins Handbuch, 1939).

Стронций. Данные по распределению стронция в хомогенных образованиях соленосных толщ (см. табл. 26) достаточно красноречиво свидетельствуют о тесной ассоциации элемента с кальцийсодержащими породами и минералами, известняками и доломитами, сульфатами и боратами. В других случаях присутствие элемента (что обсуждалось ранее) объясняется трудностью отборки мономинеральных проб (лишенных примесей), в основном, терригенного материала и указанных выше пород и минералов. Такая приуроченность стронция не случайна. Она является отражением близости кристаллохимических свойств кальция и стронция, являющихся представителями щелочно-земельной группы периодической системы Менделеева (см. табл. 27). Близкие свойства элементов определяют возможность изоморфного вхождения стронция в кристаллохимические решетки кальцийсодержащих минералов, а также возможность осаждения их соединений в сходных обстановках. Широко развитие изоморфизма Ca — Sr известно в эндогенных условиях. О его проявлении в осадочном процессе косвенные указания дают анализы минералов соленосных толщ. Кроме того, существуют экспериментальные данные целого ряда исследователей об образовании твердых растворов при соосаждении карбонатов и сульфатов этих элементов (Faivge, 1944; Oxburg, a. oth., 1959; Siegel, 1960 и др.).

Оценивая возможности изоморфного замещения стронцием других катионов солей и учитывая при этом данные табл. 27 можно заключить, что представляется вероятным рассеивание элемента и в калийсодержащих эвапоритах вследствие близости некоторых параметров ионов калия и стронция. Для остальных катионов (магния, натрия) такая вероятность очень мала. В эндогенных процессах гетеровалентный изоморфизм стронция и калия широко распространен. В кристаллических решетках алюмосиликатов он осуществляется по схеме $K^{1+} + Si^{4+} \leftarrow Sr^{2+} + Al^{3+}$. Од-

нако в многочисленных пробах калийных и калийно-магниевого солей, не содержащих примесей, из самых различных месторождений стронций нами не обнаружен, как не был он в свое время найден и В. Ноллем (Noll, 1934) в двух образцах карналлита и в одном образце сильвина из цехштейновых отложений Стасфуртского района ($<0,5 \text{ г/т}$). Очевидно, это объясняется отсутствием при галогенезе подходящих ионов для дополнительной компенсации зарядов, а также низкой температурой и давлением, господствующими в зоне гипергенеза.

Рассеивание стронция в кристаллических постройках кальцийсодержащих минералов не является единственной формой фиксации элемента в соленосных отложениях. В осадках, подстилающих и перекрывающих галогенные формации, а иногда и в крайних членах самих этих формаций, как свидетельствуют обсуждавшиеся ранее материалы, широко распространен целестин. Роль других собственных аутигенных соединений элемента — стронцианита и стронциевых боратов — совершенно незначительна.

Рассмотрим более подробно распределение стронция в кальцийсодержащих породах и минералах и распределение в соленосных отложениях его собственных минералов.

Известняки и доломиты. Материалы табл. 34, в которую сведены данные частных таблиц, рассматривавшихся ранее, свидетельствуют о весьма изменчивом содержании стронция в этих породах. По имеющимся данным, оно не контролируется типом галогенной формации, ее возрастом, регионом, положением пород в разрезе. В то же время можно говорить о существовании в известняках и доломитах более или менее определенного «стронциевого фона» ($\sim 500 \text{ г/т}$), связанного с явлениями изоморфизма (Ca—Sr), от которого наблюдаются значительные отклонения как в сторону уменьшения количества элемента (до 200 г/т), так и в сторону резкого увеличения (до 8200 г/т). Обсуждавшиеся в предыдущем разделе материалы позволяют предполагать, что минимальные содержания элемента в карбонатных породах определяются воздействием на них эпигенетических процессов (перекристаллизация под воздействием поверхностных и подземных вод), в результате чего часть стронция удалялась из известняков и доломитов. Что же касается превышений над фоном, то они, в основном, связаны с различными примесями — кальциевыми сульфатами, целестином (особенно для доломитов). Однако необходимо более точное определение роли факторов, контролирующих содержание стронция в карбонатных породах, подстилающих и покрывающих собственно галогенные отложения, а иногда и входящих в их состав, что возможно только в результате проведения дальнейших работ. Приводимые в табл. 26 цифры, характеризующие средние количества элемента в известняках (680 г/т) и доломитах (2080 г/т), весьма условны и по мере накопления новых материалов, естественно, будут меняться. Следует все же отметить, что более значительное содержание стронция в доломитах, очевидно, характеризует более тесную связь с ними целестина.

Гипсы и ангидриты. Данные сводной табл. 35 по содержанию стронция в гипсах позволяют сделать ряд интересных выводов. Прежде всего, оказалось, что континентальные гипсы характеризуются отнюдь не меньшим количеством элемента (в среднем — 2087 г/т Sr при Ca : Sr ≈ 110), чем морские (в среднем — 1200 г/т при Ca : Sr ≈ 190), а гораздо более внушительным, хотя следует учитывать, что все пробы озерных гипсов взяты из одного региона (Тянь-Шань). Кроме того, в современных лагуновых гипсах Крыма содержание стронция ($1000\text{—}2100 \text{ г/т}$) не отличается значительно от его количества в этих же образованиях из меловых лагуновых осадков Памира ($870\text{—}1140 \text{ г/т}$). Если принять во внимание, что исследовавшиеся гипсы были лишены заметной примеси целестина, то следует думать, что подавляющее количество элемента в этих образова-

Таблица 34. Содержание стронция и бора в известняках и доломитах из различных районов; в г/т (по материалам автора)

| Месторождение, район | Характеристика проб | Тип галогенной формации и ее возраст | Парагенез пород | Sr | B |
|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|---|---------|---------|
| <i>Известняки</i> | | | | | |
| Чон-Туз, Тянь-Шань | Глинистый известняк | Озерная (N) | Прослон в сульфатотерригенной толще | 2100(4) | 31 (1) |
| Джельды-Су, там же | Известняк светло-серый | » | То же | 370(4) | <3 (1) |
| Старобинское, Белоруссия | Известняково-мергелистая порода | Заливная (D ₃) | Слой в карбонатно-сульфатной толще, подстилающей соленосные отложения | 200(4) | — |
| То же | Известняково-доломитистая порода | » | То же | 500(4) | 20 (1) |
| Прибалтика | Известняк гипсоносный | Солеродных морей (P ₂) | Карбонатная свита, подстилающая галогенные отложения | 600(4) | 6 (1) |
| » | Известняк пористый кавернозный | То же | То же | 210(4) | 6 (1) |
| » | То же | » | » | 500(4) | <1 (1) |
| » | » | » | » | 500(4) | <1 (1) |
| » | » | » | » | 500(4) | <1 (1) |
| » | » | » | » | 1000(4) | <1 (1) |
| » | » | » | » | — | <1 (1) |
| » | » | » | » | 700(4) | 3,3 (1) |
| » | » | » | » | 600(4) | <1 (1) |
| Прикаспий | Известняк массивный | Солеродных морей (P ₁) | Гипсовая шляпа соляного купола | 1065(4) | 124 (1) |
| <i>Доломиты</i> | | | | | |
| Верхнекамский | Доломит | Солеродных морей (P ₁) | Мергелисто-доломитовая толща, покрывающая галогенные отложения | 465(4) | 11 (2) |
| Прибалтика | Доломит желто-серый | То же (P ₂) | Карбонатная свита, покрывающая галогенные отложения | 500(4) | <1 (1) |
| » | То же темно-серый | » | То же | 830(4) | 18 (1) |
| » | То же глинистый | » | Карбонатная свита, подстилающая галогенные отложения | 410(4) | — |
| » | Доломит светло-серый | » | То же | 8200(4) | 3,3 (1) |

ниях связано с его изоморфным вхождением в кристаллическую решетку минерала. Коэффициент распределения микрокомпонентов между твердой и жидкой фазой при изоморфном их рассеивании в кристаллизующейся основной соли является величиной сравнительно постоянной (Маликова, 1967): и в морских, и в континентальных бассейнах должен характеризоваться близкой цифрой. Поэтому в рассолах континентальных солеродных бассейнов, из которых шла садка гипса, относительное содержание стронция (по отношению к солевому остатку) должно было быть выше, чем в гипсоосаждающих морских водоемах, иначе трудно объяснить более значительные количества элемента в гипсе континентального происхождения.

Начало садки минерала в бассейнах, питающихся морской водой, приходится на соленость, находящуюся в интервале 15—20%, что связа-

Таблица 35. Содержание стронция и бора в гипсах различного происхождения (в г/т) (по материалам автора)

| Месторождение, район | Характеристика проб | Тип галогенной формации и ее возраст | Парагенез пород | Sr | B |
|---|---|--|---|---------|--------|
| <i>Седиментационный континентальный</i> | | | | | |
| Камыш-Курганское, Средняя Азия | Гипс глинистый | Озерная (N) | Пласт в терригенно-сульфатной толще | 3050(1) | — |
| Джельды-Су, там же | Гипс сахаровидный | » | То же | — | <9(1) |
| Улу-Туз, Средняя Азия | Гипс | » | » | 1800(1) | 7(1) |
| Шабыр-Куль, там же | » | » | » | 2100(1) | 17(1) |
| Улу-Туз, там же | Гипс крупнозернистый с отдельными кристаллами | » | Гривка пласта в терригенно-сульфатной толще | 1100(1) | <9(1) |
| <i>Седиментационный морской</i> | | | | | |
| Оз. Элькинское, Крым | Призматические кристаллы | Лагунная (Q) | Наросты на камнях и других предметах, находящихся в лагунных рассолах | 1100(1) | 26(1) |
| Оз. Саки, Крым | То же | » | То же | 1000(1) | — |
| Оз. Сасык-Сиваш, Крым | Зубовидные кристаллы гипса | » | Донный осадок | 2100(1) | 24(1) |
| Оз. Кызыл-Яр, Крым | Пластинчатые мелкие кристаллы гипса | » | То же | 1340(1) | 25(1) |
| Ку-Қазык, Средняя Азия | Гипс сахаровидный | Лагунная (Gr ₂) | Пласт в сульфатно-терригенной толще | 1140(1) | <1(1) |
| Шор-Бель, там же | Гипсовая порода | » | То же | 900(1) | 7(1) |
| То же | Гипс | » | Включение в каменной соли | 870(1) | <9(1) |
| <i>Эпигенетический (крупные кристаллы и гипс-селенит)</i> | | | | | |
| Камыш-Курганское, Средняя Азия | Крупные кристаллы гипса | Озерная (N) | Выход гипсового пласта на поверхность | 500(1) | <3(1) |
| То же | То же | » | То же | — | <3(1) |
| Джельды-Су, там же | Гипс-селенит | » | Из трещины в мергелисто-глинистой породе | 350(1) | <1(1) |
| Верхнекамское | Гипс-селенит | Солеродных морей (P ₁) | То же | 170(1) | 3,6(1) |
| Прибалтика | То же | Солеродных морей (P ₂) | Из трещины в глинисто-ангидритовой пачке | 600(1) | <1(1) |
| <i>Гипсовые шляпы</i> | | | | | |
| Джельды-Су, Средняя Азия | Гипс белый тонкозернистый | Озерная (N) | Кора выветривания глауберитовых пород | 2440(1) | — |
| То же | То же | То же | То же | 4070(1) | <9(1) |
| Прикаспий | Гипс серый среднезернистый | Солеродных морей (P ₁) | Кора выветривания галогенных толщ | 700(2) | 4(1) |
| » | То же | То же | То же | 900(1) | <1(1) |
| » | » | » | » | 3130(3) | <3(3) |
| » | Гипс-ангидритовая порода | » | » | 880(1) | <3(1) |
| » | Гипс крупнокристаллический | » | » | 1950(1) | <1(1) |
| » | Гипс ожелезненный | » | » | 4890(1) | — |
| » | Гипс белый мелкозернистый | » | » | 800(1) | <1(1) |
| Кадамжай, Средняя Азия | Гипс-селенит | Зона окисления сульфидного эндогенного месторождения | Карбонатная толща со вторичными сульфидами | <50(1) | — |

но, в основном, с разной обогащенностью питающих вод сульфат-ионом и кальцием. Этой минерализации, как мы подробнее познакомимся в следующем разделе работы, соответствует содержание стронция, характеризующееся 40—50 г/т при $Sr \cdot 10^4 : \Sigma \text{ солей} \approx 2,5$. В пересчете на сухой остаток морской воды, имеющей концентрацию 20%, это составит 200—250 г/т, а учитывая, что в морских гипсах нами в среднем найдено 1200 г/т стронция, коэффициент его распределения между твердой и жидкой фазой при кристаллизации минерала (I) будет равен $1200 : (200 - 250) = 4,8 - 6$.

Выпадение гипса в твердую фазу из рассолов континентальных водоемов сульфатного гидрохимического типа начинается обычно при меньшей их минерализации, так как они, как правило, богаче и кальцием и сульфат-ионом, чем морские. Так, в Аральском море садка минерала происходит уже при солености 3—5% (Ильинский, 1948). Повышенной сульфатностью отличались и озерные бассейны неогена Тянь-Шаня (Страхов, 1962), из отложений которых были отобраны исследовавшиеся нами гипсы. Можно предполагать, что осаждение в них минерала начиналось при концентрации рассолов, не превышающей 10—12%. Если принять, что коэффициент распределения (I) в этом случае был близок к 5, то, учитывая среднее содержание стронция в изучавшихся континентальных гипсах Тянь-Шаня (2087 г/т), можно легко подсчитать, что количество элемента в жидкой фазе при их кристаллизации равнялось 41,7 г/т, а относительное содержание ($Sr \cdot 10^4 : \Sigma \text{ солей}$) выражалось цифрой 4,17. Последняя величина значительно превышает относительное содержание стронция в морских рассолах в начале садки гипса (~2,5). И даже если из подсчета среднего количества элемента в минерале озерного происхождения исключить одну экстремальную цифру (табл. 35) и принять его равным 1770 г/т (по трем средним пробам), то содержание стронция в жидкой фазе окажется на уровне 35,4 г/т при $Sr \cdot 10^4 : \Sigma \text{ солей} = 3,5$.

Интересно, что и в ангидрите из континентальных отложений Тянь-Шаня (табл. 36) оказалось больше стронция (2300 г/т при $Ca : Sr \approx 130$), чем в «среднем» ангидрите из морских галогенных формаций (1580 г/т при $Ca : Sr \approx 190$). По существующим представлениям (Страхов, 1962), $CaSO_4$ переходит в осадок, в основном, в форме гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и лишь в результате метаморфизующих процессов превращается в ангидрит. Поэтому следует думать, что, если в результате таких превращений весь стронций гипса наследуется ангидритом, то должно произойти увеличение содержания элемента в последнем примерно на 20% за счет удаления кристаллизационной воды, находящейся в первичной форме выделения $CaSO_4$. При сравнении среднего количества стронция в морских и континентальных гипсах и в ангидритах аналогичного происхождения видно, что различия лежат в пределах 10—30% (см. табл. 26), то есть вполне сопоставимы с той прибавкой содержания, которая должна обнаружиться при исключении двух молекул H_2O . Этот факт, а также близость отношений $Ca : Sr$ свидетельствует в пользу образования ангидрита галогенных формаций за счет первичноседиментационного гипса и в пользу изоморфного характера той примеси элемента, которая в нем обнаруживается.

Материалы табл. 36 позволяют сделать вывод, что содержание стронция в ангидритах морских галогенных формаций не контролируется заметным образом ни возрастом отложений, ни разновидностями гидрохимического типа материнского солеродного бассейна, ни регионом, ни типом формации. Количество элемента в минерале колеблется около 1500 г/т. Только в одном случае обнаружено резко повышенное содержание стронция (6580 г/т), которое, очевидно, объясняется присутствием в пробе целестина. При исключении этой цифры из подсчета среднее количество элемента в ангидритах морских соленосных отложений, по нашим

Таблица 36. Содержание стронция и бора в ангидритах из различных районов
(в г/т) (по материалам автора)

| Месторождение, район | Характеристика проб | Тип галогенной формации и ее возраст | Парагенез пород | | В |
|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---------|---------|
| Улу-Туз, Средняя Азия | Ангидрит | Озерная (N) | Желваки и прослойки петельчатой текстуры в ангидрит-глауберитовых породах | 2300(1) | 3(1) |
| Калущко-Гольнское, Прикарпатье | То же | Заливная (N) | Прослой желваков ангидрита в соленосных глинах | 1400(1) | <9(1) |
| Старобинское, Белоруссия | Ангидрит серый | Заливная (D ₃) | Пласт ангидрита в карбонатно-сульфатно-мергелитовой толще, подстилающей галогенную формацию | 2060(1) | 24(1) |
| Тюбе-Гатан, Средняя Азия | То же | Краевая (I ₃) | Из ангидритовой покровной толщи | 1700(1) | — |
| То же | » | То же | Из зоны каменной соли | 700(1) | 78(1) |
| » | Ангидрит темно-серый | » | Из ангидритовой подстилающей толщи | 1630(1) | 48(1) |
| Прибалтика | Ангидрит серо-голубой | Солеродных морей (P ₂) | Из ангидритовой покровной толщи | 1400(1) | 18(1) |
| » | Ангидрит голубой | То же | То же | 1200(1) | <1(1) |
| » | Ангидрит бурый с гипсом | » | » | 2390(1) | <1(1) |
| » | Ангидрит темно-серый | » | Из ангидритовой подстилающей толщи | 900(1) | 9(1) |
| » | Ангидрит светло-серый | » | То же | 900(1) | 39(1) |
| » | То же | » | » | 2730(1) | 15(1) |
| » | » | » | » | 1400(1) | 24(1) |
| » | Ангидрит радиально-лучистой текстуры | » | » | 1330(1) | 3(1) |
| » | Ангидрит светло-серый | » | » | 1400(1) | 21(1) |
| Верхнекамское | Ангидрит голубой | Солеродных морей (P ₁) | Прослой желваков ангидрита среди глинисто-мергелистой пачки внижней каменной соли | 1600(1) | 3(1) |
| » | Ангидрит серый | То же | Пласт в доломито-ангидритовой подстилающей толще | 1550(2) | 5,4(2) |
| Прикаспий | Ангидрит голубой | » | Из ангидритовой покрывающей толщи | 2500(1) | 37(1) |
| » | Ангидрит серый | » | Пласт в толще галита и калийных солей | 1270(1) | <1(1) |
| » | То же | » | То же | 6580(1) | — |
| » | » | » | » | 1600(1) | 21(1) |
| » | » | » | » | 2300(1) | 34(1) |
| » | » | » | » | 1710(1) | 120(1) |
| » | » | » | » | 2040(1) | >310(1) |
| » | Ангидрит желтый | » | » | 1360(1) | — |
| » | То же | » | » | 1430(1) | <3(1) |
| » | Ангидрит серый | » | » | 1550(1) | 36(1) |
| » | То же | » | Из ангидритовой покрывающей толщи | 1100(1) | <3(1) |

данным, будет определяться 1580 г/т. Близкие величины, которые обсуждались в предыдущей главе, получены и другими исследователями, причем А. Г. Германом (Herrmann, 1961) было показано, что весь стронций ангидрита изоморфно входит в его решетку.

Исходя из того, что коэффициент распределения стронция при осаждении гипса (I) больше единицы, можно было предполагать обогащение элементом подошвы его пластов по сравнению с их кровлей и далее, что ангидриты наследуют такую закономерность. Однако проверка распределения стронция на двух ангидритовых толщах Прибалтики не выявила этого с достаточной наглядностью. По-видимому, в результате преобразования гипса в ангидрит и воздействия на последний эпигенетических процессов вероятная закономерность может нарушаться. То есть при сравнении средних цифр мы наблюдаем различие между содержанием элемента в гипсах и ангидритах, которое приблизительно соответствует теоретическому, а при переходе на частные примеры упорядоченность иногда исчезает. При относительной неизменности величины коэффициента распределения стронция и резком уменьшением количества элемента в рассолах высокой минерализации (см. табл. 51) следует ожидать, что гипс, осаждающийся на хлоридной стадии галогенеза совместно с галитом и калийно-магниевыми солями в виде акцессорной примеси, а значит и образующийся по нему ангидрит, должны отличаться более низким содержанием стронция, чем гипс (ангидрит), кристаллизующийся на сульфатной стадии. Полученные А. Г. Германом (Herrmann, 1961) противоположные результаты несомненно объясняются эпигенетической природой исследовавшихся им ангидритов из зоны галита и калийных солей, что уже обсуждалось нами ранее.

Гипсовые шляпы на соляных породах представляют собой коры выветривания, образовавшиеся в результате выщелачивания более растворимых компонентов галогенных отложений. Гипсы сформировались за счет содержащих сульфат кальция минералов коренных пород. Количество стронция в этих образованиях весьма изменчиво (700—4800 г/т) и заметным образом не контролируется возрастом, типом формации, регионом (см. табл. 35). Среднее содержание элемента в гипсах из шляп (2220 г/т) выше, чем в ангидритах и в гипсах любого другого происхождения. Это легко объясняется присутствием в этих образованиях целестина, обсуждавшимся при рассмотрении соответствующих формаций. Растворимость $SrSO_4$ в воде более, чем 15 раз ниже растворимости $CaSO_4$ (см. табл. 28). Поэтому следует ожидать преимущественного накопления целестина относительно гипса в коре выветривания соляных пород.

Кроме того, среда, в которой кристаллизуются гипсы из шляп, может быть, по-видимому, в некоторых случаях более богатой стронцием, чем воды тех солеродных бассейнов, из которых высаживался минерал первичноосадочного происхождения. Поэтому и величина изоморфной примеси элемента должна быть выше.

Наконец, следует отметить низкое содержание стронция (170—600 г/т) в эпигенетических гипсах-селенитах и крупных кристаллах минерала из трещин и полостей в соленосных отложениях (табл. 35), что несомненно связано с обедненностью элементом растворов, участвовавших в их образовании. Интересно, что в гипсе-селените¹ из зоны окисления сульфидного эндогенного месторождения (Кадомжай, Средняя Азия) количество стронция (<50 г/т) оказалось еще меньше.

В свое время И. Ноль (Noll, 1934) сделал предположение о значительном влиянии структурного фактора на возможность вхождения элемента в кристаллические постройки кальцийсодержащих минералов. Со-

¹ Образец предоставлен Н. Волгиным, за что автор выражает ему свою признательность.

гласно этому, вследствие изоструктурности целестина и ангидрита (оба принадлежат к ромбической сингонии), последний минерал должен содержать гораздо больше стронция, чем моноклинный гипс. Однако ангидрит в солеродных бассейнах непосредственно из рассолов практически не осаждается, поэтому оценить в полной мере значение структурного фактора мы не в состоянии. Но целый ряд данных, обсуждавшихся выше, например, значительное количество элемента в первичноседиментационных гипсах и в этом минерале из гипсовых шлям, образовавшемся в

Таблица 37. Содержание стронция и бора в полигалитах различных месторождений (в г/т) (по материалам автора)

| Месторождение, район | Характеристика проб | Тип галогенной формации и ее возраст | Парагенез пород | Sr | B |
|----------------------|---|--------------------------------------|---|---------|--------|
| Калушско-Гольинское | Полигалит седиментационно-диагенетический | Заливная (N) | Слой в соленосных глинах | 4075(1) | 0,9(1) |
| То же | Полигалит эпигенетический | То же | Гнезда, линзы в каинит-лангбейнитовых глинистых породах | 2250(1) | 1(1) |
| Стебникское | Полигалит седиментационно-диагенетический | » | Прослой в соленосных глинах | 960(1) | <1(1) |
| Карлсбад, США | Полигалит | Краевая (P ₂) | Прослой в толще каменной соли | 1990(1) | <6(1) |
| Ишель, Австрия | » | Краевая (P—T) | То же | — | <9(1) |
| Стасфурт, ГДР | Полигалитовая порода | Солеродных морей (P ₂) | » | — | <9(1) |
| Прибалтика | Полигалит седиментационно-диагенетический | То же | » | 2000(1) | <1(1) |
| Прикаспий | Полигалит розовобурый седиментационно-диагенетический | Солеродных морей (P ₁) | Из сильвин-полигалитовых пород | 1500(1) | 6(1) |
| » | Полигалит серый седиментационно-диагенетический | То же | Пласт в толще каменной соли | 3300(1) | 10(1) |
| » | То же | » | То же | 4600(1) | — |
| » | » | » | » | 2850(1) | 10(1) |

большой степени за счет ангидрита, говорит о том, что структурный контроль, по-видимому, далеко не столь существен, если он вообще проявляется заметным образом.

Полигалиты. В этом минерале, относящемся к триклинной сингонии, обнаружены более высокие содержания стронция (960—4600 г/т), чем в ангидрите (табл. 37, 26). Количество элемента в полигалитах подвержено довольно значительным изменениям, но заметного влияния возраста отложений, типа галогенной формации, региона, эпигенетического или седиментационно-диагенетического происхождения не обнаруживается. Полученные нами по средним пробам цифры хорошо согласуются с опубликованными в литературе результатами анализа пяти образцов минерала (Noll, 1934; Herrmann, 1961; Stewart, 1963), которые уже обсуждались при рассмотрении соответствующих им формаций. А. Г. Германом (Herrmann, 1961) было установлено, что весь стронций, встреченный в полигалите, находится в нем в виде изоморфной примеси. Среднее содержание элемента в минерале, по нашим данным, определяется 2614 г/т при Ca : Sr ≈ 50. Увеличение количества стронция в полигалите по сравнению и с гипсом, и с ангидритом происходит на фоне уменьшения роли

кальция в составе минерала (ангидрит — 30%, гипс — 23%, полигалит — 13%), свидетельствуя о том, что содержание микрокомпонента в этих солях строго не контролируется макрокомпонентом.

Образование полигалита связывают со стадией высокой минерализации (>30%) солеродных бассейнов сульфатного гидрохимического типа. Их рассолы к этому этапу обычно значительно обедняются стронцием (см. табл. 51). Его содержание, как правило, не превышает 10 г/т при $Sr \cdot 10^4 : \Sigma \text{ солей} = 0,3$. Принимая во внимание среднее количество элемента в полигалите (2614 г/т) и его вероятное содержание в жидкой фазе при 30%-ной солености, можно легко подсчитать, что коэффициент распределения стронция (I) должен быть необычайно высоким (~80), что мало вероятно. Содержание стронция в полигалите свидетельствует в пользу той точки зрения (Валяшко, 1962; Страхов, 1962), которая связывает образование минерала с периодами поступления в солеродные бассейны значительного количества богатых кальцием (а значит и стронцием) континентальных вод. Но высокая стронциеносность полигалита подсказывает и другой возможный путь формирования минерала — в стадию диагенеза-эпигенеза в среде, более богатой кальцием и стронцием, чем морские рассолы.

Высказанные выше соображения вполне применимы и к объяснению генезиса глауберита и гергеита (оба принадлежат к моноклинной сингонии), которые также отличаются значительными количествами изоморфной примеси стронция (1500—1600 г/т; табл. 26), а приурочены часто к солям этапа высокой минерализации солеродных водоемов, когда содержание элемента в их рассолах должно быть низким. Величина отношения $Ca : Sr$ для гергеита близка к 130, а для глауберита — к 90.

Кальцийсодержащие бораты. Содержание стронция в этих образованиях подвержено резким изменениям (табл. 38), причем максимальные количества элемента несомненно контролируются примесью целестина и стронциевых боратов, парагенез которых с кальциевыми боратами отмечался при обсуждении материалов по отдельным формациям. Весьма характерно, что наибольшие вариации в содержании стронция обнаружены для гидроборачита и улексита, характер выделений которых затрудняет отборку мономинеральных фракций. В то же время средний фон количества элемента в кальцийсодержащих боратах создается, очевидно, за счет изоморфного вхождения стронция в их структуру. Это подтверждается значительным содержанием стронция в чистых кристаллах некоторых минералов — колеманите, иниоите, улексите, определенным нами. Возможность изоморфизма хорошо согласуется и с самим фактом существования стронциево-кальциевых боратов, где стронций занимает место кальция.

Интересно отметить, что гидроборачиты из коренных пород галогенных отложений обычно содержат меньше элемента, чем гидроборачиты гипсовых шляп, для которых вероятность существования различных стронцийсодержащих примесей гораздо выше. Сравнение стронциеносности некоторых кальциевых боратов, образовавшихся в различных геологических условиях (чистые пробы), показало, что она характеризуется довольно близкими цифрами. Это заманчиво связать с кристаллохимическими свойствами минералов.

Стронцианит, стронциевые бораты, целестин. Рассматривавшиеся в предыдущей главе материалы свидетельствуют о том, что стронцианит не известен в отложениях галогенных формаций как минерал эвапоритового процесса. Целестин-стронцианитовые месторождения Запада США имеют вулканогенно-осадочный характер и сформировались в пресных континентальных бассейнах или находящихся на начальной стадии осолонения водоемах при участии поствулканических продуктов. Что же касается других аутигенных проявлений этого минерала, то он изредка встречается в качестве эпигенетического вторичного образо-

вания в сульфатно-карбонатных толщах, содержащих целестин и подстилающих собственно соленосные отложения водоемов сульфатного гидрохимического типа. По-видимому, в принципе возможны находки эпигенетического стронцианита и в породах галогенных формаций, особенно в нижних ее членах.

Характер распределения и парагенеза редких проявлений стронциевых боратов в соленосных отложениях формации солеродных морей, который обсуждался ранее, позволяет считать их происхождение вторичным, то есть они не являются непосредственным продуктом процесса га-

Т а б л и ц а 38. Содержание стронция в некоторых кальциевых боратах из различных месторождений (в г/т) (по материалам автора)

| Месторождение, район | Характеристика пробы | Тип отложений и их возраст | Парагенез пород | Sr |
|----------------------|------------------------------|--|------------------------------|-------------------|
| Султан-Чаир, Турция | Колеманит, кристаллы | Вулканогенно-осадочные, лагунные (N) | Мергелисто-гипсовая толща | 900 (1) |
| Казахстан | То же | Гипсовая шляпа соляного купола (после P ₁) | Гипсы | 1100 (1) |
| Султан-Чаир, Турция | Пандермит | Вулканогенно-осадочные, лагунные (N) | Мергелисто-гипсовая толща | 30 (1) |
| Джермо, Калифорния | » | Вулканогенно-осадочные (N?) | ? | 140 (1) |
| Казахстан | » | Гипсовые шляпы соляных куполов (после P ₁) | Гипсы | 45 (2) |
| Борон, Калифорния | Улексит, кристаллы | Вулканогенно-осадочные (N) | Мергелистые глины | 240 (1) |
| Крым | То же | Из отложений грязевого вулкана | Глинистые отложения | 170 (1) |
| Казахстан | Улексит, спутанноволокнистый | Гипсовые шляпы соляных куполов (после P ₁) | Гипсы | 310(80—1190) (15) |
| » | Гидроборацит | Коренные породы соляных куполов (P ₁) | Зона калийно-магниевых солей | 60—400 (3) |
| » | » | Гипсовые шляпы соляных куполов (после P ₁) | Гипсы | 90—10 600 (6) |

логенеза. Стронциевые бораты ассоциируются главным образом с зонами галита и калийно-магниевых солей. Кроме того, известны довольно многочисленные находки стронциохильгардита в доломитах, доломито-мергелистых и доломито-ангидритовых породах, подстилающих и покрывающих соленосные осадки краевой нижнекембрийской формации Восточной Сибири. Широкое распространение минерала по разрезу, без связи с каким-либо определенным горизонтом, характер его выделений также свидетельствуют в пользу эпигенетического генезиса стронциохильгардита.

Многочисленные данные, характеризующие распределение целестина в разрезах отложений осолоняющихся водоемов и рассматривавшиеся в предыдущем разделе, подтверждают уже давно установленную исследователями (Страхов, 1962) приуроченность основного количества проявлений целестина к карбонатно-сульфатным толщам, подстилающих или покрывающих собственно галогенные осадки. Причем минерал встречается одновременно и в качестве первичноседиментационного образования и имеет диагенетическо-эпигенетическое происхождение, создавая иногда значительные скопления. Следует отметить, что целестин приурочен к

указанным выше породам вне зависимости от типа галогенной формации, с которой они связаны, ее возраста, региона. Он встречается в отложениях бассейнов и сульфатного и хлоридного гидрохимического типа. Но в осадках содовых водоемов этот минерал отсутствует, как отсутствуют и те накопления карбонатов и сульфатов кальция, с которыми он обычно ассоциирует. В собственно галогенных породах, сформировавшихся в сульфатных и хлоридных бассейнах, целестин обнаруживается гораздо реже и не образует заметных скоплений. Он связан обычно с нижними членами соленосных формаций, зонами гипсов и ангидритов, особенно тяготея к подстилающим их, как правило, доломитам. Характер его распределения, форма выделений свидетельствуют о том, что в этих толщах целестин имеет, очевидно, как первичноседиментационное происхождение, так и эпигенетическое. Обсуждавшиеся в предыдущей главе находки минерала в галите и калийно-магниевых солях, как следует из приводившихся данных, имеют скорее всего вторичный генезис, но незначительная часть целестина, возможно, осаждалась и непосредственно из рассолов материнских водоемов.

Бор. Сводные данные о распределении элемента в минералах и породах соленосных отложений помещены в табл. 26. Они свидетельствуют о том, что чисто хемогенные образования содержат, как правило, незначительные количества бора. В хлоридных солях, лишенных примесей, элемент отсутствует (<1 — <10 г/т) вне зависимости от геологических условий их формирования и дальнейшего существования, типа галогенной формации, ее возраста, региона, гидрохимического типа солеродного бассейна, положения в разрезе и т. д. Если эти эвапориты загрязнены терригенным материалом, аутигенными боратами или другими примесями, то в них может быть заметное содержание бора (Хардер, 1965; Карасик и др., 1965; Biltz, Marcus, 1911; Stewart, 1963). В карбонатных и сульфатных породах и минералах элемент довольно часто встречается, но не меньше случаев, когда количество бора находится за пределами чувствительности анализа. Несомненно, что присутствие элемента в этих образованиях (особенно это касается максимальных содержаний), как следует из обсуждавшихся данных по конкретным галогенным формациям, контролируется главным образом примесями, от которых трудно избавиться при отборке «чистого» материала для анализа. В пользу именно такого контроля говорят и более значительные цифры, полученные другими исследователями (что уже нами рассматривалось), которые не ставили перед собой задачи определять бор в «чистых» пробах. Примесь аутигенных боратов, в частности, объясняется количеством элемента, обнаруженное нами в кизеритах, эпсомитах и некоторых ангидритах.

Карбонаты. В известняках, подстилающих галогенные формации и отчасти встречающихся среди соленосных отложений, содержание бора, по нашим данным, находится в пределах <1 — 31 г/т при среднем значении $5,5$ г/т (табл. 34, 26). И только в известняке из бороносной гипсовой шляпы одного из соляных куполов элемент встречен в количестве 124 г/т, что несомненно было связано с присутствием в пробе боратов. Не обнаружено заметного влияния на количество элемента в известняках типа галогенной формации, ее возраста, региона, положения пород в разрезе. Полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие бора в этих образованиях скорее всего определяется различными примесями, в основном терригенным материалом.

В доломитах элемент встречен в количестве <1 — 18 г/т при среднем значении $8,6$ г/т, что несколько выше, чем в известняках. Анализировавшиеся породы содержали незначительное количество песчано-глинистой примеси. Форма нахождения бора не совсем ясна, но вероятно, что он может быть целиком связан с терригенным материалом. Влияние региона, возраста отложений на количество элемента в доломитах не наблюдается. Как уже обсуждалось нами ранее, содержание бора в карбонат-

ных породах в какой-то степени может зависеть от степени их выветренности, увеличиваясь в свежих разновидностях. В троне бор не обнаружен (<9 г/т).

Какой-либо положительной корреляции количества бора и стронция в карбонатных образованиях не отмечается (табл. 34).

Сульфаты. Морские гипсы, по нашим данным, содержат от <1 до 26 г/т бора при средней величине $13,6$ г/т. Весьма интересно, что в хорошо образованных кристаллах современного гипса из лагун Черного моря найдено $24—26$ г/т элемента, причем терригенная примесь в этих пробах заведомо отсутствовала. Лагунные же пластовые гипсы мелового возраста из соленосных отложений Памира беднее бором ($<1—7$ г/т). В гипсах из континентальных галогенных осадков неогена количество элемента находится в пределах $<9—17$ г/т при среднем значении 6 г/т, что меньше, по имеющимся данным, чем в «средних» морских гипсах (табл. 35, 26). В минерале эпигенетического происхождения бор был встречен только два раза и в очень незначительном количестве (до 4 г/т), которое, к тому же, могло быть связано с примесями.

В ангидритах содержание элемента в среднем выше, чем в гипсах (табл. 36, 26). Оно определяется цифрой $21,7$ г/т при крайних величинах $<1—120$ г/т. В одной пробе, содержавшей аутигенные бораты, найдено более 310 г/т В. Эта цифра в подсчет средней величины не включалась. Тип формации, возраст отложений, регион, разновидности гидрохимического типа материнского бассейна не контролируют заметно количество элемента в ангидритах (табл. 36). Такое положение, по-видимому, не в малой степени связано с тем, что содержание бора в этих образованиях определяется в значительной мере примесями, количество и качество которых подтверждено влиянию многих факторов, поэтому и количество бора в ангидритах весьма изменчиво. Это, в свою очередь, подтверждается более низкими цифрами, характеризующими бороносность ангидритов, которые были получены нами по сравнению с другими исследователями (70 г/т—Хардер, 1965). Мы стремились отобрать из пробы для анализа как можно более чистый материал, в то время как, в частности, Г. Хардер такой задачи перед собой не ставил.

В то же время, учитывая обнаруженное нами заметное содержание элемента в первичноседиментационных гипсах, лишенных всяких примесей, можно предполагать, что ангидриты, образующиеся за счет гипсов, наследуют эту форму нахождения бора. О возможности гетеровалентного изоморфного вхождения элемента в кристаллические постройки карбонатов и сульфатов в виде сложного иона BO_3^{3-} ($2,68$ Å), замещающего близкие ему по размеру ионы CO_3^{2-} ($2,57$ Å) и SO_4^{2-} ($2,95$ Å) без привлечения других анионов для компенсации излишней валентности, есть указания в литературе (Иванов, 1957; Головки, 1960). Однако теоретическое обоснование этой схемы изоморфизма далеко не безупречно. Имеются и экспериментальные исследования формы нахождения бора в ангидритах и возможности его соосаждения с карбонатами и сульфатами. Так, В. Хэм и др. (Ham a. oth., 1961) обнаружили, что до $1/3$ от общего количества бора, заключенного в чистых, лишенных каких-либо существенных примесей ангидритах из пермской краевой формации Оклахомы, находится в воднорастворимой форме. Эта часть бора (до 70 г/т) переходит в жидкую фазу при обработке дистиллированной водой измельченного до 8 мк порошка ангидрита, содержавшего 167 г/т В. Авторы связывают ее с жидкими включениями, обнаруженными в кристаллах ангидрита при изучении прозрачных шлифов.

Однако элементарный расчет показывает, что если эти рассолы составляют по весу даже около 20% от массы ангидрита (что весьма маловероятно), то они должны содержать приблизительно 350 г/т В. На стадии выпадения гипса морские воды, с чем мы познакомимся в следующем разделе (см. табл. 51), никогда не характеризуются столь большими ко-

личествами элемента. Только если в солеродный морской бассейн поступали высокоборосные воды континента, связанные с вулканизмом, можно ожидать такие содержания бора в их рассолах. Но для пермского солеродного водоема Оклахомы предполагать подобный дополнительный источник нет никаких оснований. Поэтому следует думать, что воднорастворимая форма элемента, обнаруженная в ангидрите, или не полностью связана с жидкими включениями в его кристаллах, или жидкие включения не представляют собой материнские рассолы, захваченные осаждающимся гипсом и унаследованные затем ангидритом. Возможно, что их происхождение несколько иное.

Остальная часть бора, которая не переходит в водный раствор из ангидрита, по предположениям В. Хэма и др. (Ham a. oth., 1961) находится в кристаллической решетке минерала однако форма его нахождения там для них не ясна. Выполненный ими рентгеноструктурный анализ борсодержащих ангидритов не показал каких-либо изменений параметров кристаллических решеток. Но вывод на основании этого о вхождении или не вхождении элемента в структуру минерала, по мнению авторов, делать нельзя.

Ими была также доказана принципиальная возможность соосаждения бора с ангидритом в лабораторных условиях при его кристаллизации из раствора гипса в горячей 2 н. серной кислоте, содержащей различные добавки элемента. При концентрации бора в растворе, равной 1600 г/т, осаждался ангидрит, в котором количество элемента находилось в пределах 12—17 г/т. При содержании в жидкой фазе 9600 г/т В, в твердой фазе его найдено 49 г/т. Перед анализом на бор осажденный ангидрит тщательно промывался дистиллированной водой. Изучение его с помощью электронного микроскопа показало отсутствие в нем жидких включений.

Следует отметить, что проведенные исследователями из Оклахомы эксперименты очень далеки от воссоздания природной обстановки. В солеродных бассейнах осаждается в виде первичного минерала гипс, а не ангидрит, и лишь позднее, в стадию диагенеза — эпигенеза, он преобразуется в ангидрит. Кроме того, рассолы солеродных водоемов, питающихся морской водой, не содержат на стадии выпадения гипса столь значительные количества бора, которые были использованы в экспериментах, о чем мы уже упоминали выше; и тем не менее в осажденном ангидрите содержание элемента было меньше, чем в природном.

О принципиальной возможности соосаждения бора с карбонатами и сульфатами свидетельствуют как будто и исследования, проведенные Т. В. Галаховской (1964). В гипсе, образовавшемся в лабораторных условиях при испарении морской воды с нормальным содержанием элемента, было найдено 18—21 г/т В, что согласуется с тем количеством, которое обнаружено нами в этом минерале из современных лагунных осадков. В смешанной карбонатно-гипсовой фазе содержание элемента достигало 60 г/т. От общего количества (количества, а не содержания!) бора, присутствующего в рассолах, осажденная его часть составляла 0,1—0,4%. Основная масса элемента оставалась в ходе экспериментов в растворе вплоть до достижения ими эвтонической стадии.

Таким образом, рассмотренный материал, по-видимому, позволяет сделать заключение, что незначительная часть бора, находящегося в растворе, в процессе хемогенного осадконакопления, протекающего в осолоняющихся водоемах, может соосаждаться с карбонатами и гипсом; однако форма его нахождения в них не ясна, и требуются дальнейшие исследования для ее определения.

Помимо уже рассмотренных факторов, содержание элемента в ангидритах, как следует из обсуждавшихся данных по конкретным галогенным формациям, контролируется и степенью замещения их гипсом, их выветрелостью, снижаясь при нарастании этих явлений в поверхност-

ной зоне. С этими процессами высвобождения бора связано образование на границе раздела ангидритов и эпигенетических гипсов кальциевых боратов, с примерами которого мы уже имели возможность познакомиться при рассмотрении краевой формации и формации солеродных морей.

Остальные сульфатные минералы (по данным табл. 26, а также материалам предыдущего раздела), как правило, реже содержат бор и в меньших количествах. Содержание бора несомненно определяется главным образом различными примесями. Более или менее убедительные данные о возможности соосаждения с ними элемента, аналогично гипсу, отсутствуют. Кроме того, анализ таблиц 35—37, 26 дает право утверждать, что корреляция между количествами бора и стронция в сульфатах не наблюдается. Это и понятно, так как содержание в них элементов контролируется различными факторами.

Минералы бора. Анализируя обсуждавшиеся в предыдущей главе материалы о распределении собственных минералов бора в соленосных отложениях, необходимо отметить следующее.

Достоверные находки седиментационно-диагенетических минералов этого элемента, связанных своим происхождением с эвапоритовым процессом, известны только в осадках озерной формации (N—Q) и формации солеродных морей (P₁—P₂). Они представлены боратами. Причем последние проявления приурочены к зонам калийно-магниевого солей, являющихся продуктом сульфатной ветви морского галогенеза (цихштейн Европы, нижнепермские отложения СССР), но обнаружены в них далеко не во всех случаях, что, возможно, связано и с недостаточной их изученностью. В осадках формации солеродных морей, которые сформировались в бассейнах с рассолами переходного типа, от сульфатного к хлоридному, таких находок сделано не было (Предуралье). В озерной формации распространение минералов бора — эвапоритов подвержено не менее жестким ограничениям. Они встречены в соленосных отложениях только тех водоемов, которые расположены в пределах бороносных провинций молодого тектоно-магматизма и питались водами, богатыми этим элементом. Довольно часто в снабжении их солями участвовали или участвуют газовой-жидкие продукты вулканизма и глубинные термальные воды, поэтому процесс образования минералов бора принимал вулканогенно-осадочный характер, а не чисто галогенный. Большей частью трудно разграничить озера, которые питаются только поверхностными водами, размывающими древние бороносные осадки, и те, которые снабжаются солями и за счет эндогенного источника. Обычно оба источника сосуществуют. Вследствие этого генезис минералов бора озерной формации имеет, как правило, двойственный характер (оз. Сёрлс и другие водоемы Запада США).

Наблюдается контроль и со стороны гидрохимии бассейнов. Чаще и в больших масштабах скопления боратов образуются в осадках содовых озер, в отложениях бассейнов сульфатного типа их проявления менее значительны, а в хлоридных водоемах они вообще не известны. Озерные бораты ассоциируют с самыми различными породами: донными илами, известняками, гипсами, толщами легкорастворимых солей, что определяется, в основном, различной бороносностью вод, которые поступали в бассейны. В результате осаждение боратов могло быть приурочено и к начальным стадиям их осолонения и к более высоким или продолжаться от начальных до самых последних.

Следует отметить существенные отличия между седиментационно-диагенетическими минералами бора формации солеродных морей и озерной формации. Для первой наиболее характерны магниевые бораты, — борцит, ашарит, преображенскит. Это, вероятно, связано с ведущей ролью магния в катионном составе конечных рассолов, из которых они осаждаются, а также меньшей растворимостью борнокислых солей щелочно-земельных металлов по сравнению с щелочными (см. табл. 29).

В отложениях второй формации наиболее распространены натриевые и натриево-кальциевые бораты,— бура, улексит. Причем скопления буры приурочены к осадкам содовых озер, что и понятно, учитывая практическое отсутствие кальция и магния в их водах. Улексит, в основном, связан с осадками сульфатных бассейнов.

Помимо седиментационно-диагенетических боратов, в породах обеих формаций встречен многочисленный набор эпигенетических или диагенетическо-эпигенетических минералов бора. Своим происхождением они обязаны главным образом перераспределению бора первичных минералов. Но, вероятно, образование некоторой их части за счет остаточных рассолов, бороносных пластовых вод или при замещении боросодержащего ангидрита гипсом. Видовой состав эпигенетических минералов гораздо шире. Среди них, для озерной формации, известны находки магнийсодержащих боратов и чисто кальциевых (индерборита, индерита, инионита и др.), а для формации солеродных морей — широкий набор кальций- и натрийсодержащих боратов (улексит, инионит, колеманит, гидроборатит и др.). Но для части гидроборатита вероятен и седиментационно-диагенетический генезис.

Кроме боратов в рассматриваемых отложениях обнаружены аутигенные боросиликаты (сирлезит, говлит, данбурит, турмалин) и борофосфат (люнебургит). Связь их с хемогенными осадками, обогащенными терригенным материалом и органикой, форма выделений, парагенез минералов, среди которых обнаружены имеющие явно вторичное происхождение (что уже обсуждалось в предыдущей главе), скорее всего свидетельствуют в пользу их диагенетическо-эпигенетического генезиса за счет высокороносных рассолов соляных толщ при их взаимодействии с силикатным веществом и органикой донных илов, соленосных глин и мергелей. Осаждение боросиликатов и борофосфатов из рассолов материнских солеродных бассейнов вряд ли допустимо, учитывая низкие содержания в них фосфора и кремнекислоты.

Необходимо специально отметить, что распределение эпигенетических минералов бора по разрезу отложений формации солеродных морей гораздо шире, чем седиментационно-диагенетических, которые приурочены к зонам калийно-магниевых солей. Они ассоциируют с осадками, соответствующими различным стадиям осолонения водоемов. Минералы бора гипсовых щяля на соляных куполах частично имеют остаточный характер и унаследованы от коренных пород формации солеродных морей, но в основной своей массе они являются новообразованиями, возникшими за счет боратов соляных толщ. Процессы переотложения последних имели, очевидно, незначительное развитие.

Следует обратить внимание и на то, что скопления боратов в континентальных галогенных отложениях (как в современных, так и в третичных) приурочены только к районам, где проявились самые поздние этапы альпийского тектогенеза. Они находятся в пределах двух грандиозных зон. Одна из них (система Кордильер — Анд) протягивается в меридиональном направлении, вдоль западного побережья Северной и Южной Америки, и включает боропроявления Запада США, Боливии, Перу, Аргентины, Чили. Вторая — широтная (так называемый пояс Альпийско-Гималайской складчатости) с проявлениями борной минерализации в Италии, Турции, Иране, Китае, Индии.

Седиментационно-диагенетические минералы бора, являющиеся непосредственным продуктом процесса галогенеза, в отложениях лагунной, заливной и краевой формации не известны. Проявления в них борной минерализации обычно связаны с карбонатно-сульфатными толщами, подстилающими и покрывающими собственно соленосные отложения. Находки люнебургита в зоне глинистых калийно-магниевых солей краевой пермской формации Нью-Мексико, в терригенно-соленосных осадках заливной формации Средней Азии и Прикарпатья (Q—N) и аутиген-

ного (?) турмалина в глинистой каменной соли и галопелитах из соленосной юры Таджикистана (краевая формация), а также явно аутигенного турмалина из глинисто-карбонатных пород Днепровско-Донецкой впадины (заливная формация) выпадают из этого правила. Рассматривавшиеся материалы позволяют считать их диагенетическо-эпигенетическими образованиями. Они не образуют значительных скоплений. Что же касается боропроявлений в карбонатно-сульфатных толщах, представленных главным образом данбуритом, то имеющиеся данные, как правило, не достаточны для обоснованных суждений о их происхождении. Наиболее вероятно, что их формирование идет или за счет пластовых бороносных вод в стадию эпигенеза, или они имеют вулканогенно-осадочный характер и образовались при наложении на процесс галогенеза поступавших в солеродные бассейны высокобороносных продуктов вулканизма. Последний вариант можно считать доказанным для лагуновых (озерных?) гипсов неогена месторождения Султан-Чаир (Турция), содержащих скопления пандермита и говлита (Горбов, 1960). Кроме минералов бора спорного генезиса в отложениях этих формаций известны и явно эпигенетические, обычно кальцийсодержащие бораты, образовавшиеся за счет данбурита, говлита, пандермита, а также при замещении бороносного ангидрита гипсом.

ТЕРРИГЕННО-ХЕМОГЕННЫЕ ОСАДКИ

Эта группа пород представлена в галогенных отложениях соленосными глинами (галопелитами) и мергелями. К ней можно условно отнести и различные соли, содержащие глинистый материал. Так как последние ничем принципиально не отличаются от галопелитов, то особенности распределения редких элементов в этой группе осадков мы рассмотрим на примере соленосных глин и мергелей.

СОЛЕНОСНЫЕ ГЛИНЫ

К ним принадлежат породы, являющиеся переходными от глин к карбонатным и сульфатно-хлоридным образованиям. Состав их подвержен весьма сильным изменениям. По нашим данным, сульфаты, карбонаты и хлориды, участвующие в сложении галопелитов, составляют до 75% веса этих пород. Другими компонентами являются глинистые минералы, песчаный материал, соединения железа, органическое вещество, то есть те же образования, что и в обычных глинах. Сложный состав соленосных глин формировался под воздействием различных геологических условий, что нашло отражение и в распределении редких элементов в них. При анализе материалов по галопелитам из многочисленных месторождений солей СССР создается вполне отчетливое впечатление, что содержание микрокомпонентов в соленосных глинах определяется многими факторами. Это в значительной степени затрудняет сопоставление полученных данных. Можно говорить только об общих закономерностях. Прежде всего бросается в глаза резкое отличие распределения в галопелитах элементов литиевой группы и рубидия от стронция и бора. Цезий и таллий, — элементы второй группы, — в этих образованиях не обнаружены, их содержание в галопелитах ниже чувствительности анализа.

Элементы литиевой группы и рубидий. Содержание этих элементов в соленосных глинах, как правило, тем меньше, чем больше в них минералов солей. Но наглядно это проявляется обычно только в пределах одного и того же месторождения при резком отличии в количествах солевой составляющей в галопелитах, так как другие факторы,

хотя и менее существенные, могут оказать нейтрализующее действие. Ощутимого влияния химизма и солености бассейнов осадконакопления на количество этих микрокомпонентов в соленосных глинах не наблюдается. Галопелиты, отложившиеся в водоемах морского и континентального происхождения и в водоемах различного возраста, также не отличаются заметно по содержанию рассматриваемых редких элементов. На их количество в соленосных глинах не оказывает заметного влияния и парагенез пород, среди которых находятся эти образования, а также состав солей, участвующих в их сложении. Особенности распределения элементов литиевой группы и рубидия в галопелитах позволяют предполагать, что подавляющее их количество связано с несолевой частью этих пород и что она имеет, в основном, терригенное происхождение.

Таким образом, на содержание в галопелитах рассматриваемых микрокомпонентов входящие в их состав соли оказывают разубоживающее влияние. Это вполне понятно, если принять во внимание данные по эвапоритам (см. табл. 26). Они свидетельствуют о том, что элементы литиевой группы в последних практически отсутствуют, а рубидий в заметных количествах находится только в карналлите, который для соленосных глин представляет весьма большую редкость и не может поэтому оказывать заметного влияния на содержание в них элемента. Поэтому следовало бы ожидать, что глины гумидных отложений, засоленные в гораздо меньшей степени, должны характеризоваться более значительными количествами элементов литиевой группы и рубидия, чем галопелиты. В табл. 39 сопоставляются полученные нами цифры по соленосным глинам и содержание элементов в «средних» глинах и глинистых

Таблица 39. Содержание редких элементов в соленосных и «средних» глинах (в г/т)

| Элемент | Земная кора | Соленосные глины (по материалам автора) | | «Средние» глины (Turekian, Wedepohl, 1961) | Элемент | Земная кора | Соленосные глины (по материалам автора) | | «Средние» глины (Turekian, Wedepohl, 1961) |
|---------|-------------|---|-----------------|--|---------|-------------|---|-----------------|--|
| | | морские | континентальные | | | | морские | континентальные | |
| Li | 32 | 43 | 46 | 66 | Ge | 1,4 | <3 | 2 | 1,6 |
| Rb | 150 | 94 | 115 | 140 | TR | 200 | <100 | <100 | 200 |
| Cs | 3,7 | <5 | <5 | 5 | Zr | 170 | 54 | 56 | 160 |
| Sr | 340 | 500 | 450 | 300 | Nb | 20 | 9 | 10 | 11 |
| Be | 3,8 | 1,4 | 1,5 | 3 | Ta | 2,5 | <1 | <1 | 0,8 |
| Sc | 10 | 9 | 8 | 13 | Se | 0,05 | <0,5 | <0,5 | 0,6 |
| Ga | 19 | 16 | 16 | 19 | Te | 0,001 | <0,5 | <0,5 | ? |
| In | 0,25 | 0,05 | 0,05 | 0,1 | B | 12 | 230 | 76 | 100 |
| Tl | 1 | <1 | <1 | 1,4 | Cd | 0,13 | <5 | <5 | 0,3 |

сланцах земной коры. Эти средние цифры можно использовать для сравнения, так как основное место среди глинистых пород земной коры занимают образования гумидных зон. Приведенные данные свидетельствуют о том, что элементы литиевой группы и рубидий находятся в галопелитах в меньших количествах. Разубоживающее влияние солей полностью объясняет и то, что в этих образованиях не обнаружены (или встречены только в следах) тантал, селен, теллур, кадмий, редкие земли, германий, а также цезий и таллий, которые характеризуются низким содержанием в «средних» глинах.

Так как количество элементов литиевой группы и рубидия в галопелитах полностью контролируется несолевой их частью, интересно рассмотреть ее подробнее. В основном она сложена алюмосиликатным материалом, имеющим, как показали работы различных исследователей

(Страхов, 1962; Турдукулов, 1963; Петросов, 1963), главным образом аллохтонное происхождение. Довольно часто этот материал является занесенным из гумидных зон. К аутигенным образованиям можно отнести только часть магнезиальных силикатов и алюмосиликатов — сепиолита и польгорскита, которые являются типоморфными для глинистых отложений аридных зон и формировались, по-видимому, в стадию диагенеза за счет терригенной составляющей илов. Набор глинистых минералов галопелитов, как правило, не отличается от такового для глин гумидных отложений. Наблюдается только более ограниченное распространение каолинита и галлуазита. Наибольшее развитие среди глинистых минералов соленосных глин из морских и континентальных отложений, как и в глинах гумидных зон, имеют гидрослюды. Отмечается их обогащенность натрием, калием и магнием (Яржемская, 1954; Грим, 1956; Droste, 1961; Страхов, 1962; Vraitsch, 1962). Песчаный материал галопелитов, по данным тех же исследователей, имеет обычно более полимиктовый состав, чем состав соответствующих образований из гумидных областей. Минералы железа представлены главным образом гематитом, сидеритом и пиритом. Таким образом, терригенная составляющая галопелитов в основных чертах соответствует составу глин гумидных зон. Надо полагать, что и влияние отдельных компонентов ее будет сказываться аналогичным образом.

Песчаный материал должен, очевидно, снижать содержание редких элементов (за исключением циркония, гафния, части редких земель, а органика и соединения железа должны благоприятствовать накоплению некоторых из них (германий, индий и др.) в галопелитах. Контролировать количество редких элементов в соленосных глинах, как и в глинах гумидных отложений, будут глинистые минералы. Высказанные положения вытекают из исследований многих геохимиков, обобщенных, в частности, в последней сводке К. Турекьяна и К. Ведеполя (Turkian, Wedepohl, 1961) и свидетельствующих о том, что глины и глинистые минералы являются основными носителями редких элементов в зоне гипергенеза. Эти же исследования говорят о том, что содержание редких элементов в глинах в значительной степени зависит от соотношения глинистых минералов. Кроме того, большое значение имеют особенности областей сноса, характер материнских пород, степень диспергирования глинистых минералов.

Таким образом, существует много факторов, от которых зависит содержание редких элементов в галопелитах. К ним относятся — общее количество, степень диспергирования и соотношение глинистых минералов в этих породах, содержание и состав песчаной примеси, количество соединений железа и органики, особенности регионов сноса и, наконец, такой мощный фактор, как разбавляющее влияние солей. Причем, как мы уже отмечали, последний фактор может в значительной степени нейтрализоваться предыдущими.

Очень интересно было бы сопоставить содержание редких элементов в мономинеральных глинистых фракциях одного и того же класса (по размеру частиц) из соленосных отложений и из глинистых осадков, сформировавшихся в гумидном климате при общей для них провинции сноса и при одном и том же осолонящемся бассейне осадконакопления. Вопрос заключается в следующем: отражается ли специфика солеродного бассейна на количестве редких элементов в глинистых минералах? Прямых данных в настоящее время в литературе не имеется. По-видимому, в значительной мере это объясняется трудностью подбора подходящих разрезов и преобразованием глинистых минералов в донных илах солеродных бассейнов. Анализ косвенных данных позволил сделать вывод (Бойко, 1964) о том, что специфика конечных водоемов стока не может существенным образом повлиять на количество лития и рубидия в глинах, что определяется, в основном, низким содержанием этих эле-

ментов в их водах. Подавляющая часть того количества лития и рубидия, которое находится в этих образованиях, имеет терригенное происхождение и ассоциируется с ними еще в областях сноса, а не в бассейнах накопления.

Для галлия, циркония, бериллия, рубидия, цезия такого рода указания можно почерпнуть из работы Д. М. Хирста (Hirst, 1962). По-видимому, незначительное количество большинства редких элементов в водах солеродных бассейнов (с чем подробнее познакомимся далее) должно лишить глинистые минералы, отложившиеся в этих водоемах, какой-либо редкометаллической специфики. И только в отношении бора, в меньшей степени стронция (бассейны хлоридного типа), содержание которых в солеродных водоемах иногда достигает значительных величин, есть основания предполагать относительную обогащенность глинистых минералов соленосных толщ по сравнению с глинистыми минералами осадков гумидных зон. Необходимо постоянно иметь в виду и то, что в любом случае присутствие в галопелитах солей сводит на нет влияние возможной относительной обогащенности глинистых минералов редкими элементами, за исключением бора и стронция, что мы и видим при сопоставлении цифр по соленосным и «средним» глинам (см. табл. 39). И только если глинистые осадки формировались на солоноватоводной стадии материнских бассейнов из районов молодого тектоно-магматизма, питающихся водами, богатыми редкими элементами, возможно, очевидно, создание таких образований, как гекторитовые глины, содержащих до 5000 г/т Li. Но их нельзя еще причислить к галопелитам, так как количество солей в них ничтожно. В принципе такой механизм обогащения глинистых минералов вероятен и для некоторых других редких элементов.

Значительное число исследователей показало возможность различных форм нахождения редких элементов в глинах. Причем это в равной мере относится и к отдельно взятому элементу. Одни из них преимущественно входят в кристаллические решетки глинистых минералов, замещая магний, калий, алюминий, кремний (например, литий и галлий; Р. Хорстман, 1959; Hirst, 1962). Другие элементы частично входят в структуру минерала и находятся в сорбированном состоянии в «межпакетном цементе», проявляя себя в разной степени как ионообменные компоненты (например, рубидий, цезий, галлий, цирконий, бор; Хардер, 1965; Шоу, 1959; Хорстман, 1959; Дегенхард, 1959; Hirst, 1962). Для некоторых элементов вероятна ассоциация с глинами в виде гидроокислов, вследствие совместного осаждения коллоидальных частиц (по-видимому, значительная часть индия; Шоу, 1959).

Большое количество циркония присутствует в глинах в виде кластического циркона или обломков других цирконийсодержащих минералов. С песчаной примесью связана значительная часть редких земель (кроме лантана). С соединениями железа, входящими в состав глин, предполагается связь германия, скандия, индия, циркония, селена (Гольдшмидт, 1938). Необходимо специально отметить большую роль сорбционных явлений в накоплении глинами редких элементов. Как правило, они прочно удерживаются этими образованиями.

Полученные нами данные по содержанию в соленосных глинах редких элементов (Бойко, 1963₁, 1964, 1966_{1,3}) согласуются с цифрами, приводимыми в работе Х. Дегенхардта (1959), определившего от 28 до 77 г/т Zr в трех пробах галопелитов из цехштейновых отложений ГДР и ФРГ, с результатами анализа этого элемента в 16 пробах из этих же отложений (10—100 г/т), полученных Р. Лангбейном (Langbein, 1963), с данными по литию, рубидию, цезию Е. Н. Сливко и О. И. Петриченко (1967), анализировавших соленосные глины Украины, с результатами Н. И. Забродина (Забродин и др., 1960), не встретившего таллия либо нашедшего лишь его следы (~ 1 г/т) в соленосных глинах из некоторых

месторождений солей СССР. Вместе с тем, наши материалы по германию ($<3 \text{ г/т}$) свидетельствуют о более низких значениях, чем те, о которых сообщается В. М. Гольдшмидтом (1938) по трем пробам галопелитов-цеxштейна ($5\text{--}7 \text{ г/т Ge}$). Мы полностью солидарны с мнением Г. Бёртона (Burton a. oth., 1959), что подобные расхождения связаны с завышающим влиянием применявшегося В. М. Гольдшмидтом метода спектрального анализа. По-видимому, этой же причиной объясняются очень высокие цифры, полученные В. М. Гольдшмидтом по рубидию и цезию в одной пробе соленосных глин ГДР и ФРГ (400 г/т Rb и 20 г/т Cs).

Мы нашли в соленосных глинах в среднем 16 г/т Ga , в то время как В. М. Гольдшмидт сообщает о $3\text{--}7 \text{ г/т}$ по пяти пробам цеxштейновых глин. Если учесть, что «средние» глины содержат 19 г/т Ga (см. табл. 39), то полученные нами значения кажутся сравнительно высокими, в то время как цифры В. М. Гольдшмидта заниженными. Наши результаты близки к цифрам, сообщаемым Р. Лангбейном (Langbein, 1963), $3\text{--}30 \text{ г/т Ga}$. Вообще надо отметить, что соленосные глины с трудом поддаются классификации, и под этим термином объединяются очень разнохарактерные породы. Поэтому средние цифры являются весьма малоопределенными величинами и сопоставление их затруднено.

Следует остановиться на выводе П. М. Билонижки (1961) о почти в два раза большем содержании лития в соленосных глинах по сравнению с несоленосными. В такой общей форме он совершенно неприемлем. В принципе же, для единичных проб, подобное положение возможно, так как количество этого элемента в глинах определяется, как мы уже отметили, не только общим содержанием в породе глинистых минералов, но и их соотношением, а также особенностями зон выветривания, из которых они поступают в бассейны накопления.

Стронций. Обсуждавшиеся в предыдущей главе материалы по распределению в галопелитах стронция свидетельствуют о том, что содержание элемента заметным образом не контролируется морским или континентальным их происхождением, возрастом отложений, терригенной составляющей пород. Оно хорошо коррелируется обычно с содержанием в пробах кальция. Часто максимальные количества стронция встречаются в тех галопелитах, которые имеют в своем составе больше всего солей. Эти факты хорошо объясняются значительным содержанием элемента в кальциевых сульфатах и карбонатах, образующихся в ходе хемогенной седиментации (см. табл. 26), которое превышает его количество в «средних» глинах (300 г/т), а тем более песчаниках (20 г/т ; Turekian, Wederohl, 1961), а также примесью собственных минералов элемента (целестин, стронциевые бораты), характерных для соленосных отложений.

Так как перечисленные компоненты галопелитов отличаются наивысшей стронциеносностью, то они и должны при заметном их содержании контролировать количество элемента в соленосных глинах. Собственные минералы стронция присутствуют в галопелитах далеко не всегда; более обичны для них кальцийсодержащие сульфаты и карбонаты. Среди последних наибольшей стронциеносностью отличаются сульфаты, поэтому они и должны определять количество элемента в соленосных глинах, что и подтверждалось рассматривавшимся нами ранее материалом. Когда солевая составляющая пород незначительна и представлена, в основном, карбонатами, а тем более хлоридами, и примесь собственных минералов стронция отсутствует, содержание элемента должно определяться песчано-глинистой частью галопелитов. Очевидно, главную роль в этом будут играть глинистые минералы, количество стронция в которых выше, чем в песчаном материале, а также в минералах железа и органике. За счет них в соленосных глинах создается устойчивый фон элемента. На него и накладывается завышающее влияние кальциевых сульфатов, карбонатов, а иногда и собственных минералов элемента, и разбавляющее влияние хлоридов (см. табл. 26), в разных соотношениях входящих в со-

став соленосных глин. Комбинация этих факторов и определяет количество стронция в галопелитах.

Обзор факторов, контролирующих содержание элемента в соленосных глинах, объясняет отсутствие влияния на него морского или континентального их происхождения, возраста, терригенной составляющей. Возможности образования и в морских водоемах, и в осолоняющихся бассейнах суши карбонатов и сульфатов кальция, целестина приблизительно равны. Количества в них стронция резко не отличаются и не меняются в связи с возрастом отложений, что мы уже обсуждали. Глинистые минералы галопелитов морского и континентального происхождения также не должны существенно отличаться по содержанию элемента. В то же время соленосные глины содовых озер должны быть беднее стронцием, чем сульфатных и хлоридных бассейнов, так как кальциевые и стронциевые минералы на стадии галогенеза в них не осаждаются.

Среднее количество элемента в галопелитах, по нашим данным, определяется цифрой 480 г/т, что превышает его содержание в «средних» глинах земной коры (300 г/т). Это согласуется со значительной ролью, которую играют в их составе богатые стронцием кальциевые сульфаты и карбонаты, а также с наличием иногда примеси аутигенного целестина. Полученная нами цифра подтверждается данными по соленосным глинам цехштейна Южного Гарца (Langbein, 1963). Следует отметить, что в галопелитах галогенных формаций скопления целестина, как свидетельствуют обсуждавшиеся ранее материалы, не наблюдаются. Однако соленосные (обычно карбонатно-сульфатные) глины красноцветных и, особенно, пестроцветных формаций аридных зон, подстилающих или перекрывающих галогенные, являются иногда вмещающим месторождений этого минерала.

Бор. Рассматривавшиеся в предыдущей главе материалы свидетельствуют о том, что содержание элемента в галопелитах не контролируется какой-либо определенной группой солей (карбонатов, сульфатов, хлоридов); его количество, очевидно, зависит от характера песчано-глинистой составляющей, ее происхождения и иногда примеси аутигенных минералов бора. По сути дела, по отношению к бору, как и к большинству рассматриваемых редких элементов, соли, входящие в состав соленосных глин, являются разбавляющим фактором (что согласуется с его содержанием в эвапоритах; см. табл. 26), который иногда нейтрализуется и в значительной степени перекрывается присутствием его минералов. Именно в возможности образования этим элементом собственных соединений в процессе накопления соленосных отложений и заключается, в основном, отличие распределения бора в галопелитах от распределения элементов литиевой группы и рубидия.

Мы нашли, что соленосные глины морского происхождения значительно богаче элементом (230 г/т), чем континентальные (76 г/т). Однако это может объясняться и провинциальными особенностями, так как все пробы озерных галопелитов отобраны из месторождений Тянь-Шаня. Очевидно, в галопелитах из третичных озерных осадков бороносных провинций Запада США или Цайдамской впадины Китая можно было бы обнаружить более высокое содержание элемента. Однако в общем случае в континентальных соленосных глинах количество бора, по-видимому, меньше, чем в морских.

Именно такое отношение было найдено Г. Хардером (1965), исследовавшим несоленосные морские и континентальные глины ГДР и ФРГ. Им же было показано, что содержание элемента в этих образованиях полностью контролируется глинистыми минералами, количество бора в которых гораздо больше, чем в песчаной примеси и в других компонентах. В самих же глинистых минералах содержание элемента зависит от их минерального вида (максимальное в иллитах), степени их диспергирования, провинции, материнских пород. По его же данным, иллиты,

входящие в состав галопелитов, отличаются более высоким содержанием бора, чем иллиты той же фракции (по размеру частиц) из нормально-морских отложений. Однако следует заметить, что при этом сопоставлении Г. Хардером не были учтены все те факторы, которые, как было установлено им же самим, оказывают влияние на количество элемента в глинистых минералах. То есть не была оценена роль провинции, материнских выветривающихся пород. То же самое не было сделано им и при сопоставлении несоленосных морских и континентальных глин. Не учитывают в должной мере эти факторы и те многочисленные исследователи, которые пытаются использовать содержание бора в глинистых осадках как показатель палеосоленосности бассейнов, в которых они были отложены. По этой причине выглядит весьма непривлекательной, не имеющей большой ценности, серия статей на эту тему, опубликованная в 60-ые годы в журнале «Геохимика эт Космохимика Акта».

Полученные Г. Хардером данные как будто бы свидетельствуют о том, что количество элемента в глинистых минералах (гидрослюдах, иллитах) зависит от содержания бора в той среде, где они осаждались. Рассолы континентальных солеродных бассейнов, по сравнению с имеющими ту же минерализацию морскими (табл. 51), как правило, отличаются меньшей бороносностью. Можно поэтому предполагать, что и глинистые минералы озерных галопелитов будут беднее элементом, чем морских, а значит и сами галопелиты при близости прочих факторов, контролирующих содержание в них бора, будут характеризоваться таким же соотношением.

Распределение собственных минералов элемента в соленосных глинах и мергелях мы уже обсуждали при рассмотрении хемогенных осадков. Необходимо только отметить, что если в озерной формации с этими образованиями связаны минералы и седиментационно-диагенетического происхождения (бура, улесит) и диагенетическо-эпигенетического (сирлезит), то в морских формациях к ним приурочены главным образом диагенетическо-эпигенетические боросиликаты (сирлезит, данбурит, говлит, турмалин) и борофосфаты (люнебургит), которые образуются при заимствовании кремнекислоты, фосфора, отчасти, по-видимому, бора из терригенных силикатов, обломочного апатита и турмалина, органического вещества. Основным источником бора являлись сами рассолы. Лишь проявления гидроборачита в галопелитах формации солеродных морей, возможно, носят седиментационно-диагенетический характер. Такое распределение минералов бора, очевидно, связано с гораздо большей обогащенностью элементом рассолов озер, в которых происходит их формирование по сравнению с большинством морских водоемов. Следует обратить внимание на то, что заимствование в процессе диагенеза и эпигенеза осадков различных компонентов из терригенного материала соленосных донных илов (галопелитов) может в принципе привести к формированию в них или за счет их аутигенных минералов различных редких элементов.

По-видимому, именно таким путем шло образование кальциевого редкоземельного бората (новый минерал!), обнаруженного в подошве пласта глинистого, богатого органикой ангидрита, налегающего на пласт сильвинита, среди морских галогенных отложений (C_1) бассейна Парадокс в США (Raup a. oth., 1967). Минерал образует сферические желвачки белого, розового, красного цвета (окраска за счет гематита) размером 0,05—8 мм, которые отчетливо секут микрослоистость и распространены на довольно широкой площади. Желвачки сложены тонкокристаллическим материалом и содержат примесь ангидрита, галита, гематита. С ними ассоциирует пирит и халькопирит.

Значительные скопления минералов бора в соленосных глинах, донных илах обычно не образуются. И только с донными илами соляных

озер из бороносных районов молодого тектоно-магматизма связаны иногда подобные накопления буре и углекисота, которые в некоторых случаях разрабатываются. В морских формациях к галопелитам изредка приурочены скопления гидроборачита (формация солеродных морей).

МЕРГЕЛИ

Все особенности распределения редких элементов в соленосных глинах характерны и для мергелей. Вследствие еще более низкого содержания глинистого материала количество микрокомпонентов в этих породах уменьшается (см. табл. 26). Исключение составляет только стронций, что является результатом постоянного присутствия элемента в карбонате кальция, а также влиянием примеси целестина и кальциевых сульфатов. При рассмотрении соленосных глин мы отмечали, что бор контролируется в этих образованиях песчано-глинистой составляющей и боратами. Так как мергели бедны глиной, а бораты присутствуют в них далеко не всегда, мы нашли незначительное количество элемента в этой породе как этого и следовало ожидать.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОТЛОЖЕНИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ГАЛОГЕННЫХ ФОРМАЦИЙ

Обсуждавшиеся ранее материалы в сводном виде представлены в табл. 40. Концентрации лития и элементов литиевой группы (Be, Sc, Ta, Nb, Ge, Ga, Zr и др.) в отложениях всех галогенных формаций не обнаружены, так как эвапориты вне зависимости от их происхождения практически этих элементов не содержат, а галопелиты и мергели отличаются обычно меньшими их количествами, чем «средние» глины. Повышенные содержания рубидия в соленосных осадках связаны только с карналлитами, поэтому они и приурочены лишь к тем формациям, где образуются скопления минерала-носителя. Их нет в содовых озерах

Таблица 40. Распределение концентраций редких элементов в отложениях бассейнов различного формационного и гидрохимического типа

| Формация (по Н. М. Страхову, 1962) | Гидрохимический тип бассейнов (по М. Г. Валяшко, 1962) | Li и элементы «литиевой» группы | Rb | Cs | Tl | Sr | B |
|---|---|--|----|----|----|----|---|
| Континентальных озер | Содовый | — | — | — | — | — | + |
| | Сульфатный | — | + | — | — | + | + |
| | Хлоридный | — | + | — | — | + | — |
| Лагунная | Подтип Нормально-сульфатный | — | — | — | — | + | ? |
| | Крупных морских заливов | Высокосульфатный | — | + | — | — | + |
| Нормально-сульфатный | | — | + | — | — | + | + |
| Хлоридно-сульфатный | | — | + | — | — | + | — |
| Краевой части эпикон- тинентальных морей | Нормально-сульфатный | — | + | — | — | + | + |
| | Хлоридно-сульфатный | — | + | — | — | + | + |
| Внутриконтиненталь- ных солеродных морей | Нормально-сульфатный | — | + | — | — | + | + |
| | Хлоридно-сульфатный | — | + | — | — | + | — |

вследствие специфики их гидрохимии и в отложениях лагун, как результата атектонической природы котловин, которые они обычно занимают. Наибольшие скопления карналлита тяготеют к формации солеродных морей и краевой. Цезий и таллий практически отсутствуют в эвапоритах и хемогенно-терригенных породах, и их концентрации не известны ни в одной из галогенных формаций. Повышенные количества стронция в соленосных осадках связаны, в основном, с кальциевыми сульфатами и карбонатами, а также с примесью аутигенного целестина. Они образуются в широком диапазоне условий формирования галогенных отложений и отсутствуют только в содовых озерах континентальной формации вследствие опять-таки их гидрохимической специфики. Особой обогащенности стронцием какой-нибудь одной формации не наблюдается.

Значительные концентрации бора в соленосных осадках определяются присутствием его собственных минералов. Наибольшие их скопления приурочены к содовым и сульфатным озерам бороносных провинций молодого тектоно-магматизма (формация континентальных озер) и к отложениям формаций солеродных морей. Только с перечисленными формациями связаны седиментационно-диагенетические бораты эвапоритового происхождения. Все же проявления борной минерализации в других формациях имеют, вероятно, или диагенетическо-эпигенетическое происхождение или вулканогенно-осадочный характер и образовались при наложении на галогенез высокобороносных продуктов вулканизма. Следует отметить отсутствие скоплений седиментационно-диагенетических боратов в осадках хлоридно-сульфатной ветви морского галогенеза формации солеродных морей и в отложениях хлоридных озер. В них же, а также в породах формации заливов, являющихся производными той же ветви морского галогенеза, не известны и проявления диагенетическо-эпигенетических минералов бора. Борная минерализация этого типа в осадках высокосульфатных морских заливов проявлена весьма незначительно в таблице, иллюстрирующей распределение концентраций, этот факт отмечен знаком вопроса. Так как лагунный генезис соленосных отложений месторождения Султан-Чаир обоснован недостаточно, а другие проявления аутигенной борной минерализации в этой формации не обнаружены, в табл. 40 это положение также зафиксировано знаком вопроса. Таким образом, в отношении скоплений бора формационный контроль проявлен достаточно ярко. Наибольшей бороносностью отличаются формации солеродных морей и озерная.

Для понимания и объяснения полученных данных по распределению редких элементов в минералах и породах галогенных отложений необходимо было рассмотреть поведение этих элементов в зоне гипергенеза, активность их водной миграции в поверхностных условиях, начиная от выветривающихся пород и кончая бассейнами хемогенной седиментации, распространенность элементов в источниках питания осоложняющихся водоемов и в самих водоемах, а также их поведение в процессе галогенеза. Результаты проведенных работ излагаются ниже.

АКТИВНОСТЬ ВОДНОЙ МИГРАЦИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Можно было предполагать, что распространенность элементов в источниках питания осоложняющихся бассейнов и в самих бассейнах должна быть теснейшим образом связана с их миграционной подвижностью в водной среде и средним содержанием в земной коре. Поэтому весьма желательно рассмотреть сначала активность миграции микроэлементов в зоне гипергенеза. Она изучалась на профилях выветривания гранитоидов, габбро-диоритов, пироксенитов, а также путем систематизации и анализа имеющихся литературных данных о подвижности этих элементов в поверхностной зоне. Рассмотрим вначале распределение редких элементов в профилях выветривания пород — начальном отрезке миграционного пути.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОФИЛЯХ ВЫВЕТРИВАНИЯ ПОРОД

Опубликованные в литературе сведения о количественном распределении некоторых редких элементов в корах выветривания гранитоидов весьма ограничены (Хорстман, 1959; Ронов, Мигдисов, 1965; Ронов, Балашов, Мигдисов, 1967; Хардер, 1965; Дегенхардт, 1959; Бурков, Подпорина, 1967; Harris, Adams, 1966; Butler, 1953, 1954). К тому же все они, за исключением приведенных в одной работе (Бурков, Подпорина, 1967), основаны на сравнении процентных содержаний компонента в профиле коры, которое не учитывает всех сложностей гипергенного изменения пород, что часто приводит к искажению картины геохимического поведения элементов. Наши данные по 12 редким элементам получены с учетом эволюции объемного веса выветривающихся пород, методом абсолютных масс (Лисицына, 1966).

Мы изучали мезозой-третичные площадные коры выветривания, развитые на докембрийских двуслюдяных и биотитовых гранитах Екатери-

новского, Кальмиус-Еланчикского и Старо-Дубовского массивов Приазовского кристаллического щита и имеющие мощность до 45 м. Характерной особенностью этих профилей выветривания является обычно небольшая мощность (десятки сантиметров) или даже полное отсутствие зоны дезинтеграции. Она быстро сменяется вверх по разрезу каолинизованными гранитами, а те, в свою очередь,— каолиновой зоной, мощность которой достигает 35 м. Интересно, что гидрослюды обнаружены только в зоне дезинтеграции гранитов. Глинистые минералы представлены в профилях выветривания главным образом каолинитом, и только в разрезах по Старо-Дубовскому массиву встречен галлуазит (термовесовой анализ Н. С. Гороховой). Отсутствие зоны гидрослюд, очевидно, свидетельствует о зрелости кор и каолинизации гидрослюд на фоне затухающего процесса химического разложения пород.

Следует специально отметить, что каолиновая зона на большей части своего разреза сохраняет реликты гранитной структуры. Следы перемыва и переотложения встречаются только в верхних ее горизонтах, которые не опробовались, поэтому можно считать, что влияние этих процессов на полученные нами результаты исключено.

Геохимические пробы (1,5—2 кг) отбирались по керну скважин секциями, последовательно от нижнего до верхнего горизонта каждой зоны изучавшихся разрезов коры и из материнских гранитов. Кроме того, по всей мощности каждой зоны профиля выветривания и по гранитам брались средние пробы весом до 20 кг. Из средних проб выделялись мономинеральные фракции.

Содержание редких элементов определялось количественными методами в лабораториях ИМГРЭ, руководимых И. А. Блюмом, Л. П. Гульбой, Е. А. Фабриковой, В. С. Салтыковой, Н. В. Лизуновым. Для оценки распределения элементов по профилю выветривания оно выражено в $г/м^3$ породы. Объемные веса пород определялись методом парафинирования (табл. 41). Количественный минералогический анализ средних проб был выполнен К. Н. Даниловой, Л. М. Лоскутовой, Д. С. Мамашевой. Помимо данных по четырем основным разрезам учитывались результаты минералогического анализа пород и по другим профилям.

В коре выветривания не встречены какие-либо вторичные, новообразованные минералы рассматриваемых редких элементов. Присутствуют лишь те акцессорные минералы, которые находятся и в материнских гранитах — циркон (циртолит), колумбит. В то же время в каолиновой зоне не найден акцессорный сподумен, который встречен в исходной породе, но разложился в процессе образования коры.

Количество устойчивых акцессориев — циркона (циртолита) и колумбита — в верхней части коры выветривания обычно мало отличается от их количества в свежих гранитах. Некоторые отклонения связаны, вероятно, с неравномерностью их первичного распределения в материнских породах; коррозии кристаллов этих минералов не наблюдается. Однако если сравнивать содержания не в $г/м^3$, а в $г/т$, то можно заметить некоторое относительное накопление устойчивых минералов в каолиновой зоне, которое, очевидно, происходит за счет выноса подвижных компонентов.

Поведение редких элементов в профиле выветривания оценивалось с помощью коэффициента устойчивости (Лисицина, 1966), который представляет собой частное от деления среднего количества какого-нибудь элемента в зоне максимального выветривания породы (в наших разрезах это в большинстве случаев каолиновая зона) к его среднему количеству в исходном граните (см. табл. 41). Полученные по четырем изученным разрезам средние величины этого коэффициента располагают редкие элементы в определенный ряд (табл. 42); он начинается с таких инертных по отношению к агентам выветривания элементов, как скандий, галлий, тантал, ниобий, бериллий, и кончается наиболее

Таблица 41. Содержание редких элементов в профилях выветривания гранитов Приазовья (в г/м³)

| №№ разреза | Массив | Зона | V | n | L | Rb | Sr | B | Zr | Sn | Sc | Nb | Ta | Be | Ga | Tl |
|------------|----------------------|------|------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | Старо-Дубовский | Г | 2,2 | 12 | 54 | 610 | 310 | 64 | 885 | 33 | — | 253 | 18,5 | 6,6 | 88 | 5 |
| | | КГ | 1,74 | 10 | 38 | 470 | 170 | 39 | 614 | 26 | — | 213 | 15,0 | 5,2 | 83 | 5 |
| | | КУ | | | 0,70 | 0,77 | 0,55 | 0,61 | 0,70 | 0,80 | — | 0,84 | 0,81 | 0,80 | 0,94 | 1,0 |
| 2 | То же | Г | 2,38 | 13 | 96 | 630 | 330 | 50,5 | 830 | — | — | 231 | 14,6 | 8,6 | 80 | 3,6 |
| | | КГ | 2,17 | 10 | 76 | 543 | 230 | 28,0 | 950 | — | — | 320 | 14,2 | 8,4 | 67 | 1,9 |
| | | КЗ | 1,98 | 10 | 70 | 460 | 180 | 33,5 | 610 | — | — | 196 | 13,1 | 7,1 | 60 | 2,6 |
| | | КУ | | | 0,73 | 0,73 | 0,54 | 0,66 | 0,73 | — | — | 0,85 | 0,90 | 0,82 | 0,75 | 0,72 |
| 3 | Екатеринновский | Г | 2,39 | 3 | 31 | 605 | 600 | 57 | 260 | 7,1 | — | 33,0 | 1,9 | 5,6 | 37 | 4,4 |
| | | КГ | 2,27 | 9 | 25 | 646 | 420 | 45 | 180 | 7,2 | — | — | — | 6,3 | 36 | 5,8 |
| | | КЗ | 1,66 | 12 | 22 | 400 | 160 | 38 | 250 | 8,0 | — | 24,4 | 1,4 | 4,8 | 37 | 3,1 |
| | | КУ | | | 0,74 | 0,66 | 0,26 | 0,66 | 0,96 | 1,10 | — | 0,74 | 0,73 | 0,86 | 1,0 | 0,70 |
| 4 | Кальмиус-Еланчикский | Г | 2,36 | 4 | 35,4 | 708 | 900 | 35,5 | 940 | 2,3 | 15 | 29,8 | 1,9 | 2,3 | 40 | — |
| | | КГ | 1,86 | 11 | — | — | 440 | 31,5 | 1040 | 3,0 | 15 | — | — | 2,5 | 37 | — |
| | | КЗ | 1,67 | 16 | 31,7 | 501 | 230 | 24,0 | 900 | 1,7 | 15,5 | 28 | 1,8 | 2,1 | 40 | — |
| | | КУ | | | 0,89 | 0,77 | 0,25 | 0,67 | 0,95 | 0,74 | ~1,0 | 0,94 | 0,95 | 0,91 | 1,0 | — |

V — объемный вес; n — число анализировавшихся проб; Г — гранит; КГ — каолинизированный гранит; КЗ — каолиновая зона; КУ — коэффициент устойчивости; не определялся.

подвижными элементами: стронцием и бором. Если количество (в $г/м^3$) первых в профиле по сравнению с материнским гранитом почти не меняется или уменьшается незначительно (коэффициент устойчивости около 0,85—1,0), то для последних он равен 0,65—0,40, то есть 35—60% количества этих элементов выносятся за пределы коры выветривания. По величине коэффициента устойчивости заметных отличий ниобия от тантала в изученных разрезах не наблюдается. Кажущееся их накопление ($г/м^3$) в коре может быть обнаружено при сопоставлении выветрелых и неизмененных исходных пород с очень неравномерным первичным распределением в последних тантала и ниобия.

Таблица 42. Ряд устойчивости редких элементов в профилях выветривания гранитов

| Элемент | Sc | Ga | Sn | Be | Ta | Nb | Zr | Tl | Li | Rb | B | Sr |
|--------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Коэффициент устойчивости | (1,0) | (0,92) | (0,88) | (0,85) | (0,85) | (0,84) | (0,83) | (0,80) | (0,75) | (0,73) | (0,65) | (0,40) |

Среди рассматриваемых редких элементов только три (цирконий, ниобий и тантал) имеют собственные акцессорные минералы в изучавшихся разрезах. Выполненные исследования свидетельствуют о том, что если исходные граниты содержат акцессорный колумбит (разрезы 1 и 2), с ним связано 60—75% общего количества ниобия и тантала в породах всего разреза; остальная их часть, в основном, находится в породообразующих минералах. В коре выветривания гранитов, не содержащих собственных минералов тантала и ниобия (разрезы 3 и 4), 93—94% от их общего количества связано в глинах, а в самих гранитах они главным образом сосредоточены в слюдах.

Расчеты показывают, что по характеру распределения в разрезе цирконий весьма близок к рассмотренным двум элементам; так как во всех исходных породах присутствует акцессорный циркон и циртолит, то подавляющее количество циркония в породах всего разреза также сосредоточено в его собственных минералах.

Для тантала и ниобия коэффициент устойчивости мало зависит от того, связано ли их основное количество в устойчивом к выветриванию минерале — акцессории (колумбите) или оно рассеяно в породообразующих минералах, — в обоих случаях коэффициент близок к единице (см. табл. 41). Для других инертных элементов об этом же свидетельствуют близкие к единице коэффициенты устойчивости у галлия, скандия, бериллия, хотя они главным образом распределены в относительно легко разлагающихся породообразующих минералах гранитов (Минералогия, геохимия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 1, 1964). Следует ожидать, что устойчивые минералы-акцессории могут оказать заметное влияние на поведение в профиле выветривания только сравнительно легкоподвижных элементов. Для бора, к примеру, таким минералом может оказаться турмалин. Если его количество в исходной породе значительно и он контролирует баланс распределения элемента, то коэффициент устойчивости бора в профиле выветривания может резко возрасти против обычного.

Указанный выше характер поведения инертных элементов объясняется их физико-химическими свойствами, ограниченной миграцией в водной среде, условиями выпадения из растворов вследствие изменений рН и Eh среды, их активной сорбцией и вхождением в кристаллическую решетку глинистых минералов коры. В связи с этим даже высвобождение заметных количеств инертных элементов при разложении породообразующих минералов не приводит к их значительному выносу из профиля выветривания.

Для оценки роли глинистой части коры выветривания в распределении в ней редких элементов была проделана специальная работа (табл. 43). Из этой таблицы видно, что основные количества редких элементов, не имеющих собственных минералов в изучавшихся разрезах, в каолиновой зоне связаны с глинами (каолинитом и галлуазитом).

Глинистые минералы иногда были пропитаны гидроокислами железа, которые невозможно удалить, не нарушая сорбированный на глинах комплекс элементов. Гидроокислы железа в свою очередь часто содержат заметные количества редких элементов. Поэтому к их количеству, обнаруженному в глинах, в ряде случаев отнесена и та их часть, которая в действительности связана не с глинистыми минералами, а с соединениями железа.

Следует также отметить, что абсолютное содержание ниобия и тантала в глинистых минералах из профиля выветривания гранитов выше, чем в среднем на всю породу коры, даже тогда, когда основное их количество сосредоточено в аксессуарном колумбите. Этим они отличаются от циркония, содержание которого в глинах незначительно.

Если сравнивать количества редких элементов в усходных гранитах и их коре выветривания не в $г/м^3$ (см. табл. 41), а в $г/т$ или в вес. %, то можно заметить, что для инертных элементов (таких, как галлий), имеющих коэффициент устойчивости, близкий к единице, в каолиновой зоне наблюдается относительное накопление. Оно происходит за счет выноса легкоподвижных породообразующих компонентов и может теоретически достигать 30%. Именно на эту величину отличается обычно объемный вес пород из каолиновой зоны от свежих материнских гранитов.

Литературные данные о количественном распределении некоторых редких элементов в корках выветривания пород габбро-диоритового состава и пироксенитов весьма скромны. Они сосредоточены главным образом в работах, указанных при рассмотрении профилей выветривания гранитов. Причем эти материалы страдают тем же недостатком, что и материалы по гранитам: они не учитывают изменения объемного веса пород в процессе выветривания.

Профили выветривания габбро-диоритов и пироксенитов изучались нами на примере того же района (Приазовье). Мезозой-третичные коры выветривания на этих породах имеют площадный характер и достигают мощности 10 м. Как на габбро-диоритах, так и на пироксенитах хорошо развита зона дезынтеграции, мощность которой определяется первыми метрами. Она сменяется вверх по разрезу глинистой зоной. Преобладающим глинистым минералом в этой зоне, связанной с габбро-диоритами, является галлуазит, а в зоне глин, приуроченной к пироксенитам, находится смесь нонtronита, хлорита и палыгорскита (дифференциальный и термовесовой анализ Н. С. Гороховой). В верхней части профиля выветривания пироксенитов глинистые минералы составляют до 50% общего веса породы; остальная часть представлена главным образом не до конца разложившимся пироксеном. Глинистая зона, развитая как на габбро-диоритах, так и на пироксенитах, сохраняет на большей части своей мощности реликты структуры материнской породы.

Методика опробования, изучения проб и обработки результатов была аналогична той, которая описана выше для гранитов. Вследствие того, что содержание некоторых редких элементов в габбро-диоритах и особенно в пироксенитах (а также в их корках) очень незначительно и находилось, как правило, ниже чувствительности применявшихся методов анализа, произошло сокращение числа изученных микрокомпонентов по сравнению с гранитами (табл. 44).

В корках выветривания габбро-диоритов и пироксенитов вторичные, новообразованные минералы рассматриваемых редких элементов не встречены. Из первичных минералов присутствует лишь остаточный

Таблица 43. Роль глин (каолинита и галлуазита) коры выветривания гранитов в распределении в ней редких элементов

| Номер разреза | Зона, % глин | Порода | Содержание, г/т | | | | | | | | | | | |
|---------------|----------------|-----------|-----------------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|-----|------|------|
| | | | Li | Rb | Sr | B | | Sn | Zr | Ta | Nb | Be | Sc | Ga |
| 1 | КГ (7,9) | Вся проба | 22 | 270 | 97,7 | 22,4 | 2,8 | 15 | 352,8 | 8,2 | 122 | 3,0 | 1,0 | 47,7 |
| | | Глины | 50 | 200 | 100 | 18 | 1,6 | 15 | 50 | 15,4 | 345 | 4,5 | 3,2 | 110 |
| | | РГ | 18 | 6 | 8,0 | 6,4 | 4,5 | 8,0 | 1,1 | 15 | 20,7 | 12 | 25 | 18 |
| 2 | КГ + КЗ (20,1) | Вся проба | 35 | 230 | 90 | 16,7 | 1,3 | 5 | 305 | 6,5 | 98 | 3,6 | — | 30 |
| | | Глины | 56 | 210 | 110 | 15 | 0,61 | 6 | 40 | 11,3 | 161,0 | 6,8 | — | 90 |
| | | РГ | 32 | 18,2 | 24 | 18 | 9 | 24 | 2,6 | 35,1 | 33,0 | 38 | — | 60,0 |
| 3 | КЗ (63,0) | Вся проба | 15,0 | 240 | 100 | 23 | 1,4 | 5 | 150 | 0,82 | 14,7 | 3,0 | 6,0 | 22 |
| | | Глины | 25 | 400 | 150 | 35 | 1,25 | 7 | 60 | 1,23 | 21,7 | 5 | 8,3 | 33 |
| | | РГ | 100 | 100 | 94,5 | 95,4 | 56,4 | 88,2 | 25,2 | 94,5 | 93,0 | 100 | 87,1 | 99,7 |
| 4 | КЗ (68,0) | Вся проба | 19 | — | 137 | 14,4 | — | 1,0 | 540 | 0,82 | 16,8 | 1,2 | 9,0 | — |
| | | Глины | 30 | — | 160 | 19 | — | 1,5 | 40 | 1,2 | 24,5 | 1,9 | 13 | — |
| | | РГ | 100 | — | 80,0 | 90,0 | — | 100 | 5,0 | 98,8 | 99,1 | 100 | 98,3 | — |

КГ — каолинизированный гранит; КЗ — каолиновая зона; РГ — роль глин (количество элемента, связанного с глинами, % от общего его количества в пробе).

Таблица 44. Содержание редких элементов в профилях выветривания габбро-диоритов и пироксенитов Приазовья ($г/м^3$) и ряды их устойчивости

| Порода | Массив | Зона | V | л | Be | Sc | Ga | Zr | Nb | Rb | Li | B | Sr |
|---------------|------------------------|------------------------------------|------|---|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| Габбро-диорит | Район Старого Крыма | ГД | 2,63 | 3 | 0,97 | 34 | 53 | 114 | 23 | 183 | 31 | 45,1 | 1940 |
| | | ЗД | 2,43 | 5 | 0,75 | 33 | 52 | 118 | 21 | — | 24 | 34,0 | 1610 |
| | | ГЗ | 1,80 | 3 | 0,95 | 30 | 47,5 | 105 | 19,4 | 138 | 18,2 | 25,7 | 910 |
| | | Ряд устойчивости по величине КУ | | | | 0,98 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,84 | 0,75 | 0,6 | 0,54 |
| Пироксенит | Октябрьский | Пр | 2,84 | 4 | — | 93,4 | 34,1 | 133,5 | — | — | 26,7 | 35 | 1401 |
| | | ЗД | 2,55 | 3 | — | — | 31,5 | 153,0 | — | — | — | 25 | 969 |
| | | ГЗ | 1,68 | 7 | — | 85,8 | 32,2 | 114,4 | — | — | 18,3 | 29 | 571 |
| | | Ряд устойчивости по величине КУ | | | | — | 0,92 | 0,94 | 0,85 | — | — | 0,68 | 0,63 |

V — объемный вес; л — число анализировавшихся проб; ГД — габбро-диорит; Пр — пироксенит; ЗД — зона дезинтеграции; ГЗ — глинистая зона; КУ — коэффициент устойчивости; прочерк означает, что элемент не определялся.

циркон, который найден и в материнских породах. Других минералов этих элементов в свежих породах не обнаружено. Полученные ряды устойчивости редких элементов в профилях выветривания весьма сходны с тем, который приведен нами для профилей гранитов (см. табл. 42, 44). Как и для последнего, бериллий, скандий, галлий, цирконий, ниобий образуют группу элементов-гидролизатов, инертных по отношению к агентам выветривания (коэффициент устойчивости около 0,85—1,0); редкие щелочи (литий, рубидий) находятся в промежуточном звене (коэффициент устойчивости около 0,6—0,75), а наиболее подвижными мигрантами являются опять-таки бор и стронций (коэффициент устойчивости около 0,4—0,6). Однако следует отметить, что для всех профилей выветривания, начиная от кислых интрузивных пород и кончая ультраосновными, сохраняется только распределение элементов на группы по коэффициенту их устойчивости, которое определяется в основном, очевидно, их неизменными физико-химическими свойствами. Внутри групп (особенно для инертных микрокомпонентов и промежуточных) положение элементов нестабильно и, по-видимому, отражает особенности материнских пород и условий выветривания.

Содержание редких элементов в глинистой фракции верхней зоны профилей выветривания габбро-диоритов и пироксенитов выше, чем в целом на породу из этой зоны. Учитывая к тому же роль глин в сложении этих пород, можно сделать вывод, что основное количество микрокомпонентов, не имеющих собственных минералов в изучавшихся разрезах (т. е. все редкие элементы, за исключением циркония), связано в глинистой зоне с глинами. При сравнении содержания микрокомпонентов в габбро-диоритах, пироксенитах и их корах выветривания не в $г/м^3$, а в $г/т$ или в вес. % хорошо видно, что для группы инертных элементов в глинистой зоне происходит относительное накопление, которое наблюдалось и для профилей выветривания гранитов. Это хорошо объясняется выносом легкоподвижных пороодообразующих компонентов.

ПОДВИЖНОСТЬ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Полученные нами данные по устойчивости редких элементов в профилях выветривания пород находятся в хорошем соответствии с имеющимися материалами об их подвижности в зоне гипергенеза (Гольдшмидт, 1938; Эль-Вардани, 1959; Шоу, 1959; Дегенхардт, 1959; Глаголева, 1959; Синдеева, 1959; Беус, 1960; Щербина, 1960; Морачевский, Нечаева, 1960; Иванов и др., 1960; Борисенко, 1961; Коновалов, 1959; Dugum, Haffty, 1961, 1963, и др.). Систематизация и анализ этих материалов дают весьма интересную картину активности водной миграции редких элементов в поверхностных условиях. Подробно она рассмотрена в более ранних работах автора (Бойко, 1964, 1969). Здесь мы остановимся лишь на основных положениях. В табл. 45 микроэлементы¹ сгруппированы нами по величине коэффициента их водной миграции (отношение среднего содержания элемента в речных водах к его среднему содержанию в земной коре). Это разделение носит предварительный характер и, возможно, отражает в какой-то мере состояние изученности элементов. От первой к пятой группе подвижность элементов уменьшается. Из материалов табл. 45 видно, что наиболее активными мигрантами среди редких элементов являются стронций и бор, а наиболее пассивными — скандий и бериллий.

¹ Для некоторых элементов, у которых среднее содержание в земной коре и осадочных породах значительно расходится (например, у бора), лучше, по-видимому, использовать среднее содержание в последних, так как большая часть поверхностных вод формируется в пределах осадочного чехла континентов. В этом случае коэффициент водной миграции для бора будет равен $1,5 \cdot 10^{-4}$.

Таблица 45. Содержание редких и некоторых галофильных элементов в земной коре и гидросфере (г/т)

| Элемент | Группа | Земная кора | Реки | | Океан | | Коэффициент водной миграции | Коэффициент талассофильности |
|---------|--------|-------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|---------------------------------|
| | | | Абсолютное содержание (А) | $A \cdot 10^4: \Sigma$ солей | Абсолютное содержание (А') | $A' \cdot 10^4: \Sigma$ солей | | |
| Br | 1 | 2,1 | 0,022 | 1,8 | 65 | 18,5 | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | 30,9 |
| I | | 0,4 | 0,0078 | 0,6 | 0,06 | 0,017 | $1,9 \cdot 10^{-2}$ | 0,15 |
| B | 2 | 12 | 0,015 | 1,13 | 4,6 | 1,31 | $1,2 \cdot 10^{-3} (1,5 \cdot 10^{-4})^2$ | 0,38 |
| Sr | | 340 | 0,06 | 4,28 | 8 | 2,28 | | $1,7 \cdot 10^{-4}$ |
| K | | 25 000 | 2,3 | 164 | 380 | 108,5 | $0,9 \cdot 10^{-4}$ | 0,011 |
| F | | 660 | 0,1 | 8,1 | 1,3 | 0,37 | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,002 |
| Se* | | 0,05 | $n \cdot 10^{-5} ?$ | $n \cdot 10^{-3}$ | $9 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | ? | 0,0018 |
| Te* | | 0,001 | $< 0,000n$ | $< 0,0n$ | — | — | ? | — |
| Re* | | $7 \cdot 10^{-4}$ | $< 0,000n$ | $< 0,0n$ | $8,4 \cdot 10^{-6}$ | $2,4 \cdot 10^{-6}$ | ? | 0,012 |
| Li | 3 | 32 | 0,0011 | 0,08 | 0,2 | 0,057 | $3,4 \cdot 10^{-5}$ | 0,0062 |
| Cd* | | 0,13 | $< 0,000n$ | $< 0,0n$ | 0,0001 | $3 \cdot 10^{-5}$ | ? | $8,4 \cdot 10^{-4}$ |
| Rb | | 150 | 0,0015 | 0,107 | 0,125 | 0,035 | $1 \cdot 10^{-5}$ | $8 \cdot 10^{-4}$ |
| Cs* | 4 | 3,7 | $< 0,0001$ | $< 0,007$ | $3,6 \cdot 10^{-4}$ | 0,0001 | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $9,8 \cdot 10^{-5}$ |
| Tl* | | 1 | $< 0,000n$ | $< 0,0n$ | $(< 1-100?) \cdot 10^{-5}$ | $(< 3-300?) \cdot 10^{-6}$ | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $(< 1-100?) \cdot 10^{-5}$ |
| Ge | | 1,4 | $n \cdot 10^{-5} ?$ | 0,00n? | $7 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| Zr | | 170 | 0,00n | 0,0n | $4 \cdot (10^{-3}-10^{-5}) ?$ | $1 \cdot (10^{-3}-10^{-5}) ?$ | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $2,3 \cdot (10^{-5}-10^{-7}) ?$ |
| TR | | 200 | 0,00n | 0,0n | $n \cdot (10^{-3}-10^{-5}) ?$ | $n \cdot (10^{-3}-10^{-5}) ?$ | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $n \cdot (10^{-5}-10^{-7}) ?$ |
| Hf* | | 0,1 | $< 0,000n$ | $< 0,0n$ | $< 8 \cdot 10^{-6}$ | $< 2 \cdot 10^{-6}$ | ? | $< 8 \cdot 10^{-5}$ |
| It* | | 0,25 | $< 0,000n$ | $< 0,0n$ | $\leq 0,02$ | $\leq 0,006$ | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $\leq 0,08$ |
| Ga | | 19 | $\sim 0,000n$ | $\sim 0,0n$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $8 \cdot 10^{-6}$ | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $1,5 \cdot 10^{-6}$ |
| Nb* | | 20 | $< 0,000n$ | $< 0,0n$ | $(< 5-10) \cdot 10^{-6}$ | $(< 1,5-3) \cdot 10^{-6}$ | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $(< 2,5-5) \cdot 10^{-7}$ |
| Ta* | | 2,5 | $< 0,000n$ | $< 0,0n$ | $< 2,5 \cdot 10^{-6}$ | $< 7 \cdot 10^{-7}$ | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ |
| Sc | 5 | 10 | $\sim n \cdot 10^{-5}$ | $\sim 0,00n$ | $< 4 \cdot 10^{-6}$ | $< 1 \cdot 10^{-6}$ | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | $< 4 \cdot 10^{-7}$ |
| Be | | 3,8 | $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ | $\sim 0,0007$ | $3,9 \cdot 10^{-7}$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $< 1 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ |

Примечания. 1. Оценка величины коэффициента водной миграции для элементов, отмеченных звездочкой, носит качественный характер. 2. Содержание элементов в земной коре дано по А. П. Виноградову (1962), в океане — по Э. Д. Гольдбергу (1963), Schutz a. oth. (1965), Bolter a. oth. (1964), А. П. Виноградову (1967), Д. М. Шоу (1959), в реч-

ных водах — по Г. С. Коновалову (1959), Durum, Haffty (1961, 1963), Livingstone (1963). 3. Величина коэффициента, получающаяся в случае использования среднего содержания бора в осадочных породах. Коэффициент талассофильности — отношение среднего содержания элемента в океане к его среднему содержанию в земной коре.

При сравнении ряда подвижности элементов с рядами этих же элементов по величине их коэффициента устойчивости в профилях выветривания пород можно заметить, что наиболее устойчивые в профиле выветривания элементы являются наименее подвижными водными мигрантами (табл. 42, 44, 45), то есть степень подвижности редких элементов в поверхностных водах зоны гипергенеза, по-видимому, в основном определяется еще в самом начале их миграционного пути, в профилях выветривания пород.

Подземные воды резко отличаются от основной массы поверхностных в отношении своей физико-химической характеристики, обстановки существования, количества присутствующих в них взвесей, минерализации и т. д., поэтому абсолютное значение коэффициента водной миграции для них должно отличаться от такого же коэффициента для поверхностных вод и, кроме того, весьма существенно изменяться в различных гидрохимических группах подземных вод. Поэтому вывод «среднего» коэффициента водной миграции для элементов в подземных водах невозможен. Однако распространенность элементов в подземных водах, если оценивать последние в целом, будет определяться так же, как и в поверхностных, с одной стороны, величиной коэффициента их водной миграции, а с другой, — средним содержанием в земной коре. Исходя из этого, в подземных водах, как и в поверхностных, наибольшей распространенностью должно пользоваться большинство элементов 1—3 групп.

Изученное нами поведение редких элементов в профилях выветривания пород и проделанный анализ материалов большого числа работ дают право утверждать, что сорбционные процессы являются основным фактором, определяющим длительность активной миграции редких элементов в поверхностных водах, причем сорбция элементов 4—5 групп идет наиболее интенсивно. В связи с этим последние характеризуются наименьшими величинами коэффициента водной миграции. Главенствующая роль сорбционного фактора объясняется, очевидно, тем, что крайне незначительное содержание редких элементов в растворе (ненасыщенное состояние) не позволяет высаживаться им в виде собственных соединений при изменении физико-химической обстановки, и они переходят в осадок, увлекаясь туда лишь в сорбированном состоянии соединениями гораздо более распространенных элементов или захватываясь различными взвесями. Некоторое количество этих микрокомпонентов поглощается также организмами. Действием подобных процессов, а также незначительным содержанием в земной коре обусловлены крайне низкие содержания большинства рассматриваемых элементов в поверхностных водах, являющихся основными источниками питания для конечных водоемов стока.

Интересно сопоставить полученный миграционный ряд, характеризующий активную подвижность элементов в речных водах, с порядком их расположения по величине предложенного нами (Бойко, 1968) коэффициента талассофильности, определяющего роль гидросферы в общем балансе элемента. Подсчет показал, что последовательность расположения элементов в зависимости от величины коэффициента талассофильности совпадает во всех основных чертах с выделенными миграционными группами (табл. 45), то есть более активные водные мигранты находятся в относительно большем количестве в океане, этом грандиозном конечном водоеме стока. Прямые расчеты показывают, что все количество элементов, присутствующих в настоящее время в океане, могло быть привнесено в морскую воду реками. Так, если учесть, что общая масса океана определяется цифрой $1420 \cdot 10^{15}$ т, а ежегодный сток рек мира — $37 \cdot 10^{12}$ т (Страхов, 1963), то, зная содержание элементов в океанических и «средних» речных водах и учитывая некоторые допущения (Гольдберг, 1963), нетрудно подсчитать время, необходимое для привноса речными водами тех количеств элементов, которые находятся сейчас в океане. При этом мы исходим из того, что содержание элементов в мор-

ских и речных водах существенно не изменилось в течение прошедших эпох (во всяком случае, начиная с мезозоя), что и соответствует существующим представлениям (Гольдберг, 1963).

Оказалось, что это время наиболее продолжительно (табл. 46) для типичных анионов — хлора, брома, бора, гораздо меньшее для серы и только для брома оно выходит за пределы 100 млн. лет. Среди катионных элементов только для натрия это время значительно (63 млн. лет). Для микроэлементов этот срок, как правило, невелик, причем он уменьшается в общем случае при переходе от более активных мигрантов к элементам 4—5 групп.

Таблица 46. Периоды полного обмена растворенных в океане элементов

| Элемент | Время, в млн. лет | Элемент | Время, в млн. лет | Элемент | Время, в млн. лет | Элемент | Время, в млн. лет | Элемент | Время, в млн. лет | Элемент | Время, в млн. лет |
|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|
| Cl | 95 | Mg | 12,8 | Ge | ~0,04 | F | 0,5 | Ca | 1,0 | Sc | <0,004 |
| Br | 117 | Li | 7,8 | Zr | ~0,04 | I | 0,3 | Rb | 3,2 | Be | 0,0015 |
| B | 11,9 | K | 6,4 | TR | ~0,04 | Na | 63 | | | | |
| S | 8,6 | Sr | 5,2 | Ga | ~0,004 | | | | | | |

Таблица 47. Величина отношений некоторых пар элементов в земной коре и морской воде

| Пары элементов | Земная кора | | Океан | |
|----------------|-------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------|
| | Земная кора | Океан | Пары элементов | Океан |
| Mg/Li | 584 | 6750 | Ca/TR | $1,48 \cdot 10^2$ |
| Mg/Sc | $1,87 \cdot 10^3$ | $>3,37 \cdot 10^5$ | Al/Ga | 4237 |
| K/Rb | $1,66 \cdot 10^2$ | $3,04 \cdot 10^3$ | Al/Be | $2,12 \cdot 10^4$ |
| K/Cs | $6,76 \cdot 10^3$ | $1,05 \cdot 10^6$ | Si/Ge | $2,1 \cdot 10^6$ |
| K/Tl | $2,5 \cdot 10^4$ | $3,8 \cdot (10^{-5} - 10^{-7})$ | S/Se | $9,4 \cdot 10^3$ |
| Ca/Sr | 87 | 50 | Fe/Zr | 273 |
| | | | | $n \cdot (10^{-5} - 10^{-7})$ |
| | | | | 33,3 |
| | | | | $1,66 \cdot 10^4 - 1,10^5$ (?) |
| | | | | $4,3 \cdot 10^4$ |
| | | | | $1 \cdot 10^7$ |
| | | | | 2,5—250 |

Таким образом, из приведенных данных следует, что содержание элементов в океане поддерживается около постоянного уровня, в основном, за счет каких-то внутренних факторов, удаляющих элементы из океанической воды, которыми могут быть хемогенное осаждение (для многих макрокомпонентов), а также сорбция и поглощение организмами (для большинства микрокомпонентов). То есть можно думать, что совпадение последовательности расположения микроэлементов по величине их коэффициента водной миграции и коэффициента талассофильности для большинства из них определяется действием одного и того же главенствующего фактора — сорбции.

В табл. 47 рассматриваются величины отношений некоторых характерных пар элементов в земной коре и океане. Она дает возможность сравнить основную линию поведения в зоне гипергенеза широко распространенных и близких им по физико-химическим свойствам редких элементов.

Величины отношения Mg : Li позволяют заключить, что литий в гораздо большей степени избегает морской воды, связываясь с различными осадками. Из опубликованных материалов известно, что он, в основном, ассоциируется с глинами (Бойко, 1964). Поведение другого редкого

компонента, скандия, несколько иное. Он в гораздо большей степени чужд гидросфере, чем литий и тем более магний. Если для земной коры отношение $Mg : Sc$ равно 1870, то для океана оно достигает уже величины $> 3,37 \cdot 10^8$. Гидрат окиси скандия активно поглощается и соосаждается с дисперсными системами и, таким образом, выводится из воды. Величина отношений $K : Rb$, $K : Cs$ очень хорошо иллюстрирует роль сорбционных явлений в типергенной истории этих металлов. В соответствии с увеличением сорбируемости элементов от калия к цезию растет и разрыв между цифрами, характеризующими эти отношения ($K : Rb$, $K : Cs$) в земной коре и морской воде. Из этих трех элементов в наибольшей степени избегает океана цезий, в наименьшей — калий.

Очень знаменательно накопление стронция относительно кальция в морской воде. Если для земной коры отношение $Ca : Sr$ равно 87, то для океана — всего 50. Этот факт иллюстрирует хорошие миграционные свойства стронция, отличающегося высокой подвижностью среди редких элементов. При сравнении кальция с редкими землями выясняется, что они в гораздо большей степени чуждаются морской воды. Из-за того, что о величине содержания алюминия в океане определенное мнение отсутствует, нет возможности однозначно оценить поведение алюминия и галлия. Если основываться на цифре, приводимой в работе А. П. Виноградова (1967), то алюминий в большей мере избегает морской воды. По поводу бериллия сейчас трудно дать однозначный ответ. Элемент, возможно, чужд гидросфере в меньшей степени, чем алюминий.

Величина отношения кремния к германию говорит о том, что редкий элемент по сравнению с кремнием накапливается в морской воде. Такое же положение наблюдается и для пары элементов $Fe : Zr$. И, наконец, сопоставление серы и селена показывает, что сера в гораздо большей степени галассофильна, чем селен, что связано, вероятно, с легкой окисляемостью серы (по сравнению с селеном) до иона SO_4^{2-} , который легко мигрирует в поверхностных водах (Гольдшмидт, 1938).

Интересно также сравнить речные и океанические воды по величине отношения $A \cdot 10^4 : \Sigma$ солей (где A — среднее содержание элемента в воде в г/г, 10^4 — переходный коэффициент, а Σ солей — минерализация воды в весовых %), то есть по той доле, которую составляют микроэлементы в их солевом составе (см. табл. 45). Весьма знаменательно, что солевой остаток речных вод более богат микроэлементами, чем солевой состав вод океанических. Из всех редких элементов только бор, а из галофилов бром находятся в относительно больших количествах в минеральном остатке морской воды. Что же касается лития, рубидия, стронция, редких земель, циркония, германия, селена, а также фтора, иода и калия, то океан относительно более беден ими, чем реки, а по галлию, скандию, бериллию он беднее и в абсолютном выражении. Учитывая физико-химические свойства тех редких элементов, по которым отсутствуют надежные цифровые данные (цезий, индий, таллий, ниобий, тантал, теллур, рений), можно думать, что и они также должны относиться к основной группе элементов.

Обогащенность большинством микроэлементов солевого остатка речных вод по сравнению с океаническими обусловлена, по-видимому, тем, что в процессе увеличения минерализации природных вод от стадии пресных до рассольных на фоне роста относительной роли ряда основных компонентов (натрий, хлор и др.) резко падает относительное содержание микроэлементов. Это может быть связано как с большей легкостью обогащения вод хорошо растворимыми соединениями макрокомпонентов, так и, вероятно, в основном, с удалением их из раствора в результате поглощения сорбентами и организмами, так как хемогенное осаждение невозможно из-за резкой недонасыщенности их в природных водах. Эти же процессы интенсивно протекают в настоящее время в зоне смешения речных и морских вод. Океан постоянно пополняется новыми порциями ред-

ких элементов, приносимыми реками, и за счет других источников: подземных вод, вулканической деятельности и т. д. В то же время действуют и другие процессы, противоположного направления: поглощение редких элементов организмами моря, сорбционные процессы, вхождение некоторых из них в кристаллические решетки эвалоритов и т. д. В результате установилось динамическое равновесие около определенного уровня, характеризующего содержанием редких элементов в современном океане.

Особое положение брома и бора, очевидно, объясняется избирательным действием тех факторов, которые контролировали и контролируют содержание элементов в океане, в частности, дополнительными источниками поступления этих элементов в океаническую воду (помимо сноса за счет выветривания пород), которые особенно интенсивно действовали в прошлые эпохи (газообразные выделения вулканов, фумаролы и др., Гольдберг, 1963).

Существующие представления о малой изменчивости солевого состава океана, по крайней мере с палеозоя, согласуются с однообразием минералогического состава галогенных отложений, формировавшихся в этот же период геологической истории Земли (Валяшко, 1962; Страхов, 1963). Это подтверждается также сравнительным постоянством количества изоморфной примеси некоторых редких элементов (рубидия, стронция) в ряде минералов солей, образовавшихся в различные эпохи от палеозоя до наших дней, с чем мы уже познакомились. По-видимому, как для макрокомпонентов, так и для большинства микроэлементов при попытках реконструкции их содержания в древних морских водоемах можно пользоваться данными по их содержанию в современном океане.

Рассмотренный материал (см. табл. 42—45) позволяет сделать вывод, что из описываемых в этой работе элементов наиболее активными водными мигрантами являются стронций и бор, затем следует литий и рубидий, а замыкают список элементы 4-ой и 5-ой групп. В соответствии с этим фактором и средним содержанием элементов в земной коре речные и океанические воды отличаются наибольшими количествами первых двух микрокомпонентов. Количество в них лития и рубидия незначительно, а остальных элементов — мизерно. Указанные особенности распределения элементов, естественно, должны отразиться на их распространенности в тех осолоняющихся бассейнах, которые питаются за счет речных и морских вод. То есть можно ожидать, что на начальных стадиях осолонения водоемы будут наиболее обогащены стронцием и бором и в меньшей степени остальными элементами. Причем особо следует отметить, что морские бассейны, в соответствии с более высоким относительным содержанием бора в океане, чем в речных водах, должны, как правило, быть богаче элементом по сравнению с континентальными из небороносных провинций, питающимися за счет поверхностных вод.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ВО ВТОРОСТЕПЕННЫХ ИСТОЧНИКАХ ПИТАНИЯ ОСОЛОНЯЮЩИХСЯ БАССЕЙНОВ

Помимо морских вод, а также поверхностных и грунтовых континентальных, в питании осолоняющихся бассейнов принимают участие также подземные глубинные воды, зачастую термальные, вулканические эманации, атмосферные осадки. Причем для некоторых водоемов последние источники (или один из них, а также различные их комбинации) могут играть важную или основную роль. Поэтому представлялось весьма желательным выяснить распределение в них редких элементов. Нами была проведена систематизация и анализ опубликованных материалов на эту тему, а также сделано небольшое количество определений редких элементов в подземных водах. Результаты выполненной работы излагаются ниже.

Этой теме были посвящены специальные работы автора (Бойко, 1964—1969). Помещенные в них материалы и литературные данные подтверждают высказанное нами ранее (Бойко, 1969) и в этой работе предположение о том, что в соответствии с миграционной активностью и средним содержанием в земной коре подземные воды должны характеризоваться наибольшими количествами стронция, бора, в меньшей степени — лития и рубидия и совсем незначительными — элементов 4-ой и 5-ой групп (см. табл. 45). Так, абсолютное содержание стронция в этих водах достигает 6000 г/т при $\text{Sr} \cdot 10^4$: Σ солей, равном 145, количество бора составляет более 1000 г/т при $\text{B} \cdot 10^4$: Σ солей > 1000 , лития — 0,0п% при $\text{Li} \cdot 10^4$: Σ солей, равном 7—8, рубидия — более 50 г/т при $\text{Rb} \cdot 10^4$: Σ солей, равном 1,3, селена — до 12 г/т при $\text{Se} \cdot 10^4$: Σ солей, равном 30, цезия — до 0,8 г/т при $\text{Cs} \cdot 10^4$: Σ солей $\approx 0,8$, циркония — до 0,35 г/т, германия — до 0,2 г/т при $\text{Ge} \cdot 10^4$: Σ солей, равном 0,26, и т. д.

Для анализа распространения большинства редких элементов по типам вод в зависимости от величины их рН и Eh, вмещающих пород, их возраста, литологии, состава, стратиграфического положения и т. п. данных, как правило, недостаточно. Для лития, бора, селена и стронция можно говорить о наличии специфических провинций, природные воды, нефти, почвы, растения и вмещающие породы которых обогащены этими элементами. Такие провинции намечаются в одном из наиболее детально изученном регионе — Западе США. Небезынтересно отметить, что эти провинции очень тесно между собой связаны пространственно. Встреченная ассоциация элементов определяется, очевидно, связью их с одними и теми же процессами, сопровождающими молодой вулканизм. Следует отметить, что в каждой гидрохимической группе углекислые подземные воды из районов молодого тектоно-магматизма наиболее обогащены редкими элементами (за исключением стронция).

В соответствии с рассмотренным материалом выделяются элементы, характерные для определенных гидрохимических классов подземных вод. С хлоридно-кальциевыми рассолами глубоких горизонтов земной коры генетически связаны наиболее значительные абсолютные содержания лития и стронция (для Sr и относительные), а с хлоридно-магниевыми рассолами ассоциируют высокие абсолютные содержания лития и бора. В калийсодержащем подклассе таких рассолов присутствует значительное количество рубидия. Эти элементы являются типоморфными компонентами данных классов вод. Они характерны для подобных рассолов любого района земного шара. Однако если оценивать распространенность элементов по их относительному содержанию (учитывая величину минерализации), то содовые воды, связанные с молодым тектоно-магматизмом, наиболее богаты литием ($\text{Li} \cdot 10^4$: Σ солей — до 74), рубидием ($\text{Rb} \cdot 10^4$: Σ солей — до 4), цезием ($\text{Cs} \cdot 10^4$: Σ солей — до 0,8), бором ($\text{B} \cdot 10^4$: Σ солей > 1000); для бора это наблюдается и в абсолютном выражении. В этом же типе вод встречены максимальные абсолютные и относительные количества германия, скандия, части редких земель (от гадолиния до лютеция). Они наиболее богаты, по-видимому, также бериллием, ниобием, танталом и цирконием. Во всех гидрохимических классах подземных вод термальная их разновидность в общем случае характеризуется наибольшими содержаниями большинства редких элементов.

Обсуждавшиеся материалы позволяют сделать вывод, что отдельные классы подземных вод и в абсолютном и в относительном выражении неизмеримо богаче редкими элементами, чем поверхностные (речные и морские воды). Если они играют или играли существенную роль в питании осолоняющихся бассейнов, это несомненно должно сказаться на их содержании в рассолах подобных водоемов. Можно ожидать, что воды

именно таких солеродных бассейнов будут особенно богаты рассматриваемыми микрокомпонентами, что, в свою очередь, по-видимому, окажет влияние на интенсивность осаждения некоторых из них в подобных водоемах.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ЭМАНАЦИЯХ

Наиболее полное представление о распространенности микроэлементов в газообразных продуктах, связанных с магматизмом, дает работа Д. Е. Уайта и Г. А. Уоринга (1965), обобщивших все опубликованные в мировой литературе анализы вулканических эманаций. Количественных определений редких элементов было сделано относительно немного, но тогда, когда они выполнялись, результаты были обычно положительными. Анализ обобщенного материала привел авторов сводки к выводу, что большинство малых элементов, которые отличаются слабой летучестью, преимущественно обнаруживаются в высокотемпературных фумарольных парах. Многие из них, по-видимому, растворимы в плотном паре при высоком давлении, но вероятно также их присутствие в паре и при низком давлении в виде аэрозолей. Микроэлементы в паро-газовых струях могут, очевидно, находиться в виде хлоридов и сульфатов. С повышением температуры в общем случае их содержание увеличивается. Для более летучих компонентов (бор, фтор, бром, йод) контроль со стороны давления и температуры, по-видимому, менее существен (табл. 48).

Содержание бора в фумарольных продуктах может достигать значи-

Таблица 48. Результаты анализов фумарольных газов и их конденсатов (в г/м), по Д. Е. Уайту и Г. А. Уорингу (1965)

| Местоположение | t °C | B | F | Br | J | Se | Ge | Сумма всех компонентов |
|--------------------------------------|------|------|------|-------|-----|----|--------|------------------------|
| Вулкан Швелуч, Камчатка | 280 | 1,37 | 21 | 2,71 | — | — | — | — |
| То же | 240 | 0,9 | 34 | 6,0 | — | — | — | — |
| » | 295 | 0,65 | 84 | 2,6 | — | — | — | — |
| » | 180 | — | 14 | 4,46 | — | — | — | — |
| Санта-Мария, Гватемала | 300 | 1,3 | 20,4 | 1,8 | — | — | — | — |
| Вулкан Гекла, Исландия | 530 | 3,3 | 13 | — | — | — | — | — |
| Фумарола Биг-Дональд, Новая Зеландия | 305 | 0 | 19 | — | — | — | — | — |
| Шубертс-Эрл-Кинг, там же | 340 | 0 | 290 | — | — | — | — | — |
| В/1, Севен-Дуорфс, Новая Зеландия | 175 | 104 | 44 | — | — | — | — | — |
| А/5, то же | 175 | 37 | 10 | — | — | — | — | — |
| А/6, » | 175 | 27 | 15 | — | — | — | — | — |
| В/20, » | 175 | 70 | 738 | — | — | — | — | — |
| В/22, » | 175 | 25,7 | 65 | — | — | — | — | — |
| Вулкан Эбеко, Курильские острова | 115 | 0 | 2,4 | Следы | 0 | — | — | 5 180 |
| Вулкан Шова-Шинзан, Япония | 653 | 21 | 195 | — | — | — | — | 994 |
| Вулкан Килауэа, Гавайи | 328 | 3,2 | 20 | 246 | 4,5 | 12 | — | 71 600 |
| Вулкан Шова-Шинзан, Япония | 760 | 39 | 238 | 1,1 | — | — | 0,01 | 33 432 |
| То же | 525 | 21 | 169 | 0,9 | — | — | 0,003 | 28 698 |
| » | 220 | 5,6 | 35 | 1,2 | — | — | 0,0007 | 16 685 |

Таблица 49. Результаты анализов сублиматов вулканических фумарол и эруптивных туч (вес. %), по Д. Е. Уайту и Г. А. Уорингу (1965)

| Местоположение | Li | Sr | Ge | Tl | F | Se | B | Be | J | t °C |
|-----------------------------------|---------|-----|--------|---------|--------|--------|--------|---------|-------|------|
| Парикутин, Мексика | — | — | — | — | 0,57 | — | — | — | — | 294 |
| То же | — | — | — | — | 0,53 | — | — | — | — | 120 |
| Долина Десяти Тысяч Дымов, Аляска | — | — | — | — | 14,9 | — | — | — | — | 350 |
| Везувий, Италия | Не обн. | 1,0 | — | Не обн. | — | — | — | — | — | 700 |
| То же | Следы | 0,1 | — | 0,001 | — | — | — | — | — | 250 |
| Папандаян, Индонезия | 0,0035 | — | — | 0,003 | — | 0,0076 | — | — | — | ? |
| Шова-Шинзан, Япония | — | — | 0,0015 | — | — | — | — | — | — | 720 |
| То же | — | — | 0,005 | — | — | — | — | — | — | 730 |
| Вулкан Безымянный, Камчатка | — | — | — | — | 0,0067 | — | 0,0006 | 0,00016 | Следы | — |

тельной величины. Так, в пароводяной смеси площади Лардерелло (Италия) H_3BO_3 составляет 0,47—1% от суммы активных газов (Горбов, 1960; Уайт, Уоринг, 1965). Инкрустации, выполненные сублимированными продуктами фумарол камчатских вулканов, содержат в значительно больших количествах по сравнению с вмещающими их лавами литий, бериллий, цирконий, галлий, теллур, стронций, кадмий. Фумарольный магнетит и другие инкрустации из Долины Десяти Тысяч Дымов обогащены по сравнению с окружающим риолитовым теллом селеном и теллуrom. Инкрустации андезитового вулкана, расположенного на Белом острове Новой Зеландии, содержат до 5% В, 1% Рb, 0,3% As, 0,5% Sn и т. д. Во многих сублиматах встречены в значительных количествах NaCl, KCl, NH_4Cl , фтор и другие компоненты (табл. 49). В качестве продуктов фумарол описаны такие минералы редких элементов, как авогадрит (K, Cs) BF_4 , ферруцит NaBF_4 , аммонийборит $(\text{NH}_4)_2\text{V}_{10}\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$, сассолин $\text{B}(\text{OH})_3$, селенистая сера и т. д.

Не вдаваясь в обсуждение происхождения редких элементов фумарол (ювенильное или заимствование из вмещающих пород), нам хотелось бы отметить в качестве резюме наиболее важную для нас деталь, а именно — установленный факт заметного содержания в ряде случаев микрокомпонентов в вулканических газах, парах и образующихся из них сублиматах. Выходя в виде газовых и пароводяных струй по дну больших и маленьких водоемов вулканических областей, конденсируясь и растворяясь, фумарольные продукты могут стать иногда существенным источником редких элементов для вод осолоняющихся бассейнов. Примером такого механизма обогащения водоемов микрокомпонентами могут служить небольшие бассейны провинции Тоскана (Италия), которые содержат до 4,46 г/л H_3BO_3 в своих водах при сумме солей 7,46 г/л (Горбов, 1960) и являются объектом промышленной эксплуатации.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ

Сведения о содержании микрокомпонентов в дождевых водах и снеге, которые являются одним из источников питания осолоняющихся бассейнов, весьма скромны. Тем не менее, имеющиеся данные по элементам, отличающимся хорошей миграционной способностью, свидетельствуют о том, что их содержание весьма незначительно. Так Г. Хардер (1965)

сообщает о 0,02—0,085 мг/л бора в дождевых водах Швейцарии. В Голландии на гектар поверхности с дождями привносится 25 г бора в год. Однако количество фтора в дождевых водах во время и после извержения вулкана Гекла в 1947 г. (Исландия) достигало заметной величины — 3,5 мг/л (Уайт, Уоринг, 1965). О наличии мизерных содержаний иода, брома в атмосферных осадках приморских районов сообщается в работах Е. С. Бурксера (Бурксер и др., 1936; Бурксер, Бурксер, 1951; Бурксер, 1956). В среднем, в атмосферных осадках Земли содержится 1,4 μ /л иода (Виноградов, 1967).

Таким образом, количество микрокомпонентов — хороших мигрантов — в дождевых водах и снеге, как правило, незначительно и не может быть существенным источником для осолоняющихся бассейнов. И только в районах современного или древнего вулканизма оно могло стать заметным фактором. Другие микроэлементы — менее активные, либо плохие мигранты (Li, Rb, Cs, Zr, Be и др.), которые в атмосферных осадках не определялись или определялись, но не были обнаружены из-за недостаточной чувствительности аналитических методов — содержатся в столь малых количествах, что их можно, по-видимому, исключить из рассмотрения баланса привноса микрокомпонентов в водоемы.

Обсуждавшиеся материалы по второстепенным источникам питания осолоняющихся бассейнов позволяют сделать вывод, что некоторые классы термальных подземных вод наиболее богаты редкими элементами среди всех возможных источников снабжения солями таких водоемов. Для некоторых летучих микрокомпонентов, к которым следует, по-видимому, отнести бор и селен, подобное значение могут иметь вулканические эманации. Тогда, когда подземные воды и газово-жидкие продукты вулканизма приобретают существенную или главенствующую роль в питании некоторых конечных бассейнов стока, последние будут, очевидно, наиболее обогащены микрокомпонентами среди всех остальных водоемов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДАХ ОСОЛОНЯЮЩИХСЯ БАСЕЙНОВ

Активность миграции редких элементов в зоне гипергенеза, их содержание в источниках питания осолоняющихся бассейнов позволили предположить, что наиболее распространены в конечных водоемах стока стронций, бор, меньше литий, незначительно — рубидий и совершенно мизерно — редкие элементы 4-ой и 5-ой групп (см. табл. 45). Кроме того, можно было думать, что содержание микрокомпонентов в водоемах контролируется их геологическим положением, характером источников питания, для некоторых элементов гидрохимическим типом, происхождением и соленостью бассейнов и т. д. Изучение автором распределения редких элементов в современных солеродных бассейнах и анализ имевшихся литературных материалов по этому вопросу показали, что указанные предположения подтверждаются. Результаты исследований подробно изложены автором в небольшой монографии (Бойко, 1969). В этом разделе на основании сводных табличных данных (табл. 50, 51) можно ознакомиться с основными выводами по редким элементам, полученными в результате проведенной нами работы.

1. Элементы с повышенным коэффициентом водной миграции пользуются наибольшей относительной распространенностью в конечных бассейнах стока, в том числе и в океане, т. е. характеризуются максимальными коэффициентами талассофильности (табл. 45). В то же время редкие элементы, являющиеся плохими мигрантами (группы 4-ая, 5-ая) в континентальных и прибрежно-морских водоемах самой различной солености и химизма содержатся в ничтожных количествах, оказавших

Таблица 50. Данные о содержании некоторых редких элементов в водах бассейнов морского происхождения и континентальных водоемов разного гидрохимического типа (в г/л)

| Номер п. п. | Водоемы | Гидрохимические типы | Σ солей в вес. % | Be | Be·10 ⁴ : Σ солей | Sc | Sc·10 ⁴ : Σ солей |
|--|---------------------------------------|----------------------|-----------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| <i>Бассейны морского происхождения</i> | | | | | | | |
| 1 | Залив Восточный Сиваш, Крым | Сульфатный | 11,8 | <0,12 | <0,01 | <0,08 | <0,007 |
| 2 | Оз. Саки, Крым, испарительный бассейн | » | 27,01 | <0,25 | <0,009 | <0,15 | <0,005 |
| 3 | Оз. Элькинское, Крым | » | 27,8 | <0,25 | <0,009 | <0,15 | <0,005 |
| Питание в настоящее время за счет | | | | | | | |
| 4 | Залив Кара-Богаз-Гол, котловина 2а | » | 37,03 | <0,3 | <0,008 | <0,2 | <0,005 |
| <i>Бассейны морского и континентального происхождения, расположенные</i> | | | | | | | |
| Поверхностные и грунтовые воды — | | | | | | | |
| 6 | Оз. Доронинское, Забайкалье | Карбонатный | 2,5 | <0,025 | <0,01 | <0,015 | <0,006 |
| 7 | Оз. Борзинское, там же | » | 27,6 | <0,25 | <0,009 | <0,15 | <0,005 |
| 8 | Оз. Марфовка, Крым | Сульфатный | 13,3 | <0,12 | <0,009 | <0,07 | <0,005 |
| 9 | Пруд Лислей, Коннектикут (США) | — | пресный | — | — | — | — |
| 10 | Два пруда в Южной Дакоте | — | слабоминерализованные | — | — | — | — |
| 11 | 440 озер штата Мэн (США) | — | пресные | — | — | — | — |
| Солевое питание в основном за счет подземных | | | | | | | |
| 12 | Оз. Индер, Прикаспий | Сульфатный | 26,7 | <0,25 | <0,01 | <0,25 | <0,01 |
| Подземные воды — главный | | | | | | | |
| 13 | Оз. Круглое, Крым | Хлоридный | 26 | <0,25 | <0,01 | <0,25 | <0,01 |
| 14 | Оз. Княтское, там же | » | 27,3 | <0,25 | <0,01 | <0,25 | <0,01 |
| <i>Бассейны континентального происхождения,</i> | | | | | | | |
| Роль различных источников | | | | | | | |
| 15 | Оз. Сасык-Куль, Восточный Памир | Карбонатный | 13 | <0,12 | <0,01 | <0,12 | <0,01 |
| 16 | Оз. Натрон, Кения | » | 27,5 | <0,25 | <0,01 | <0,25 | <0,01 |
| Существенную роль в питании | | | | | | | |
| 17 | Оз. Туз-Куль, Восточный Памир | » | 30 | <0,3 | <0,01 | <0,2 | <0,007 |
| 18 | Оз. Серлс, Калифорния | » | 33,6 | — | — | — | — |

По материалам следующих авторов: 1—4—Т. Ф. Бойко; 5—М. Ф. Куликова, ИМГРЭ; 6—8—Т. Ф. Бойко;

ся за пределами чувствительности применявшихся методов анализа: для Be, Sc, Ga, Ge, In — менее 0,001—0,3 г/л при относительном содержании <0,00007—<0,017; для Tl, Cs, TR — <0,025—2,5 г/л при относительном содержании <0,008—<0,09 (см. табл. 50). Это закономерно, так как длительность активной миграции в поверхностных водах того количества редких элементов, которое при процессах выветривания переходит в раствор, определяется, в основном, сорбционными процессами, причем сорбционное поглощение элементов 4-ой и 5-ой групп происходит наиболее интенсивно. Учитывая резкое снижение сорбционного поглощения микрокомпонентов из вод значительной солености и практическое отсутствие редких элементов 4-ой и 5-ой групп в хемогенных отложениях, можно думать, что в концентрированных рассолах по мере роста их минерализации, особенно после начала отложения легкорастворимых солей, их абсолютное и относительное содержание растет. В то же время в процессе роста минерализации природных вод от стадии

| Ga | Ga·10 ⁴ : Σ солей | In | In·10 ⁴ : Σ солей | Tl | Tl·10 ⁴ : Σ солей | TR | TR·10 ⁴ : Σ солей | Ge | Ge·10 ⁴ : Σ солей | Zr | Se |
|--|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|------|------------------------------|--------|------------------------------|----|-------------|
| <i>происхождения</i> | | | | | | | | | | | |
| за счет нормально морских вод | | | | | | | | | | | |
| — | — | — | — | <0,12 | <0,01 | — | — | <0,12 | <0,01 | — | — |
| — | — | — | — | <0,25 | <0,009 | — | — | <0,25 | <0,009 | — | — |
| метаморфизованных морских вод | | | | | | | | | | | |
| — | — | — | — | <0,25 | <0,009 | — | — | <0,25 | <0,009 | — | — |
| континентального происхождения | | | | | | | | | | | |
| <0,1 | <0,004 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| вне пределов районов молодого тектоно-магматизма | | | | | | | | | | | |
| главный источник питания | | | | | | | | | | | |
| — | — | — | — | <0,025 | <0,01 | — | — | <0,025 | <0,01 | — | — |
| — | — | — | — | <0,25 | <0,009 | — | — | <0,25 | <0,009 | — | — |
| — | — | — | — | <0,13 | <0,01 | — | — | <0,13 | <0,01 | — | — |
| 0,0001—0,001 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,021—0,085 |
| вод, выщелачивающих галогенные осадки | | | | | | | | | | | |
| — | — | — | — | <0,25 | <0,01 | <2,5 | <0,09 | <0,25 | <0,01 | — | — |
| источник питания | | | | | | | | | | | |
| <0,1 | <0,004 | — | — | <0,25 | <0,01 | — | — | <0,25 | <0,01 | — | — |
| <0,1 | <0,004 | — | — | <0,25 | <0,01 | — | — | <0,25 | <0,01 | — | — |
| <i>расположенные в районах молодого тектоно-магматизма</i> | | | | | | | | | | | |
| питания не установлена | | | | | | | | | | | |
| — | — | <0,001 | <0,00007 | <0,12 | <0,01 | — | — | <0,12 | <0,01 | — | — |
| — | — | — | — | <0,25 | <0,01 | — | — | <0,25 | <0,01 | — | — |
| играли подземные воды | | | | | | | | | | | |
| — | — | — | — | <0,3 | <0,01 | — | — | <0,3 | <0,01 | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | 0,3 | 0,009 | — | — |

9—10—Livingstone, 1963; 11—Klinkopf, 1960; 12—17—Т. Ф. Бойко; 18—White a. oth., 1963.

пресных до рассольных (3,5%) на фоне увеличения относительного содержания ряда основных компонентов (Na, Cl...) резко падает относительное содержание микроэлементов всех пяти групп (см. табл. 45, 51), что, по-видимому, связано, в основном, с сорбционными процессами, а также жизнедеятельностью организмов. Поэтому речные воды относительно богаче рассматриваемыми элементами, чем океанические. Исключением являются только бор, что объясняется избирательным действием факторов, которые контролировали и контролируют содержание элементов в морской воде, поддерживая его по крайней мере с палеозоя около постоянного уровня.

2. Водоемы карбонатного типа наиболее богаты бором и наиболее бедны стронцием, а бассейны хлоридного типа характеризуются наивысшей стронциеисодержательностью и бедностью бором. Экстремальные значения не характерны для бассейнов сульфатного типа. Но их представители, питающиеся, в основном, за счет морских вод, отличаются повышенны-

Таблица 51. Распределение лития, рубидия, стронция и бора в конечных водоемах стока

| Гидрохимический тип | Генезис водоемов | Регион | Основной источник солевого питания в настоящее время | Соленость водоемов, % | Li·10 ⁴ :Σ солей | Rb·10 ⁴ :Σ солей | Sr·10 ⁴ :Σ солей | B·10 ⁴ :Σ солей | Примеры водоемов | |
|-----------------------|------------------------------------|---|--|---|---------------------------------------|--|--|--|---|---|
| Карбонатная | Континентальный | вне районов молодого тектоно-магматизма | Грунтовые и поверхностные воды | 0,015—0,1 0,1—0,22 0,8—13 13—25 23—33 | 0,44 0,27 0,035 0,03 0,06 | <0,5 <0,2 <0,04 <0,005 0,012 | 5,3 1 0,27 <0,006 <0,004 | 6,6 — 3,3 — | Озера Забайкалья, Кулунды и Казахстана | |
| | | | Не установлен | 14 | 0,032 | 0,053 | 0,022 | — | Оз. Сасык-Куль, Восточный Памир | |
| | | | Подземные воды | 6,5 30 | 1,38 2,52 | 0,03 0,05 | <0,014 <0,003 | — — | Оз. Туз-Куль, там же Впадина у оз. Туз-Куль, Восточный Памир | |
| | | | Не установлен | 0,01—0,73 0,9—10,5 | 1,4—13 — | — — | 1,5 <0,05—0,2 | 31,6 26 | Озера Невады, Орегона, Калифорнии; оз. Танганьика и другие озера Восточной Африки | |
| | | | Существенная роль подземных вод | 0,38—10,9 22,0—33,6 | 0,92 2,4—18 | — 0,03 | — — | 400—21,8 100,6 | Озера Калифорнии Оз. Сёрлс, озера Клайтон-Вэлли, США | |
| Карбонатно-сульфатный | То же | То же | Подземные воды | 28,6 | 0,46 | — | — | 10,5 | Оз. Султан-Санджар, Средняя Азия | |
| Сульфатный | Морской | оба типа районов | Морская вода | 1,8 7—17 17—27 27—31 | 0,059 0,064 0,076 0,14 | 0,028 0,007 <0,02 0,041 | 2,61 2,38 0,72 0,39 | 1,4 1,54 1,65 3,40 | Черное море Озера Крыма, Восточный Сиваш Западный Сиваш, оз. Отар-Мойнак и др. Озера Крыма, лагуны Калифорнии и Мексиканского залива | |
| | | | районы молодого тектоно-магматизма | Поверхностные воды | 1,35 24—27 | 0,15? 0,11—0,18 | <0,03 <0,04 | 5,7 0,75 | 2,20 1,15—3,1 | Каспийское море Озера Тобечикское и Акташское, Крым |
| | | | | Метаморфизованная морская вода | 28,5 33 37 | 0,52 0,96 1,51 | 0,034 0,048 <0,01 | 0,29 0,1 0,02 | — — — | Залив Кара-Богаз-Гол |
| | | | | Подземные воды | 8 | 0,075 | <0,06 | — | 3,75 | Оз. Чокракское, Крым |
| Хлоридный | Континентальный | вне районов молодого тектоно-магматизма | Поверхностные и грунтовые воды | 0,06—0,87 1,8—14 14—25 25—33 | 0,15 0,07 0,074 0,17 | — 0,002 — 0,01 | 7,5 4,4—1,32 0,66 0,09 | 3,16 1,42 0,86 1,6 | Озера Казахстана, Кулунды, Прикаспия, Средней Азии и Крыма | |
| | | | Подземные воды, выщелачивающие галогенные осадки | 26,7 | 0,056 | ,140 | 1,1 | — | Оз. Индер, Казахстан | |
| | | | | 27—32 37 | <0,035 — | <0,0004 — | 0,3—0,015 — | 0,88 1,7 | Оз. Эльтон, Прикаспий | |
| | | | Морская вода | 26 | 0,057 | <0,04 | — | 1,65 | Оз. Гелическое, Крым | |
| | | | районы молодого тектоно-магматизма | Поверхностные и подземные воды | 2,1 26—28 | 0,9 1,03 | — — | — 0,03 | 2,4 1,86 | Оз. Салтон-Сиа, Калифорния Оз. Большое Соленое, США; озера Цайдама, Китай |
| | | | | Существенная роль подземных вод | 26 | 6,35 | — | — | 21,7 | Озера Цайдама |
| | Не установлен | 1,2 12,5 | — 2,8 | — — | — 2,1 | 38 — | Оз. Парилакохое, Перу Оз. Баун-Шивертуй, Юго-Восточное Забайкалье | | | |
| | Континентальный | вне районов молодого тектоно-магматизма | Подземные воды | 9—26 26—38 | — 0,21 | — <0,03 | — 12,1—41,8 | 0,335 0,97 | Озера Перекопской группы, Крым | |
| | | | Глубинные подземные воды, выщелачив. галогенные осадки | 27 | 0,074 (?) | <0,0004 | 9,1 | — | Оз. Баскунчак, Поволжье | |
| | | | Поверхностные и подземные воды | 5—17 22—24,5 | — — | — — | 5,25 — | 0,14 — | Озера Центрального Казахстана | |
| 25—28 | | | | 0,09 | — | 6 | 0,345 | | | |
| Морской | районы молодого тектоно-магматизма | То же | 0,14 0,32—8,0 26—31 | 7 3,5 0,68—1 | — — — | — — — | — 0,46—19? | Оз. Ванда, Антарктида То же Оз. Боннегиль, Юта, США; оз. Цархан, Китай | | |
| | | Подземные воды | 25—28 | 0,8 | 2 | 34,4 | 0,71 | Мертвое море, Аравийский полуостров, оз. Бристоль, Калифорния Оз. Енкантада, Перу | | |
| | | Не установлен | 0,39 | 19,5 | — | — | — | | | |
| Подземные воды | 18—26 | — | — | — | 0,41 | Впадины Атлантик II и Дискавери на дне Красного моря | | | | |

ми коэффициентами $V \cdot 10^4 : \Sigma$ солей и $Rb \cdot 10^4 : \Sigma$ солей, в частности более высокими, чем у питающихся главным образом поверхностными и грунтовыми водами континентальных водоемов того же химизма. Избирательного обогащения литием и рубидием бассейнов какого-либо одного гидрохимического типа не отмечается, при некоторой обедненности литием водоемов карбонатного типа, за исключением тех, в питании которых участвуют глубинные подземные воды. Отмеченные особенности распределения элементов обусловлены природой вод, питающих бассейны, и химизмом последних (см. табл. 51).

3. Стронций в бассейнах карбонатного типа к заключительному этапу испарения вод остается в рассолах лишь в незначительных количествах. Особенно заметен процесс его извлечения из жидкой фазы на интервале минерализации 0,01—1%, что связано, по-видимому, с сорбционными процессами и жизнедеятельностью организмов и, возможно, с его хемогенным осаждением. Поэтому практически весь стронций переходит в осадок еще на этапе слабой солености содовых водоемов. В сульфатных бассейнах стронций накапливается до более высоких степеней солености вод, чем в карбонатных. Положение максимума накопления определяется величиной стронциеносности и сульфатности водоемов, сдвигаясь при высоких их значениях в сторону меньшей минерализации. Основное количество элемента выпадает в виде целестина на средней стадии солености бассейнов до начала садки галита. В водоемах хлоридного типа подавляющее количество стронция остается в жидкой фазе, накапливаясь в конечных рассолах, что связано с хорошей растворимостью $SrCl_2$ и незначительной сульфатностью этих бассейнов.

4. В начале осолонения водоемов относительное содержание лития падает; однако из рассолов (Σ солей $> 3,5\%$) в бассейнах всех гидрохимических типов заметного его поглощения сорбентами и организмами не отмечается. Он не участвует и в хемогенной седиментации, накапливаясь в остаточной рапе. Рубидий и бор в континентальных озерах всех типов в значительных количествах извлекаются из вод, по-видимому, в связи с их сорбцией и поглощением организмами. Абсолютное их содержание с осолонением вод растет медленно или совсем не увеличивается, а относительное содержание падает. Бассейны, питающиеся в основном морской водой и глубинными водами, на стадии слабой и средней солености бором (в отличие от рубидия) заметно не обедняются. После начала отложения солей натрия в водоемах всех типов происходит накопление бора и рубидия; в содовых бассейнах для рубидия оно наблюдается до заключительной стадии их испарения. В тех же водоемах сульфатного и хлоридного типа, которые обогащены калием, это накопление продолжается до начала интенсивной садки карналлита, после чего практически весь рубидий переходит в твердую фазу. Судьба бора более сложна. В хлоридных водоемах при высокой солености из-за их общей бедности бором, он, как и литий, не участвует в хемогенной седиментации, но в содовых и сульфатных бассейнах, богатых бором, на стадии, близкой к эвтинике, он осаждается в виде боратов. При этом падает относительное и абсолютное содержание бора в рассолах, но основное его количество все же остается в жидкой фазе.

5. Континентальные бассейны всех гидрохимических типов, расположенные в пределах районов молодого тектоно-магматизма, отличаются наивысшими абсолютными и относительными содержаниями лития, рубидия и бора. Это определяется, в основном, участием в их питании глубинных подземных вод, которые в этих районах гораздо богаче указанными микрокомпонентами, как и вообще всеми редкими элементами, по сравнению с другими источниками питания, что уже отмечалось нами ранее. Кроме того, литием, бором, рубидием богаты те солеродные бассейны, питающиеся морской водой, которые прошли длительный путь развития, за время которого в них неоднократно происходила садка лег-

корастворимых солей первого этапа (до калийных), вследствие чего указанные элементы накопились в рассолах.

Таким образом, закономерности распределения редких элементов в галогенных отложениях, обсуждавшиеся нами ранее, прекрасно согласуются с рассмотренным в этом разделе содержанием их в осолоняющихся бассейнах различного гидрохимического типа, их поведением в процессах галогенеза и взаимно подтверждают друг друга. Это вселяет уверенность в объективность и истинность сделанных нами выводов о распределении редких элементов в галогенных формациях.

УЧАСТИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ГАЛОГЕНЕЗА

Полученные нами данные по распределению редких элементов в соленосных отложениях, изучение их поведения в процессе осолонения водоемов различного гидрохимического типа, геологического положения, различного питания, материалы экспериментальных исследований изотерм растворимости тройных и четверных солевых систем, в которые входят соли редких элементов, а также изучение соосаждения микрокомпонентов с солями позволяют наметить совершенно определенную схему их поведения в различных типах галогенеза¹.

ЛИТИЙ И ЭЛЕМЕНТЫ ЛИТИЕВОЙ ГРУППЫ

Литий практически отсутствует в хемогенных отложениях бассейнов всех гидрохимических типов, что хорошо соответствует его накоплению в рассолах указанных водоемов. Экспериментальные данные изотерм растворимости солевых систем свидетельствуют о том, что литий может переходить в осадок в виде собственной соли, а также двойной или тройной соли, только при значительных его содержаниях в растворе (0,2% Li — для карбонатных систем, проценты и десятки процентов — для хлоридных и сульфатных систем), которые в солеродных бассейнах не наблюдаются. Отрицательные результаты были получены и при прямом соосаждении лития с NaCl, что объясняется трудностью изоморфного рассеивания элемента в эвапоритах, которая обсуждалась ранее. Принимая во внимание все изложенное выше, можно говорить о сходном поведении лития во всех типах галогенеза: в карбонатном, сульфатном и хлоридном. Так как этот элемент не участвует в хемогенной седиментации солеродных водоемов и непрерывно накапливается в жидкой фазе в ходе ее испарения, он может служить одним из надежных индикаторов степени концентрирования рассолов всех гидрохимических типов. Максимальное содержание лития обнаруживается в рапе, соответствующей эвтонической стадии.

Некоторое количество лития в процессе галогенеза несомненно захватывается из рассолов различными сорбентами, вносимыми в солеосаждающие водоемы (в основном глинистыми минералами). Но, учитывая резкое уменьшение сорбции микроэлементов в высокоминерализованных водах и установленный факт его накопления в рапе по мере испарения, можно думать, что сорбционное поглощение элемента проявляется незначительно и не может определять его поведение во всех типах галогенеза. Кроме того, незначительное количество лития выводится из жидкой фазы, захватываясь вместе с материнскими рассолами растущими кристаллами солей (газово-жидкие включения, внутриспорные растворы), с чем и связано определение в некоторых случаях его следов в эва-

¹ Типы галогенеза выделяются по М. Г. Валяшко (1962).

поритах (стотысячные доли процента). Такие определения были получены нами (Бойко, 1963, 1964), о них же сообщают в своей работе Е. П. Сливко и О. И. Петриченко (1967).

В отличие от последних авторов мы не нашли каких-либо закономерностей в распределении этих микроколичеств элемента в солях. Они должны контролироваться двумя факторами: содержанием лития в материнских рассолах и количеством жидкой фазы, которое захвачено растущим кристаллом. Если первая величина более или менее определена и закономерно меняется в зависимости от минерализации рассолов в пределах одного водсема, то вторая — совершенно случайна и подвержена действию слишком многих факторов, влияние которых мы не в состоянии оценить. Так что распределение следов лития в эвапоритах не может иметь черт закономерности, а всегда будет явлением случайным.

Поведение редких элементов литиевой группы (Be, Cd, Sc, Ga, In, TR, Ge, Zr, Nb, Ta, Se, Te, Re) во всех типах галогенеза должно быть очень близким к поведению лития, так как те основные причины, которые вынуждают его накапливаться в водах солеродных бассейнов, характерны и для них. Содержание их (растворимая форма) в морских и континентальных водах, питающих эвапоритовые водоемы, гораздо ниже, чем лития. Это препятствует формированию ими собственных минералов в процессе хемогенной седиментации, а отсутствие возможностей для изоморфного их рассеивания в образующихся солях вследствие резкого различия физико-химических параметров их ионов от соответствующих показателей ионов эвапоритов должно способствовать накоплению их, подобно литию, в жидкой фазе. Эти соображения полностью соответствуют практическому отсутствию редких элементов литиевой группы в солях и аллохтонному характеру их в песчано-глинистом материале галогенных толщ, о котором говорилось выше. Какое-то количество элементов этой группы несомненно удаляется из рассолов солеродных бассейнов подобно литию в результате захвата сорбирующим материалом, привносимым в водоемы. Однако высокая минерализация рассолов, очевидно, не благоприятствует значительному развитию этого явления. Ничтожное количество редких элементов, кроме того, выводится из жидкой фазы, захватываясь вместе с материнскими рассолами, растущими кристаллами солей, с чем, вероятно, и связано определение в некоторых случаях их следов в эвапоритах. Но несмотря на процесс накопления редких элементов литиевой группы в водах солеродных бассейнов их содержание там, как мы уже убедились, ничтожно, что прямо связано с их мизерным количеством в главных источниках, питающих бассейны, — в морских и речных водах. Для TR, Se, Te, отчасти Sc, этот фактор — один из основных, препятствующих их заметному изоморфному рассеиванию в солях.

СТРОНЦИИ, БОР, РУБИДИИ, ЦЕЗИИ, ТАЛЛИИ

Перечисленные элементы в отличие от лития и представителей литиевой группы участвуют в хемогенной седиментации солеосаждающих бассейнов. Это осуществляется благодаря образованию ими собственных минералов в процессе галогенеза (стронций, бор) и возможности их изоморфного рассеивания в некоторых солях (стронций, рубидий, цезий, таллий, бор?). По этапам галогенеза сульфатного типа они распределяются следующим образом: 1) карбонатный — Sr, B?; 2) сульфатный — Sr, B?; 3) хлоридный — Rb, Cs, Tl, Sr, B.

Так как время существования солеосаждающих водоемов ограничено и процесс концентрирования в них рассолов далеко не всегда доходит до хлоридного этапа седиментации, а тем более до стадии кристаллизации калийных солей и образования боратов, то и участие элементов

второй группы в галогенезе сульфатного типа не равноценно. Наиболее вероятно достижение солеродными бассейнами карбонатного и сульфатного этапа. Поэтому полнее всего участвует в галогенезе стронций, осаждение которого в результате изоморфного вхождения в кальцийсодержащие соли и образования собственных минералов начинается на ранних стадиях концентрирования вод. К этим этапам, возможно, приурочен и переход в твердую фазу (в результате соосаждения с карбонатами и сульфатами) незначительного количества бора. Начавшись на ранних этапах, осаждение стронция продолжается и на хлоридном как путем изоморфного вхождения в кальцийсодержащие соли (гипс, полигалит, гергейт), так, возможно, и за счет образования незначительных количеств целестина. На этом этапе могут формироваться и собственные минералы бора — бораты. Таким образом, переход в твердую фазу стронция и бора (?) осуществляется на всем протяжении процесса галогенеза.

Поведение стронция и бора в галогенезе сульфатного типа отлично не только от судьбы редких элементов литиевой группы, но и от поведения рубидия, цезия и таллия. Эти два элемента являются единственными среди редких, которые, кроме изоморфного рассеивания в эвапоритах, образуют собственные минералы в процессе солеотложения. Последнее хорошо объясняется более значительным содержанием их в морских и континентальных водах (что является следствием самого высокого коэффициента их водной миграции среди редких элементов и заметного среднего содержания в земной коре) и сравнительно малой растворимостью некоторых их солей. Интересно, что максимум накопления стронция в осадке падает на начальные этапы концентрирования вод, а бора — на конечный. Увлечение в хемогенный осадок рубидия, цезия и таллия определяется, в основном, возможностью изоморфного вхождения их в калийсодержащие минералы (главным образом в карналлит и сильвин) и поэтому осуществляется лишь на поздней стадии седиментации, на этапе образования калийных солей. В отношении рубидия этому благоприятствует и значительная распространенность элемента в литосфере.

В эвтонической конечной рапе сульфатного типа галогенеза (этап садки бишофита) в результате хемогенного осаждения будет практически отсутствовать стронций, рубидий, таллий. Перейдет в осадок и значительная часть цезия и бора, но основное количество последнего элемента останется в жидкой фазе, даже после садки боратов. В том же случае, если солеродный бассейн перешел в стадию «сухого» озера на этапе, близком к началу отложения калийных солей, можно ожидать, что в его остаточных рассолах рубидий, таллий, цезий присутствуют в заметных количествах.

Судьба стронция в хлоридном типе галогенеза, в отличие от сульфатного, будет резко иной. Весьма незначительное содержание в хлоридных рассолах карбонат- и сульфат-иона, осадителей стронция, позволяет накапливаться в них элементу до значительных количеств. Именно высокоминерализованные водоемы хлоридного гидрохимического типа характеризуются максимальным содержанием стронция среди всех соляных озер. В то же время хемогенное осаждение элемента в этих бассейнах не исключено. Хотя количество сульфатного и карбонатного иона в их рассолах невелико, но они все же присутствуют в них и выводятся из жидкой фазы как в виде труднорастворимых кальциевых солей, кальцита, доломита, гипса, так и в виде целестина. Особенно интенсивно отложение этих солей происходит в те периоды, когда в хлоридные озера поступают поверхностные сульфатные воды. Стронций увлекается в твердую фазу в виде собственного минерала и в виде изоморфной примеси в кальцийсодержащих солях. Однако подавляющее количество элемента сохраняется в хлоридных рассолах и накапливается в них по

мере увеличения минерализации, не переходя в осадок даже при максимальной их солености.

При галогенезе хлоридного типа образуются только два калийсодержащих минерала: сильвин и карналлит, что упрощает картину распределения рубидия, цезия и таллия по сравнению с сульфатным типом, оставляя ее в основных чертах сходной. Основное количество бора, присутствующего в рассолах хлоридного типа, как и в сульфатных бассейнах, в ходе испарения накапливается в остаточной рапе, так как его вероятное соосаждение почти исключено ввиду незначительного содержания в хлоридных рассолах карбонатов и сульфатов. Однако вследствие бедности элементом водоемов хлоридного типа, он не образует в этом типе галогенеза собственных минералов и сохраняется в эвтонических рассолах.

Из-за того, что карбонатные озера уже на начальных стадиях осолонения очень бедны стронцием и кальцием, участие первого элемента в карбонатном типе галогенеза весьма ограничено или вообще отсутствует. Стронций входит в виде изоморфной примеси в осаждающийся кальцит и доломит и, возможно, образует стронцианит. Однако все это осадки еще пресных и солоноватоводных бассейнов. В собственно галогенных осадках содовых водоемов стронций практически отсутствует, как отсутствует он и в рассолах этих бассейнов уже к средней стадии их солености. Судьба рубидия, цезия и таллия в водоемах карбонатного гидрохимического типа весьма своеобразна. Калийные соли в отложениях содовых озер, за исключением редких минералов — ганксита и глазерита, — неизвестны, карналлит и сильвин отсутствуют. Это, очевидно, вынуждает основное количество элементов оставаться в жидкой фазе. В карбонатном типе галогенеза бор ведет себя, в основном, так же, как и в сульфатных солеродных бассейнах. Но из-за того, что в чисто содовых соляных озерах отложение солей, в том числе карбонатов и сульфатов, осуществляется лишь на стадии высокой минерализации водоемов, хемогенного соосаждения элемента на первых этапах развития соляных озер не происходит. Он может высаживаться из сильно концентрированных богатых бором рассолов лишь на последнем этапе испарения рапы в виде натриевых боратов и, возможно, соосаждаясь в незначительном размере с карбонатами и сульфатами, причем опять-таки основное количество элемента остается в жидкой фазе. То есть, в водоемах всех гидрохимических типов коэффициент распределения бора между жидкой и твердой фазой должен быть меньше единицы.

Необходимо отметить, что в содовых и сульфатных континентальных озерах районов молодого тектоно-магматизма, которые питаются высокобороносными газово-жидкими продуктами вулканизма, образование собственных минералов элемента, носящее вулканогенно-осадочный характер, может быть приурочено к начальным этапам осолонения водоемов. Таково происхождение, по-видимому, и части проявлений пандермита, говлита, данбурита, стронциевых боратов в карбонатно-сульфатных толщах, производных морских солеродных бассейнов, которые рассматривались в предыдущих разделах. Их образование непосредственно с галогенезом не связано. Они сформировались, по существующим представлениям, в результате наложения на галогенез вулканогенных процессов, то есть имеют вулканогенно-осадочный характер. Анализ распределения бора в современных осолоняющихся бассейнах, с которым мы познакомились ранее, показал, что при обычных источниках их питания (морские и поверхностные континентальные воды) какого-нибудь значительного хемогенного соосаждения элемента, а тем более образования собственных минералов, на карбонатной и сульфатной стадии не происходит. Необходимо дополнительное поступление в бассейны резко обогащенных бором продуктов, чтобы вызвать на этих этапах концен-

трирования вод выпадения элемента в твердую фазу. Эту роль, как следует из анализа источников питания солеродных водоемов, проведенного выше, могут сыграть только газовой-жидкие продукты вулканизма и высокоборносные подземные воды, с ним связанные. Анализ геологических материалов показывает, что именно таким образом было сформировано в неогене в гипсоосажающей лагуне (озере?) месторождение Султан-Чаир (Турция).

Некоторое количество бора, рубидия, цезия, таллия, стронция во всех типах галогенеза несомненно выводится из рассолов солеродных бассейнов не путем хемогенного осаждения, а в результате сорбции их различными взвешями, привносимыми в водоемы. Наши данные о распределении Sr, Rb, Tl, Cs в минералах и породах, сформировавшихся в солеродных бассейнах с различным привносом терригенного шлама, позволяют считать, что этот процесс существенно не влияет на их поведение в галогенезе. Поведение бора менее изучено, требуется накопление фактов. Кроме того, ничтожное количество редких элементов этой группы удаляется из вод солеродных бассейнов, захватываясь растущими кристаллами эвапоритов вместе с материнскими рассолами.

Остаточные рассолы солеосажающих водоемов в природных условиях почти никогда не подвергаются полному испарению. Они переходят в межкристалльные пустоты пластов солей и вместе с ними захороняются. Набор и содержание присутствующих в них редких элементов будет зависеть от того, к какому гидрохимическому типу относится водоем и на каком этапе было прервано концентрирование рассолов и солеродный бассейн приобрел вид «сухого озера». В эвтонической конечной рапе бассейнов сульфатного типа (этап садки бишофита) будет практически отсутствовать стронций, рубидий и таллий. Перейдет в осадок и значительная часть цезия и бора. В то же время содержание в рассолах элементов литиевой группы, которые не участвуют в хемогенной седиментации, будет максимальным. В соответствии с их количеством в поверхностных континентальных и морских водах, питающих солеосажающие бассейны, конечные рассолы водоемов сульфатного типа должны характеризоваться наиболее заметным содержанием лития, селена, германия, редких земель, а из группы элементов, участвующих в процессе галогенеза, — содержанием бора. Если солеродный бассейн перешел в стадию «сухого озера» на этапе, близком к началу отложения калийных солей, то можно ожидать, что в его остаточных рассолах должны присутствовать в заметных количествах рубидий, таллий, стронций, а содержание других редких элементов, наоборот, будет меньшим, чем в эвтонической рапе.

Остаточные рассолы солеродных бассейнов после захоронения включаются, очевидно, в общие гидрогеологические системы, что ведет часто к разбавлению и метаморфизации рассолов. Но, вероятно, что часть лития, бора, погребенных высококонцентрированных хлоридно-магниевых вод районов развития соленосных, особенно калиеносных отложений, поступила в них из эвтонической рапы — конечного продукта процесса галогенеза. В отличие от хлоридно-магниевых рассолов, которые рассматриваются большинством исследователей как седиментационно-диагенетическо-эпигенетические, подземные рассолы, образующиеся за счет растворения эвапоритов, в соответствии со всем вышеизложенным материалом не должны содержать в заметных количествах элементы литиевой группы, включая и сам литий. В них можно встретить лишь рубидий, отчасти стронций и бор, что непосредственно следует из распределения редких элементов в солях.

Таким образом, литий является наиболее удобным индикаторным элементом для отличия рассолов выщелачивания от тех, которые в прошлом представляли собой рапу солеродных бассейнов, а затем в различной степени подверглись процессам метаморфизации. Содержание

лития менее 1 г/т в подземных рассолах с минерализацией более 200 г/л свидетельствует в пользу того, что они являются продуктом растворения солей.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СОЛЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Эвапориты. В этих образованиях присутствуют собственные аутигенные минералы двух редких элементов — стронция и бора. Литий и элементы литиевой группы практически отсутствуют в хемогенных осадках, а рубидий, цезий, таллий находятся лишь в виде изоморфной примеси в калийсодержащих солях. Кроме того, ничтожное количество всех перечисленных выше элементов содержится в материнских рассолах, захваченных эвапоритами при их кристаллизации (газово-жидкие включения). Помимо собственного минерала — целестина, для стронция характерно изоморфное рассеивание в кальцийсодержащих минералах эвапоритов. Вероятность изоморфного вхождения бора в виде BO_3^{3-} в карбонаты и сульфаты весьма мала, форма его нахождения в этих минералах до конца не выяснена, поэтому можно считать, что в чисто хемогенных отложениях он присутствует в твердой фазе только в виде собственных минералов или находится в жидкой фазе.

Стронций, находящийся в эвапоритах в виде изоморфной примеси, не имеет практического значения, так как его содержания в кальцийсодержащих солях сравнительно незначительны. В то же время в доломитовых и сульфатно-доломитовых толщах, подстилающих галогенные формации (цехштейн Западной Европы), известны небольшие по масштабам, ранее разрабатывавшиеся диагенетическо-эпигенетические месторождения целестина. Встречаются скопления целестина и в собственно галогенных отложениях (ангидрито-гипсовых породах, хлоридных солях), имеющие обычно эпигенетический характер, но размеры их совершенно незначительны и не имеют промышленного значения.

Промышленные месторождения боратов, связанные с галогенными отложениями, приурочены только к гипсовым шляпам соляных куполов. Седиментационно-диагенетические и эпигенетические же скопления минералов бора, ассоциирующиеся с калийно-магниевыми солями и горизонтами галопелитов, входящих в состав калийно-магнневых зон, самостоятельного практического значения пока не имеют, хотя они могут разрабатываться. В ГДР и ФРГ бораты извлекаются попутно при переработке калийных солей. Наиболее перспективными для поисков месторождений боратов в соленых толщах являются районы развития калийно-магниевых солей сульфатного типа, относящихся к пермской галогенной формации внутриконтинентальных солеродных морей.

Значительные содержания рубидия связаны в соленых осадках только с карналлитами. Учитывая их сравнительное постоянство в минерале (в среднем 0,01%), можно сделать вывод, что карналлиты любого месторождения представляют собой сырье на этот элемент (при достаточных запасах) в случае их комплексной переработки. В этих условиях в значительной мере уменьшается необходимость изучения закономерностей распределения рубидия в пределах месторождений и на первый план выдвигаются технологические проблемы. Однако необходимо постоянно иметь в виду более высокое содержание элемента в перетолженных карналлитах и в мощных пластах, образованных минералом, имеющим первично-седиментационное происхождение. Следует учитывать и обогащенность нижних частей карналлитовых пластов по сравнению с верхними. Содержание цезия в карналлитах очень незначительно, и он может извлекаться из них только попутно с рубидием.

Количество галлия в наиболее богатом им минерале — сильвине — ничтожно (до 3 г/т), и вряд ли можно рассчитывать на его промышленное извлечение из этого сырья.

Соленосные глины. Полученные нами данные говорят о том, что протекающие в солеродных бассейнах процессы осадконакопления не создают в соленосных глинах концентраций редких элементов, за исключением стронция и бора. Резко повышенное содержание в ряде случаев в этих породах последних двух элементов связано с примесью их собственных минералов, целестина и боратов, имеющих аутигенную природу. Другие редкие элементы не образуют в процессе галогенеза своих минералов, а изоморфная их примесь в солях значительна или отсутствует, поэтому они находятся в соленосных глинах в количествах меньших, чем в «средних» глинах из гумидных формаций, так как различные соли, входящие в состав галопелитов разубоживают глинистые минералы, которые являются основными носителями большинства редких элементов в зоне гипергенеза. Кроме собственных минералов, стронций и бор связаны в галопелитах также с глинистыми минералами (сорбция и вхождение в решетку) и с некоторыми солями, стронций — с кальцийсодержащими (изоморфизм), а бор — с карбонатами и сульфатами. Следует отметить принципиальную возможность образования в соленосных глинах в ходе диагенетических и эпигенетических процессов, не связанных непосредственно с галогенезом, аутигенных минералов и других редких элементов подобно уже упоминавшемуся кальциевому редкоземельному борату из бассейна Парадокс (Юта, США).

К галопелитам галогенных формаций, значительные скопления целестина не приурочены. Однако соленосные глины красноцветных и особенно пестроцветных формаций часто являются вмещителем промышленных месторождений этого минерала. С соленосными глинами нередко связаны проявления борной минерализации. Так, галопелиты из нижнепермской соленосной толщи Казахстана, вмещающей калийно-магниевого соли, содержат иногда большое количество желваков, небольших линзочек и стяжений гидробората, внешне очень похожих на улекситовые стяжения илистых отложений современных боратовых озер Запада США.

Мергели. Особенности распределения редких элементов в соленосных глинах характерны и для мергелей. Вследствие еще более низкого содержания глинистого материала количество редких элементов в этих породах по сравнению с галопелитами уменьшается. Исключение составляет только стронций, так как он постоянно присутствует в карбонате кальция. Кроме того, влияет примесь целестина и кальциевых сульфатов, всегда содержащих изоморфный стронций. Так как мергели бедны глиной, а бораты присутствуют в них далеко не всегда, количество бора в этих породах незначительно.

С мергелями галогенных формаций значительные скопления редких элементов не связаны. В то же время мергели пестроцветных и красноцветных формаций аридных зон совместно с соленосными глинами содержат промышленные месторождения целестина.

Из рассмотренных материалов следует, что в соленосных отложениях в результате осуществления процесса галогенеза и диагенетическо-эпигенетических преобразований создаются концентрации только трех редких элементов: стронция, рубидия и бора. Последние два имеют и могут иметь промышленное значение. Литий и элементы литиевой группы присутствуют практически только в соленосных глинах и мергелях, где они связаны с глинисто-терригенным материалом. Содержание их в этих породах низкое, меньшее, чем в «средних» глинах земной коры, и не имеет практического значения. Кроме того, литий и бор могут находиться в значительных количествах в остаточных рассолах, насыщающих соленосные осадки. Эти рассолы в некоторых случаях имеют большое промышленное значение (оз. Сёрлс; озера долины Клайтон, Невада).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы настоящей работы позволяют отметить следующее. Небольшая величина коэффициента водной миграции лития, его низкое среднее содержание в земной коре, которые контролируют в общем незначительную литиеносность солеродных бассейнов, хорошая растворимость его солей, резкие отличия кристаллохимических свойств иона элемента от соответствующих параметров катионов эвапоритов определяют то, что литий не участвует в хемогенной седиментации осолоняющихся водоемов и накапливается в рассолах. Его судьбу вследствие большинства указанных причин повторяют в основных чертах элементы литиевой группы (Be, Sc, Ga, Ge, Nb, Ta, Zr, In, TR и др.). В то же время высокая миграционная активность стронция и бора, их заметное количество в земной коре объясняют более значительное содержание элементов в конечных бассейнах стока, а плохая растворимость некоторых их солей способствует образованию этими элементами в ходе галогенеза собственных минералов. Вследствие участия в хемогенной седиментации бора и стронция (для последнего и в виде изоморфного вхождения в кальций-содержащие эвапориты), а также рубидия, цезия и таллия (изоморфная примесь в калийно-магниево-солях) на их распределение в соленосных отложениях влияют различные геологические факторы, гидрохимия солеродных бассейнов.

Учитывая накопление лития в конечных рассолах и то, что преобладающая часть бора водоемов всех гидрохимических типов даже после выпадения боратов остается в жидкой фазе, становится понятным появление таких промышленных объектов, как бороносные и литиеносные рассолы оз. Сёрлс и озер долины Клайтон (Запад США), а также находит частичное объяснение обогащение этими элементами подземных рассолов районов развития соленосных (калиеносных) отложений. Наиболее малоподвижные мигранты (элементы литиевой группы, а также рубидий, цезий и таллий) не образуют значительных скоплений в галогенных осадках. Таким образом, на примере соленосных отложений наиболее хорошо проявляется общая для аридной климатической зоны черта: в ее пределах возникают аутигенные концентрации преимущественно тех редких элементов, которые являются наиболее активными водными мигрантами.

- Бабинец А. Е., Радько Н. И.* Микроэлементы в минеральных водах южного склона Советских Карпат.— Геологичний журнал, 1956, том 16, вып. 2.
- Балашов Л. С.* Сурхан-Дарьинский артезианский бассейн.— Труды лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. 25, 1960.
- Бельков Г. И.* О некоторых геохимических особенностях пермских осадков из районов западного склона Урала.— Труды Всес. нефт. науч.-иссл. геол.-разв. ин-та, 1949, вып. 28.
- Белякова Е. Е.* Миграция металлов в подземных и поверхностных водах Верхнекайрактинского района в Центральном Казахстане.— Геохимия, 1958, № 2.
- Белякова Е. Е.* Гидрохимический метод поисков рудных месторождений в аридных областях.— Материалы по региональной и поисковой гидрогеологии ВСЕГЕИ, новая серия, 1961, вып. 46.
- Бергман А. Г., Валышко М. Г., Фейгельсон И. Б.* Соляные озера северо-западного Приаралья, плато Устюрт и низовьев р. Аму-Дарья.— Труды лабор. озераведения АН СССР, 1953, № 2.
- Беус А. А.* Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений.— Изд-во АН СССР, 1960.
- Билонижка П. М.* Некоторые особенности геохимии лития в экзогенных условиях.— Материалы Комисс. по минерал. и геох. № 1, Карпатско-Балканская ассоциация Междунар. геол. конгр. Изд-во Львовского гос. ун-та, 1961.
- Билонижка П. М.* Распределение акцессорного бора в калийных соляных отложениях.— Минерал. сб. Львовск. гос. ун-та, 1965, вып. 3, № 19.
- Богомолов Г. В., Янишина М. С., Плотникова Г. Н., Флерова Л. И.* Подземные воды центральной и западной части Русской платформы. Минск, 1962.
- Блидин В. П.* Диаграммы растворимости тройных систем $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ при 40, 30 и 25°.— Докл. АН СССР, 1953, т. 88, № 3.
- Бойко Т. Ф.* Оз. Сёрле и его литиеносные и вольфрамоносные рассолы.— В сб. «Редкие элементы в осадочных и метаморфических породах». Труды ИМГРЭ, Изд-во АН СССР, вып. 17, 1963.
- Бойко Т. Ф.* Редкие щелочи в зоне гипергенеза.— В сб. «Редкие элементы в осадочных и метаморфических породах». Изд-во «Наука», 1964.
- Бойко Т. Ф.* Редкие элементы в солях и соленосных отложениях.— Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 3. Изд-во АН СССР, 1966.
- Бойко Т. Ф.* Редкие элементы в подземных водах. Там же, 1966.
- Бойко Т. Ф.* Распределение редких элементов в галогенных отложениях. Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 2.
- Бойко Т. Ф.* Распределение редких и некоторых галофильных элементов в водах конечных бассейнов стока.— Литология и полезные ископаемые, 1968, № 6.
- Бойко Т. Ф.* Металлоносность поверхностных вод и рассолов. Изд-во «Наука», 1969.
- Бойко Т. Ф., Буйневич Д. В.* Поведение редких щелочей и стронция в процессе галогенеза.— Литология и полезные ископаемые, 1967, № 2.
- Борисенко Л. Ф.* Скандий. Изд-во АН СССР, 1961.
- Брунс Е. П.* История развития Припятского прогиба в палеозое.— Материалы ВСЕГЕИ, новая серия, вып. 14, 1956.
- Бурков В. В.* Стронций.— Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 1. Изд-во АН СССР, 1964.
- Бурков В. В., Подпорина Е. К.* Стронций.— Труды ИМГРЭ АН СССР, Изд-во АН СССР, 1962, вып. 12.
- Бурков В. В., Подпорина Е. К.* Редкие земли в корях выветривания гранитоидов.— Докл. АН СССР, 1967, т. 177, № 3.
- Бурксер Е. С.* Редкие элементы в соликамских карналлитах.— В сб. «Соликамские карналлиты», ОНТИ СССР, 1935.
- Бурксер Е. С.* Химия воздуха.— В кн. «Основы курортологии», т. 1. Медгиз, 1956.
- Бурксер Е. С., Бурксер В. В.* Аэрохимические исследования на Украине.— Труды Ин-та геол. наук АН УССР, серия геохим., вып. 2, 1951.
- Бурксер Е. С., Фельдман Р. В.*— Калий, 1932, № 4.
- Бурксер Е. С., Бурксер В. В., Капустин Н. П., Короповский В. В.* Опыт исследования некоторых малых составных частей воздуха на побережье Черного и Азовского морей.— Академику В. И.

- Вернадского к 50-летию научн. и педаг. деят., т. 1. Изд-во АН СССР, 1936.
- Бурксер Е. С., Комар Н. В., Рублев С. Г., Устинович Р. Н.* Опыт определения рубидия в воде Черного и Азовского морей и одесских лиманов.—Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, 1932, т. 2.
- Валишко М. Г.* К познанию основных физико-химических закономерностей в развитии соляных озер.—Прикладная химия, 1939, т. 12, № 7.
- Валишко М. Г.* Объемные соотношения жидких и твердых фаз в процессе испарения океанической воды как фактор, определяющий образование месторождений калийных солей.—Докл. АН СССР, 1951, т. 77, № 6.
- Валишко М. Г.* Геохимические закономерности современного соленакопления и образования современных соляных отложений на территории СССР.—Труды Всес. науч.-исслед. ин-та галургии, 1952, вып. 23.
- Валишко М. Г.* Геохимия брома в процессах галогенеза и использование содержания брома в качестве генетического и поискового критерия.—Геохимия, 1956, № 6.
- Валишко М. Г.* Закономерности формирования месторождений солей.—Изд. МГУ, 1962.
- Варов А. А., Ромм И. И.* Распространение стронция и бария в водах нефтяных месторождений Урало-Поволжья.—Докл. АН СССР, 1942, т. 35, № 4.
- Васильев Г. А.* Гидрохимический характер поверхностных рассолов оз. Эльтон.—Труды ВНИИГА, Л., 1956, вып. 32.
- Вахромеева В. А., Воронова М. Л.* Люнебургит из Кара-Богаз-Гола и Узун-Су.—Труды ВНИИГА, Л., 1960, вып. 40.
- Вахромеева В. А., Горкун О. П.* Петрографическое описание пород подсолевой толщи и нижней каменной соли Верхнекамского калийного месторождения.—Труды ВНИИГА, Л., 1960, вып. 40.
- Вахрушев Г. В.* Минеральные воды и грязи Башкирии. Башкиргоиздат, Уфа, 1961.
- Вахрушев В. Г., Рождественский А. П.* О тектонике северной части Прикаспийской депрессии.—Изв. АН СССР, серия геол., 1953, № 4.
- Вельмина Н. А.* Тимптонские источники.—Изв. Высших учебн. завед., геология и разведка, 1960, № 6.
- Виноградов А. П.* Рассеянные химические элементы в подземных водах.—Труды Лабор. гидрогеол. проблем, т. 1. Изд-во АН СССР, 1948.
- Виноградов А. П.* Средние содержания химических элементов в главнейших типах изверженных горных пород земной коры.—Геохимия, 1962, № 7.
- Виноградов А. П.* Введение в геохимию океана. Изд-во «Наука», 1967.
- Виноградов А. П., Боровик-Романова Т. Ф.* К геохимии стронция.—Докл. АН СССР, 1945, т. 46, № 5.
- Виноградов А. П., Ронов А. Б., Ратынский В. М.* Эволюция химического состава карбонатных пород.—Совещ. по осадочн. породам, вып. 1, Изд-во АН СССР, 1952.
- Висягин Н. И.* Литий в соляных озерах Кулундинской степи.—Труды Химико-металлург. ин-та, серия хим., Новосибирск, 1951.
- Воронова М. Л.* Говлит в пермских соленосных породах европейской части СССР.—Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1962, № 55.
- Воскресенская Н. К., Янагыева О. К.* Гетерогенные равновесия в тройной системе $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$.—Изв. АН СССР, серия химич., 1937, № 1.
- Галаховская Т. В.* Распределение бора в процессе испарения морской воды и при метаморфизации морской воды и продуктов ее сгущения.—Труды Ин-та галургии, 1964, т. 45.
- Галицын М. С., Славянова Л. Н.* Рубидий в подземных и поверхностных водах Прикаспийской впадины.—Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 3.
- Глаголева М. А.* Формы миграции элементов в речных водах. Б сб. «К познанию диагенеза осадков». Изд-во АН СССР, 1959.
- Глебович Т. А.* Бор в море.—Труды Биогеохим. лабор., 1946, № 8.
- Глушко В. В.* Очерк геологической истории Предкарпатского краевого прогиба.—Труды ВНИИГА, 1956, вып. 32.
- Головко В. А.* Некоторые данные к петрографической и геохимической характеристике озерско-хованских отложений Подмосковья.—Докл. АН СССР, 1960, т. 130, № 4.
- Гольдберг Э. Д.* Геохимия моря.—В сб. «Геохимия литогенеза». ИЛ, 1963.
- Гольдшмидт В. М.* Сборник статей по геохимии редких элементов.—ГОНТИ НКТП СССР, 1938.
- Гончаров Ю. И.* Особенности геохимии и минералогии нижнепермской галогенной толщи в Донецком бассейне.—Автореферат диссертации. Харьков, 1964.
- Горбов А. Ф.* Условия образования и закономерности размещения боратовых месторождений вулканогенно-осадочного типа.—Труды ВНИИГА, вып. 40, 1960.
- Горкун О. П.* К стратиграфии верхневоротыщенской свиты северо-запада украинской части Предкарпатского прогиба.—Докл. АН СССР, 1953, т. 91, № 1.
- Грим Е.* Минералогия глин. ИЛ., 1956.
- Губин И. Е.* Новые месторождения соли и гипса в восточном Таджикистане.—Изв. Тадж. фил.-ла АН СССР, 1944, № 4.
- Гуляева А.* Распространение бора в водах азербайджанских нефтяных месторождений и его корреляционное значение.—Докл. АН СССР, 1942, т. 35, № 3.
- Гуревич М. Г., Крайцов С. С., Овчинников И. М., Сурков В. Н.* Новые данные по содержанию некоторых микроэлементов в природных газах и водах Северного Кавказа.—Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 46.
- Дегенс Э.* Геохимия осадочных образований. Изд-во «Мир», 1967.
- Дегенхардт Х.* О геохимическом распределении циркония в литосфере.—В сб.

- «Геохимия редких элементов». ИЛ, 1959.
- Демехин А. П.* Минеральные воды бассейна реки Арпа. Ереван, 1958.
- Дзенс-Литовский А. И.* Зона минеральных озер СССР.— Изв. Всес. геогр. об-ва, 1944, т. 76, вып. 4.
- Дзенс-Литовский А. И.* Минеральные озера СССР.— Проблемы физ. геогр., 1951, № 17.
- Дзенс-Литовский А. И.* Геолого-географические закономерности распределения пресных, солоноватых и соляных озер.— Труды Всес. гидрологического съезда, т. 4, Гидрометеиздат, Л., 1959.
- Дзенс-Литовский А. И., Микицинский В. В.* Соляные озера аридной зоны Центр. Азии. В сб. «Озера полуаридной зоны». Изд-во АН СССР, М.—Л., 1963.
- Додонов Я. Я., Ефремова Л. В., Колосова В. С.* О солях щелочноземельных металлов в буровых водах Саратовского газового месторождения.— Докл. АН СССР, 1949, т. 65, № 6.
- Дроماشко С. Г.* К минералогии гипсовых месторождений Приднестровья. Целестин.— Уч. зап. Белорусского ун-та, серия геол., 1958, вып. 43.
- Дружинин И. Г., Кылынов М., Ломтева С. А.* Тройное соединение из сульфатов Li, Na и NH₄.— Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 4.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К.* Система минералогии, т. 2, полутом 1. М., 1953.
- Ершов В. М., Щеглова А. И.* Германий в шахтных водах Кизеловского каменноугольного бассейна.— «Геохимия», 1958, № 4.
- Ефименко Л. С., Азарова Е. И.* Микроэлементы Окуз-Булакского месторождения калийных солей.— Изв. АН Туркмен. ССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук, 1960, № 3.
- Ефремов Н. Н., Веселовский А. А.* Цезий и рубидий в соликамских карналлитах.— Изв. ин-та физ.-хим. анализа, 1931, т. 1, вып. 2.
- Жаймина Р. Е., Балабанова Л. В., Мун А. И.* О химическом составе хлор-кальциевых озер Центрального Казахстана.— Изв. АН Каз. ССР, серия хим., 1961, вып. 2 (20).
- Забродин Н. И., Нечаева А. А., Коробочкина Т. В.* Содержание редких щелочных элементов в соляном сырье Советского Союза и перспективы их промышленного освоения. В сб. «Редкие щелочные элементы». Изд-во СО АН СССР, 1960.
- Зеленов К. К.* Вынос растворенного алюминия термальными водами Курильской гряды и некоторые вопросы образования геосинклинальных месторождений бокситов.— Изв. АН СССР, 1960, серия геол., № 3.
- Зульфугарлы Д. И.* Распределение микроэлементов в каустобиолитах, организмах, осадочных породах и пластовых водах. Баку, 1960.
- Иванов А. А.* Карналлиты Верхнекамского месторождения. В кн. «Соликамские карналлиты», М.—Л., ОНТИ, 1935.
- Иванов А. А.* Солепроявления в Закарпатской области и их геологические условия.— Материалы ВСЕГЕИ полезн. ископ., сб. 4, 1948.
- Иванов А. А.* Калийные соли в Ангаро-Ленском соляном бассейне.— Зап. Всер. мин. об-ва, 1950, т. 79, вып. 4.
- Иванов А. А.* Основы геологии и методика поисков, разведки и оценки месторождений минеральных солей.— Труды ВСЕГЕИ, Госгеолгиздат, 1953.
- Иванов А. А.* Распространение и типы ископаемых месторождений калийных солей.— Геология рудных месторождений, 1959, № 4.
- Иванов А. А., Левицкий Ю. Ф.* Геология галогенных отложений СССР.— Госгеолтехиздат, 1960.
- Иванов А. А., Левицкий Ю. Ф., Баязитов С. Х., Банченко М. С.* Геология и условия формирования Старобинского месторождения калийных солей в Белоруссии.— Труды ВСЕГЕИ, т. 68, новая серия, 1961.
- Иванов А. М.* Новые данные об изоморфизме аниона борной кислоты в сульфатах и карбонатах пермских пород Куйбышевской области.— В сб. научн. трудов Куйбышевского индустр. ин-та, вып. 7, 1957.
- Иванов В. В.* Основные закономерности формирования и распространения термальных вод Камчатки.— Труды Лабр. вулканологии, вып. 3. Молодой вулканизм СССР. Изд-во АН СССР, 1958.
- Иванов В. В.* Основные закономерности распространения и формирования термальных вод Дальнего Востока. В сб. «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР», 1960.
- Иванов В. В., Волгин В. Ю., Краснов А. А., Лизунов Н. В.* Таллий. Изд-во АН СССР, 1960.
- Ильинский В. П.* Получение хлористого натрия в процессе испарения морской воды. Получение хлористых и сернокислых солей магния и калия и рассолов для производства брома. В сб. работ Гос. ин-та прикл. химии, 1948, вып. 40.
- Ишниязов Д.* Данбурит в гипсовой толще верхней юры.— Докл. АН Уз. ССР, 1960, т. 23, № 10.
- Ишниязов Д., Парпиев Н. А.* К условиям образования акцессорных минералов бора в хемогенной толще верхней юры Узбекистана.— Узбек. геол. журнал, 1963, № 5.
- Калабин А. И.* Минеральные источники Северо-Востока СССР.— Магадан, 1959.
- Капченко А. Н.* О природе хлоридных глубинных рассолов.— Сов. геология, 1962.
- Карасик М. А., Бобров В. П., Гончаров Ю. И., Ванина М. В.* К геохимии бора в галогенных толщах.— Литология и полезные ископаемые, 1964, № 6.
- Катченков С. М.* Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Гостоптехиздат, Л., 1959.
- Кейт М., Дегенс Э.* Геохимические индикаторы морских и пресноводных осадков. В сб. «Геохимические исследования». ИЛ, 1961.

- Коган Б. И. Литий. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Госгеолтехиздат, 1959, вып. 41.
- Коновалов Г. С. Перенос микроэлементов важнейшими реками СССР.— Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 4.
- Коновалов Г. С., Огурцов О. С. О содержании бора в прудах.— Гидрохимические материалы, т. 28, 1958.
- Корневский С. М. Геологическая обстановка седиментационного этапа образования соленосных формаций.— В кн. «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 3 и 4. Львов, 1956.
- Корневский С. М. Некоторые вопросы геологии и генезиса калийных залежей Предкарпатья.— Геол. сб. Львов. геол. об-ва, 1957, № 4.
- Корневский С. М. Геологические условия формирования залежей сульфата натрия в Предкарпатья.— Труды ВНИИГа, 1959, вып. 35.
- Корренс К. В. Геохимия галогенов. В сб. «Физика и химия Земли». ИЛ, 1958.
- Коробов С. С. О происхождении борной минерализации соляных толщ.— Минеральное сырье. Госгеолтехиздат, 1963, вып. 8.
- Коробов С. С., Малинко С. В., Седлецкий В. И. Новые данные о борной минерализации в ангидритовой толще Средн. Азии.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1965, т. 94, вып. 6.
- Крайнов С. Р., Королькова М. X. Распространение лития в подземных водах.— Бюлл. науч.-техн. информ. МГ и ОН СССР. Госгеолтехиздат, 1960, № 4 (28).
- Краупскопф К. Б. Осадочные месторождения редких металлов. В сб. «Проблемы рудных месторождений». ИЛ, 1959.
- Крестовников В. Н., Терентьева К. Ф. Материалы к изучению литологии девонских отложений Подмосковного бассейна.— Бюлл. Моск. об-ва исп. прир., отд. геол. 1933, т. 11, 1.
- Кропачев А. М. Малые элементы в ангидритах и эпигенетических гипсах Пермского Предуралья.— Зап. Всес. минер. об-ва, 1960, ч. 80, вып. 5.
- Кропачев А. М., Кропачева Т. С. К изоморфизму Rb в сильвине и карналлите из Верхнекамского месторождения.— Вестник ЛГУ, серия геол.-геогр., 1967, т. 6, вып. 1.
- Кулигина В. М., Другов Г. М., Яржемский Я. Я. Данбурит и стронциохильгардит в нижнекембрийских соленосных отложениях Вост. Сибири.— Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 3.
- Курнаков Н. С., Кузнецов В. Г., Дзенс-Литовский А. И., Равич М. И. Соляные озера Крыма.— Изд-во АН СССР, 1936.
- Ладвина И. Н., Аношин Г. Н. Некоторые закономерности распределения рубидия, таллия и брома в процессе формирования месторождений калийных солей.— Геология и геофизика, 1962, № 3.
- Лазаренко Е. К., Сливко М. М. Целестин Приднестровья.— Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, 1958, № 2.
- Лепешков И. Н. О бороносности соляных отложений Прикаспийской низменности и соляных озер Западного Казахстана.— Докл. АН СССР, 1939, № 1.
- Лепешков И. Н. Калийные соли Волга-Эмбы и Прикарпатья. Изд-во АН СССР, М.— Л., 1946.
- Лепешков И. Н. Физико-химические исследования природных солей Цайдама (КНР).— Неорганическая химия, 1959, № 4, вып. 10.
- Лепешков И. Н., Ромашова Н. И. Исследования растворимости в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° .— Неорганическая химия, 1959, т. IV, вып. 12.
- Лепешков И. Н., Ромашова Н. И. Исследования растворимости в системе $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 75° .— Неорганическая химия, 1960, т. V, вып. 11.
- Лепешков И. Н., Ромашова Н. И. Исследования растворимости в системе $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 и 75° .— Неорганическая химия, 1961, т. VI, вып. 8.
- Лепешков И. Н., Бодалева Н. В., Котова Л. Т. Исследования растворимости в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° .— Неорганическая химия, 1958, т. III, вып. 12.
- Лепешков И. Н., Бодалева Н. В., Котова Л. Т. Полимера растворимости в четверной системе $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ от 15° до 100° .— Неорганическая химия, 1962, вып. 7, т. VII.
- Либман Э. П. Литий.— Требования пром. к качеству минер. сырья, вып. 41. Госгеолтехиздат, 1947.
- Линдгрэн В. Минеральные месторождения, вып. 2, ОНТИ СССР, 1934.
- Линдтроп М. Т., Толмачев Ю. М. Спектральный анализ минеральных вод.— Докл. АН СССР, 1936, т. 111, № 7.
- Лисицына Н. А. К методике геохимического изучения кор выветривания.— Литология и полезные ископаемые, 1966, № 1.
- Лобанова В. В. Петрографическая характеристика соляной толщи поднятия Западной Азгир.— Труды ВНИИГа, 1960, вып. 40.
- Ломашев И. П., Лосев Б. И. Германий в ископаемых углях.— Изд-во АН СССР, 1962.
- Маликова И. Н. Закономерности распределения рубидия, таллия и брома в отложениях калийных солей. СО АН СССР, Новосибирск, 1967.
- Макаров С. З., Перельман Ф. М., Легкова Т. К. Изотерма растворимости и твердые фазы системы $\text{KCl} - \text{RbCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C .— Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 2, 1941.
- Милтон Ч., Югстер Х. П. Минеральные ассоциации формации Грин-Ривер.— В сб. «Геохимические исследования». ИЛ, 1961.
- Миропольский Л. М. Связь кристаллической формы целестина с отдельными горизондами Казанского яруса в районе деревень Печничи и Мorkваши.— Зап. Росс. минер. об-ва, 1925, ч. 54, вып. 1.
- Михайлова Е. В. Гидрогеология Кулундинской степи и условия водоснабжения

- сельского хозяйства.— Материалы по геол. Зап. Сибири, 1958, вып. 62.
- Мицкевич Б. Ф.** Результаты изучения подвижности редких элементов в природных водах.— Труды 1 Украинск. гидрогеол. совещания, т. 1, вопросы гидрогеологии. Киев, 1961.
- Морачевский Ю. В.** Акцессорные элементы и нерастворимые остатки соликамского карналлита.— В сб. «Соликамские карналлиты», ОНТИ СССР, 1935.
- Морачевский Ю. В.** Очерки геохимии Верхнекамских соляных отложений.— Труды ВИГ, вып. 17, НКХП — ГГХ, Л., 1939.
- Морачевский Ю. В.** Условия отложения осадков в Соликамском бассейне.— Бюлл. Инст. геолургии, 1940, № 6—7.
- Морачевский Д. Е., Нечаева А. А.** Особенности миграции рения из молибденитов.— Геохимия, 1960, № 6.
- Мошкина И. А., Гордеева Г. И.** К вопросу геохимии бора и лития в соляных озерах Кулундинской степи.— Изв. СО АН СССР (3), серия хим. наук, 1964, вып. 1.
- Муликовская Е. П., Толстихина О. П.** О содержании германия в воде некоторых источников Камчатки.— Геохимия, 1958, № 4.
- Мун А. И., Тонконогая Л. А.** Литий в озерах Центрального Казахстана.— Геохимия, 1962, № 7.
- Мун А. И., Жаймина Р. Е., Бектуров А. Б.** Содержание калия, брома и бора в телизах Казахстана.— Изв. АН Каз. ССР, серия хим., 1959, вып. 15.
- Натаров В. Д., Натаров В. В.** Шахтные воды Криворожского бассейна и возможности их использования в бальнеологических целях.— Геологичн. ж., 1960, № 20, вып. 4.
- Николаев В. И., Сегель Н. М.** Сезонные изменения в концентрации калия, брома, бора в соляных озерах дельты Волги.— Гидрохимические материалы, 1947, т. 13.
- Озол А. А.** Особенности геохимии гипергенного бора и вопросы формирования его месторождений галогенно-осадочного типа.— Литология и полезные ископаемые, 1967, № 5.
- Озолин Б. В., Лерман Б. И.** Закономерности изменения свойств пластовых вод продуктивных горизонтов девона в пределах платформенной области Башкирии.— Труды Уфимского неф-го ин-та, 1959, вып. 4.
- Орлова Е. В.** Геологические предпосылки для поисков боратов вулканогенно-осадочного происхождения.— Изв. высш. школы. Геология и разведка, 1962, № 5.
- Остроушко Ю. И., Алексеева В. В.** Термальные воды как потенциальный источник лития.— Атомная энергия, 1961, т. 10, вып. 4.
- Остроушко Ю. И., Иванов В. В., Сидоров А. А., Петров Д. Д.** Литий, его химия и технология. Атомиздат, 1960.
- Перельман А. И.** Очерки геохимии ландшафта. Географизд, 1955.
- Перельман А. И.** Геохимия ландшафта. Географизд, 1961.
- Перельман Ф. М.** Рубидий и цезий. Изд-во АН СССР, 1960.
- Петрова Е. М.** Изучение геохимии Старобинского калийного месторождения. В сб. «Перспективы калиеносности соляных отложений Сибири». Изд-во «Наука», Новосибирск, 1965.
- Петросов И. Х.** Генезис глинистых минералов в олигоцен-миоценовых осадочных толщах Приереванского района Армянской ССР.— Изв. АН Арм. ССР, серия геол.-геогр. наук, 1963, т. 16, № 4/5.
- Пиннекер Е. В., Ломоносов И. С.** Концентрированные рассолы Сибирской платформы и их аналоги в Азии, Европе, Африке и Америке.— Изв. АН СССР, серия геол., 1964, № 10.
- Питковская Ц. Н.** Об аутигенном турмалине в брекчиях соляных поднятий в Ромнах и Исачках.— Изв. АН СССР, серия геол., 1940, № 6, 74.
- Полуэктов Н. С.** Методы анализа по фотометрии пламени. Госхимиздат, 1959.
- Поляков В. Д.** Илы залива Кара-Богаз-Гол. В кн. «Проблемы комплексного использования минеральных богатств Кара-Богаз-Гола». Изд-во АН Туркм. ССР, Ашхабад, 1959.
- Понизовский А. М., Мелешко Е. П.** К вопросу о геохимии бора в соляных водах Крыма.— Геохимия, 1957, № 7.
- Попов В. С.** Об аутигенном турмалине в галогенных отложениях.— Литология и полезные ископаемые, 1964, № 3.
- Посохов Е. В.** Термальные источники Восточного Казахстана. Изд-во АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1947.
- Посохов Е. В.** Соляные озера Казахстана. Изд-во АН СССР, 1955.
- Плавшудин В. Г.** О кристаллах целестина из современных отложений Присивашских озер (Крым).— Зап. Всес. минер. об-ва, 1964, ч. 93, вып. 2.
- Распопов М. П.** Природные рассолы Прикаспийской впадины.— Материалы по регион. и поисковой гидрогеол. ВСЕГЕИ, новая серия, 1961, т. 61.
- Ратнер А. П., Макаров Л. Л.** Термодинамическое изучение сокристаллизации в системе $KCl - RbCl - H_2O$.— Неорганическая химия, 1958, т. 3, № 1.
- Ронов А. Б., Мигдисов А. А.** Основные черты геохимии элементов — гидролизатов в процессе выветривания и осадконакопления.— Геохимия, 1965, № 2.
- Ронов А. Б., Балашов Ю. А., Мигдисов А. А.** Геохимия редкоземельных элементов в осадочном цикле.— Геохимия, 1967, № 1.
- Севастьянов Ю. А.** Целестиновая и стронцианитовая минерализация в карбонатных отложениях озерской толщ на южном крыле Подмосковного бассейна.— Сов. геология, 1968, № 2.
- Семенов Е. И.** Минералогия редких земель. Изд-во «Наука», 1963.
- Синдеева Н. Д.** Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. Изд-во АН СССР, 1959.
- Слепнев Ю. С., Солодов Н. А., Бойко Т. Ф.** Литий.— Геохимия, минералогия и

- генетические типы месторождений редких элементов, т. 1. Изд-во «Наука», 1964.
- Сливко Е. П., Петриченко О. И.* Аксессуарные литий, рубидий и цезий в соленосных отложениях Украины. Киев, 1967.
- Страхов Н. М.* О периодичности и необратимой эволюции осадкообразования в истории Земли.— Изв. АН СССР, серия геол., 1949, № 6.
- Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза, т. 1. Изд-во АН СССР, 1960.
- Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза, т. 2. Изд-во АН СССР, 1962.
- Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза, т. 3. Изд-во АН СССР, 1962.
- Страхов Н. М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. Госгеолтехиздат, 1963.
- Страхов Н. М., Борнеман-Старинкевич И. Д.* О стронции, боре и броме в породах нижнепермской галогенной толщи Башкирского Приуралья. В сб. «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии». Изд-во АН СССР, 1946.
- Сувейдис П. И.* Верхнепермские отложения Польско-литовской синеклизы. Автореферат диссерт. Вильнюс, 1962.
- Супрычев В. А., Понизовский А. М., Кальян Г. А.* Распределение и накопление стронция в четвертичных отложениях и соляных водоемах Степного Крыма.— Докл. АН СССР, 1967, т. 172, № 3.
- Сухарев Г. М.* Воды мезозойских отложений Кавказа.— Труды Грозненского нефт. ин-та, 1960, т. 1, сб. 25.
- Тагеева Н. В.* Фтор и бор в природных водах и их связь с нефтяными месторождениями.— Докл. АН СССР, 1942, т. 34, № 4—5.
- Тагеева Н. В.* Минеральные воды Джермук (Исти-Су) в Армении.— Труды Лаб. геол. гидрогеол. проблем, 1948, № 1.
- Тагеева Н. В., Цейтлин С. Г., Морозов А. И.* О содержании бора в природных водах.— Докл. АН СССР, 1934, т. 3, № 5.
- Томашюнас Л.* Литолого-геохимическая характеристика и особенности верхнепермских галогенных отложений Южной Прибалтики. Автореферат диссертации. Вильнюс, 1965.
- Турдукулов А. Т.* Состав и генезис глинистых минералов третичных моласс Чуйской впадины.— Материалы по литологии, геохимии и оруденению осадочных толщ Тянь-Шаня. АН Кирг. ССР, Фрунзе, 1963.
- Турекьян К. К., Калп Дж.* Геохимия стронция. В сб. «Геохимия редких элементов». ИЛ, 1959.
- Уайт Д. Е., Уоринг Г. А.* Вулканические эманации. В сб. «Геохимия современных поствулканических процессов». Изд-во «Мир», 1965.
- Уразов Г. Г., Лифатова З. И.* Изучение совместной растворимости в воде карбонатов лития с карбонатами натрия и калия.— Прикладная химия, 1944, т. XVIII, № 1—2.
- Ферман А. Е.* Избранные труды, т. 3. Изд-во АН СССР, 1955.
- Фивег М. П.* О годовом цикле седиментации каменной соли Верхнекамского месторождения.— Докл. АН СССР, 1948, т. 61, № 6.
- Фивег М. П.* О геологических особенностях формирования соляных толщ.— Труды ВНИИГа, 1952, вып. 23.
- Фивег М. П.* О длительности накопления соляных толщ.— Труды ВНИИГа, 1954, вып. 29.
- Фивег М. П.* Типы солеродных бассейнов.— Труды Всес. науч.-иссл. ин-та галургии, 1956, вып. 32.
- Фивег М. П.* Закономерности формирования и размещения калийных месторождений соленосных формаций. В кн. «Закономерности размещения полезных ископаемых», т. 1. Изд-во АН СССР, 1958.
- Фомичев М. М.* Чокракские сероводородные источники.— Труды лабор. гидрогеол. проблем, т. 1. Изд-во АН СССР, 1948.
- Хайде Ф.* О региональном и вертикальном распределении минералов бора в соляных месторождениях цехштейна циклов Стасфурт, Лейне, Аллер в Средней и Северо-Восточной Германии. В сб. «Проблемы геохимии», 1965.
- Хардер Г.* Геохимия бора. Изд-во «Недра», 1965.
- Хорстман Э. Л.* Распределение лития, рубидия и цезия в изверженных и осадочных породах. В сб. «Геохимия редких элементов». ИЛ, 1959.
- Цейтлин С. Г.* Содержание бора в нефтяных водах.— Докл. АН СССР, 1936, т. 1, № 3.
- Черепанов В. А.* Данбуритовые диагенетические конкреции в девонской надсолевой толще на севере Сибири.— Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 4.
- Шоу Д. М.* Геохимия таллия. Геохимия индия. В сб. «Геохимия редких элементов». ИЛ, 1959.
- Шнайхер А. О.* Термические и гидрохимические характеристики оз. Ванда. В сб. «Проблемы Арктики и Антарктики», 1967, вып. 25.
- Шевчук В. Г.* Изучение равновесия в системах $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 35° .— Неорганическая химия, 1961, т. 6.
- Шевчук В. Г.* Растворимость в системе $\text{LiSO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 35° .— Неорганическая химия, 1962, т. VII, вып. 10.
- Щербина В. В.* Особенности геохимии скандия и типы его месторождений. Геология месторождений редких элементов. ГНТИ, 1960, вып. 8.
- Эль-Вардани С. А.* Геохимия германия.— Сб. статей «Геохимия редких элементов». ИЛ, 1959.
- Юань Цзянь-ци.* Типы соляных озер в бассейне Цайдам. Acta. Geologia Sinica, 1959, vol. 39, № 3.
- Яржемская Е. А.* Вещественный состав галопелитов.— Труды Всес. науч.-исслед. ин-та галургии, 1954, вып. 29.
- Яржемский Я. Я.* Целестин в кембрийских отложениях Приангарья.— Докл. АН СССР, 1948, т. 60, № 2.

- Яржемский Я. Я.* К вопросу о полигалите в месторождениях калийных солей.— Докл. АН СССР, 1949, т. 66, № 6.
- Яржемский Я. Я.* К вопросу генезиса полигалита в калийных месторождениях.— Труды Всес. научн.-исслед. ин-та галургии, 1954, вып. 29.
- Яржемский Я. Я.* Петрография и генезис боратов Индера. Автореф. докторской дисс. Л., 1959.
- Яржемский Я. Я.* К вопросу о возможности отложения боратов из эвтонической рапы в солеродных бассейнах морского типа.— Сов. геология, 1968, № 2.
- Ames L. L., Jr. Sand L. B., Goldich S. S.* A contribution to the Hector California bentonite deposit.— Economic Geology, 1958, vol. 53, N 1.
- Bentor I. K.* Some geochemical aspects of the Dead Sea and question of its age.— Geoch. et Cosmoch. Acta, 1961, vol. 25, N 4.
- Berg G.* Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe.— Akad. Verlagsgesell. Leipzig, 1929.
- Biltz W., Marcus E.* Zeitschrift für anorganische Chemie, 1910, N 68.
- Biltz W., Marcus E.* Über die Verbreitung von borsäuren Salzen in den Kalisalzagerstätten.— Zeitschr. anorg. u. allg. Chemie, 1911, vol. 72.
- Biltz W., Marcus E.* Zeitschrift für anorganische Chemie, 1912, N 77.
- Bolter E., Turekian K. K., Schutz D. F.* The distribution of Rb, Cs, Ba in the oceans.— Geoch. et Cosmoch. Acta, 1964, vol. 28, N 9.
- Braitsch O.* Über der Mineralbestand der wasserunlöslichen Rückstände von Salzen der Stassfurtserien im südlichen Leine-tal.— Freiberger Forschungshefte, Reihe A., 1959, N 123.
- Braitsch O.* 1 — Tc — Strontiohilgardit $(Ca, Sr)_2(B_5O_8(OH)_2Cl)$ und seine Stellung in der Hilgarditgruppe $x_2(B_5O_8(OH)_2Cl)$.— Beitr. Miner., Petr., 1959, N 6.
- Braitsch O.* Über p-Veatchit, eine neue Veatchit-Varietät aus dem Zechsteinsalz.— Beitr. Miner. Petr., 1959, N 6.
- Braitsch O.* Über Strontioginorit, eine neue Ginorit-Varietät aus dem Zechsteinsalz.— Beitr. Miner. Petr., 1959, N 6.
- Braitsch O.* Mineralparagenese und Petrologie der Stabfurtsalze in Reyershausen.— Kali und Steinsalz, 1960, B. 1, H. 1—14.
- Braitsch O.* Entstehung und Stoffbeltaud der Salzlagerstätten.— Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen. 1962, Bd. 3.
- Burton J. D., Culkin F., Riley J. P.* The abundance of gallium and germanium in terrestrial materials.— Geoch. et Cosmoch. Acta, 1959, vol. 16, N 1/3.
- Butler J. R.* The geochemistry and mineralogy of rock weathering, the Lizard area Cornwall.— Geoch. et Cosmochim. Acta, 1953, vol. 4.
- Butler J. R.* The geochemistry and mineralogy of rock weathering, the Nordmark Area. Oslo.— Geoch. et Cosmochim. Acta, 1954, vol. 6.
- Case L. C.* Exceptional Silurian Brine near Bay City, Michigan.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologist, 1945, vol. 23, N 5.
- Chemical Engineering. Nevada brine supports a big new lithium plant. 1966, vol. 73, N 17.
- Clarke P. W.* The data of geochemistry.— U. S. Geol. Survey Bull., 1924, N 770.
- D'Ans I., Busch F.* Über die Fraktionierung inkongruent löslicher isomorpher Doppelsalze. Die quaternären Systeme $KCl-RbCl$ ($CsCl$) — $MgCl_2-H_2O$ bei 25° .— Z. anorg. allgem. Chem., 1937, vol. 232.
- Dellwig L. F.* Origin of the Salina Salt of Michigan.— Journ. Sedim. Petrol., 1955, vol. 25, N 2.
- Droste J.* Clay minerals in sediments of Owens, China, Searles, Panamint, Bristol, Cadiz, and Danly lake basins, California.— Bull. Geol. Soc. of America, 1961, vol. 72, N 11.
- Durum W. H., Haffty I.* Occurrence of Miner Elements in Water.— Geol. Surv. Circular 445. Washington, 1961.
- Durum W. H., Haffty I.* Implications of the miner element content of some major streams of the World.— Geoch. Cosmoch. Acta, 1963, vol. 27, N 1.
- Erdmann E.* Vorkommen von Rubidium und Caesium in Carnallit.— J. prakt. Chem., 1862, vol. 86.
- Evans G., Shearman D. J.* Recent celection from the sediment of the Tructal Coast of the Persian Gulf.— Nature, 1964, vol. 202, N 4930.
- Feivre R.* Etude, par diffraction des rayons «x» et analyse dilatometrique, des carbonates mixtes de calcium et de strontium et de leurs transformations.— C. r. Acad. sci. Paris, 1944, t. 219, N 2.
- Feit W., Kubierschky K.* Die Gewinnung von Rubidium und Caesiumverbindungen aus Carnallit.— Chemiker-Ztg., 1892, vol. 16.
- Flint R. T., Gale W. A.* Stratigraphy and radiocarbon dates at Searles Lake, California.— Amer. J. Sci., 1958, vol. 256, N 10.
- Foshag W. F.* Saline lakes of the Mohave desert region.— Econ. Geol., 1926, vol. 21, N 1.
- Gale H. S.* Salines in the Owens. Sealres, and Panamit Basins southereastern California.— Geol. Surv. Bull., 580 — L, 1914.
- Gale W. A.* Chemistry of the Trona process.— Industr. and Eng. Chem., 1938, vol. 30, N 8.
- Gmelin L.* Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.— Thallium, 1, 1939.
- Goodman N. R.* Gypsum and anhydrite in Nova Scotia.— Nova Scotia Dept. Mines, Mem. 1, 75, p. 1952.
- Gottesmann W.* Petrogenese und Fazies des Werraanhydrits aus einigen Bohrungen in Südrandenburg.— Geologie, 1964, B. 13, H. 10.
- Green I.* Geochemical table of the element for 1959.— Bull. of the Geol., Soc. of America, 1959, vol. 70, N 9.

- Hahl D. C., Mitchell C. C. Dissolved-mineral inflow to Great Salt Lake and chemical characteristics of the Salt Lake Brine. Water-resources Bull. Utah Geol. and Mineralog. Survey and Un. St. Geol. Surv., 1963—1964, N 3, pt. 1—11.
- Ham W. E., Mankin C. J., Schleicher J. A. Borate minerale in permian Cypsum of West-Central Oklahoma.—Oklahoma Geol. Survey Bull, 1961, N 92.
- Hamilton H. V. Notes on the occurrence of celestite in Pennsylvania.—Rocks. a. Minerals, 1950, vol. 25, N 7—8.
- Hammerbacher R. Lieb. Annor. d. Chemie, 1875, Bd. 176.
- Harris R. C., Adams I. A. S. Geochemical and mineralogical studies on the weathering of granitic rocks.—Amer. Journ. Sci. 1966, vol. 264.
- Hartwig W. Salzmagnesit von Unterbeizbach.—Chemie der Erde, 1955, vol. 17, N 4.
- Heide F., Thiele A. Zur Geochemie des Bors.—Chemie d. Erde, 1958, B. 29, H 4.
- Heide F., Bader E. Boracit und Lüneburgit im Werra-Kaligebit.—Chemie der Erde, 1963, B. 23, H. 3.
- Herrmann A. G. Die Bedeutung der Spurenelementanalyse für Salzlagerstätten kundliche Untersuchungen.—Freiberger Forschungshefte A. 123, 1958.
- Herrmann A. G. Zur Geochemie des Strontiums in den salinaren Zechsteinablagerungen der Stabfurt.—Serie des Südharzbezirkes. Chemie der Erde, 1961., Bd. 21, H. 2.
- Herrmann A. G. Über das Vorkommen einiger Spurenelemente in Salzlösungen aus dem deutschen Zechstein.—Z. Kali u. Steinsalz. 1961₂, B. 3, H. 7.
- Herrmann A. G., Hoffmann R. Zur Genese einiger Borate in den Salzablagerungen der Stabfurt-Serie des Südharzbezirkes einschließlich der Grube Königshall-Hindenburg.—Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, H. 2/3, 1961.
- Heyne G. Über die Eisenchlorürdoppelsalze des Rubidiums und Cäsiums und Untersuchungen über Vorkommen und Verteilung des Rubidiums in deutschen Salzlagerstätten.—Göttingen Univ. Inaug. Dissert., 1912.
- Hirst D. M. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria 11. Location and distribution of trace elements. Geochim. et cosmochim. acta, 1962, vol. 26.
- Hyden B., Danilchik W. Uranium in some rocks of Pensilvanian Age in Oklahome, Kansas and Missouri.—Geol. Surv. Bull., 1147—B. 1962.
- Iander G., Busch F. Über die Gewinnung von Rubidium und Cäsiumpräparaten aus dem Carnallit. 111. Zeit f. anorg. u. allgem. Chemie, 1930, B. 194, H. 1.
- Iung W., Knitzschke G. Kombiniert-feinstratigraphische-geochemische Untersuchungen der Anhydrite des Zechsteins in S. E. Harzvorland.—Geologie, 1960, Bd. 9, H. 1.
- Kraus E. H. Occurrence of celestite near Syracuse, New York and its relation to the vermicular limestones of the Saline epoch.—Amer. J. Sci., 1904, vol. 18, ser. 4, N 103.
- Kühn R. Rubidium als geochemisches Leitelement bei der Lagerstättenkundlichen Charakterisierung von Carnalliten und natürlichen Salzlösungen.—Neues Jahrbuch für Mineralogie, 1963, H. 5.
- Kühn R., Baar A. Ein ungewöhnliches Vorkommen von Danburit.—Kali u. Steinsalz, 1955, H. 10.
- Langbein R. Geochemische Untersuchungen on Salzionen des Zechsteins im Südharz-Kalirevier.—Chemie der Erde, 1963, B. 23, H. 1.
- Livingstone D. A. Chemical Composition of Rivers and Lakes. Data of Geochemistry. 6-th Edition. Geol. curv. Prof. paper 440-C, 1963.
- Lotze F. Steinsalz und Kalisalze Geologie. Berlin, 1957.
- Miller A. H., Densmore C. D., Degens E. T., Hathway I. C., Manheim F. T., McFarlin, Pocklington R., Jokels A. Hot brines and recent iron deposits in deppes of the Red Sea.—Geoch. et Cosmoch. Acta, 1966, vol. 30, N 3.
- Mining World (Searles Lake Geology), 1964, vol. 8, N 5.
- Müller G. Zur Geochemie des Strontiums in ozeanen Evaporiten unter besonderer Berücksichtigung der sedimentären, Coelestinlagerstätte von Hemmelthe-West (Süd-Oldenburg).—Geologie, Beiheft., 1962, N 35.
- Noddack W., Noddack I. Geochemie des Rенийms.—Zeit f. Phys. Chemie, 1931, vol. 154, N 207.
- Noll W. Geochemie des Strontiums.—Chemie der Erde, 1934, B. 8.
- Oxburgh U. M., Segnit R. E., Holland H. D. Coprecipitation of strontium with calcium carbonate from aqueous solutions.—Bull. Geol. Soc. America, 1959, vol. 70, N 12.
- Phoenix D. A. Occurrence and chemical character of ground water in the Morrison formation. Geochemistry and Mineralogy of the Colorado Plateau Uranium Ores.—Geol. Surv. Prof. Paper, 320, 1959.
- Rösler H. I., Lange H. Geochemische Tabellen. Leipzig, 1965.
- Raup O. B., Dude A. L., Grove H. Z. Rare-earth mineral occurrence in marine evaporites, Paradax Basin, Utah.—U. S. Geol. Surv. Prof. paper, 575—C, 1967.
- Robinson W. O., Bastron H., Murata K. I. Biogeochemistry of the rare-earth elements with particular reference to hickory trees.—Geoch. Cosmoch. Acta, 1958, vol. 14, N 1/2.
- Schaller W. T., Henderson E. P. Mineralogy of drill cores from the potash field of New-Mexico and Texas.—U. S., Geol. Survey Bull., 833, 1932.
- Shirey W. B. Metallic constituents of crude petroleum.—Ind. Eng. Chem., 1931, vol. 23, N 10.
- Schramm I. Ann. Chem. u. Pharm., 119, L., 1883.
- Schreck A. E., Arundale I. C. Strontium.—A material survey Inform., Circ. Bur. Mines U. S., 1959, N 7933.

- Schutz D. F., Turekian K. K.* The investigation of the geographical and vertical distribution of several trace elements in sea water using neutron activation analyses.—*Geoch. et Cosmoch. Acta*, 1965, vol. 29, N 4.
- Siegel F. R.* The effect of strontium on the aragonite-calcite ratios of Pleistocene corals.—*J. Sediment. Petrol.*, 1960, v. 30, N 2.
- Scougstad M. W., Horr C. A.* Occurrence of strontium in natural water.—*U. S. Geol. Surv. Profess. Paper*, 1963, 440 Y.
- Skinner H. Cw.* Formation of Modern Dolomitic Sediments in South Australian lagoons.—*Bull. Geol. Soc. Am.*, 1960, vol. 71, N 12.
- Stewart F. H.* Marine evaporites.—*Geol. Surv. Profess. Paper*, 1963, 440 Y.
- Theilig F., Pensold I.* Über das Vorkommen von Cölestin im Hauptdolomit des norddeutschen Zechsteins.—*Chemie der Erde*, 1964, B. 23, H. 3.
- Thomson S. I., Wardle G.* Coloured natural rocksalts: a study of their helium contents, colours and impurities.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1954, vol. 5.
- Turekian K. K., Wedepohl K. H.* Distribution of the Elements in some Major Unites of the Earths Crust.—*U. S. Geol. Soc. Bull.*, 1961, vol. 72, N 2.
- Wardlaw N. C.* Carnallite-Silvite Relationships in the Middle Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchewan. *Geol. Soc. of Amer. bull.*, 1968, vol. 79, N 10.
- White D. E. I.* Thermal waters of volcanic origin. II.—Magmatic, connate, and metamorphic waters.—*Bull. Geol. Soc. America*, 1957, vol. 68, N 12.
- White D. E., Hem I. D., Waring I. A.* Chemical composition of subsurface waters.—*U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 440—F, 1963.
- Whitehead H. C., Feth J. H.* Recent chemical analyses of waters from several closed-basin lakes and their tributaries in the Western United States.—*Bull. of Geol. Soc. of America*, 1961, vol. 72, N 9.
- Wilke-Dörfurt E.* Über ein spektralanalytischens Verfahren zur Bestimmung Kleiner Mengen Rubidium neben viel Kalium.—*Z. anorgan. allgem. Chem.*, 1912, H. 75.
- Wright L. A., Stewart R. M., Cay T. E., Hazenbush G. C.* Mines and mineral deposits of San Bernardino county, California. 1953, vol. 49, N 1, 2.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| От редактора | 3 |
| Предисловие | 5 |
| I. Краткая характеристика процесса галогенеза | 7 |
| II. Объекты и методика работы | 15 |
| III. Особенности галогенных формаций и распределение в них редких элементов | 20 |
| Формация континентальных озер | 20 |
| Формация лагун | 37 |
| Формация морских заливов | 46 |
| Формация краевой части эпиконтинентальных морей | 62 |
| Формация внутриконтинентальных солеродных морей | 70 |
| IV. Основные закономерности распределения редких элементов в минералах и породах галогенных формаций | 99 |
| Хемогенные осадки | 99 |
| Терригенно-хемогенные осадки | 136 |
| Распределение концентраций редких элементов по галогенным формациям | 143 |
| V. Обсуждение полученных результатов | 145 |
| Активность водной миграции редких элементов в зоне гипергенеза | 145 |
| Редкие элементы во второстепенных источниках питания осолоняющихся бассейнов | 157 |
| Распределение редких элементов в осолоняющихся бассейнах | 161 |
| Участие редких элементов в различных типах галогенеза | 167 |
| Формы нахождения редких элементов в соленосных отложениях и их практическое значение | 172 |
| Заключение | 174 |
| Литература | 175 |

Тарас Федорович Бойко

Геохимия редких элементов в галогенных формациях

Утверждено к печати институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов

Редактор издательства *Т. Б. Гришина*. Художественный редактор *С. А. Литвак*

Художник *А. А. Куценко*. Технические редакторы: *В. В. Волкова, Л. И. Куприянова*

Сдано в набор 3/III-1973 г. Подписано к печати 29/VIII-73 г. Формат 70×108¹/₁₆. Усл. печ. л. 16,1.

Уч.-изд. л. 16,8. Тираж 1000 экз. Бумага № 2. Т-09820. Тип. зак. 5364. Цена 1 р. 68 к.

Издательство «Наука», 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография Издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

13

903

1 р. 68 к.