

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Методические  
аспекты  
изучения  
редкометалльных  
месторождений

ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУКА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
Институт минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов

3468

# Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"  
Москва 1981



**Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.**

Книга является последней (третьей) из серии работ, обобщающих результаты исследований, выполненных в ИМГРЭ по геологии, геохимии и минералогии редкометалльных месторождений. В настоящем сборнике акцент сделан на методической стороне соответствующих исследований, затрагивающих широкий круг вопросов — от регионального прогнозирования до применения различных физических и химических методов к изучению минерального сырья. Два предыдущих сборника — "Региональная геохимия и рудообразование" и "Рудная геохимия и геология магматогенных месторождений" — содержат многочисленные работы в области региональной и прикладной геохимии.

Ответственный редактор  
член-корр. АН СССР Л.Н. ОВЧИННИКОВ

Редакционная коллегия:

С.В. ГРИГОРЯН, Л.С. БОРОДИН, В.В. БУРКОВ,  
В.В. БУЛДАКОВ, В.В. ИВАНОВ, Т.И. НЕФЕЛОВА,  
Ю.А. ПЯТЕНКО (зам. отв. редактора)

# I. РЕГИОНАЛЬНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ

УДК 553.078

**В.В. Булдаков**

## **ПРОГНОЗНО-МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ПРАКТИКЕ ГЕОЛОГОПОИСКОВЫХ РАБОТ**

Совершенствование прогнозно-металлогенических исследований определяет новые требования к ним, заключающиеся в комплексной оценке прогнозируемых регионов, причем эта оценка должна проводиться от общего к частному, т.е. обязательно начинаться с предварительной оценки региона, где роль региональных металлогенических исследований значительно возрастает. Это особенно важно в настоящее время, так как эффективность современных геологосъемочных и поисковых работ зависит главным образом от правильной предварительной оценки района, что позволяет конкретно говорить о связи различных металлогенических зон, рудных формаций и отдельных месторождений с определенными геологическими факторами — металлогеническими эпохами, типами тектонических процессов, стадиями развития складчатых систем, типами региональных и локальных структур и магматических формаций.

Опыт проводимых с 1957 г. в ИМГРЭ региональных металлогенических и средне-крупномасштабных прогнозно-металлогенических исследований, охвативших значительную территорию Центрально-Азиатского складчатого пояса — Забайкалье, Прибайкалье, Восточный Саян, Туву (В.В. Булдаков, А.Д. Смирнов, Е.Н. Алтухов, И.Б. Недумов, А.И. Лучицкая и др.) и Алтай, Восточный и Центральный Казахстан, Среднюю Азию (К.Л. Волочкович, С.М. Бескин, Г.Б. Мелентьев и др.), показал [1, 2], что литофильная редкометалльная минерализация связана преимущественно:

а) с гранитоидным коровым магматизмом — с интрузиями наиболее кислого состава (лейкократовыми гранитами и аляскитами), сформировавшимися на стадии орогенного развития складчатых систем;

б) с областями повышенной мощности гранитно-метаморфического слоя, с участками его активного воздымания — геоантиклиналями, срединными массивами, устойчивыми глыбовыми поднятиями, т.е. с участками с наиболее высокой степенью "сформированности" гранитно-метаморфического слоя и особенно со структурами, процесс формирования которых в значительной степени оторван по времени от процесса рудообразования;

в) с гранитоидными интрузиями, наиболее полно дифференцированными, т.е. многофазными, с их апикальными и купольными выступами.

В этой связи в основу практической работы при прогнозно-металлогенических исследованиях любого масштаба были положены следующие задачи: 1) детальное изучение истории развития региона при помощи

метода формационного анализа; 2) выделение в пределах региона главных типов тектонических структур, контролирующих редкометальное оруденение; 3) выделение наиболее перспективных из известных в регионе групп магматических формаций; 4) определение пространственной связи потенциально рудоносных магматических формаций с определенным типом складчатых и разрывных структур; 5) выделение региональных геохимических зон с различным геохимическим фоном; 6) определение пространственной связи тех или иных геохимических зон с типами структур; 7) типизация редкометальных месторождений по их промышленной значимости и формационному признаку; 8) детальное картирование рудоносных массивов, дайковых поясов, надынтрузивных зон с построением опорных разрезов; 9) детальное изучение структур рудных полей; 10) структурно-геоморфологические исследования с построением морфоструктурных карт по типовым объектам разного масштаба; 11) петрохимические и минералого-геохимические исследования; 12) изучение статистических особенностей распределения содержания рудных и редких элементов в гранитоидах с выявлением пород с хорошо выраженной рудогенерирующей способностью; 13) комплексное изучение эндогенных ореолов; 14) общий синтез и выделение зон, перспективных на тот или иной комплекс редкометальных месторождений; 15) выделение конкретных участков с целью рекомендации их к поисково-разведочным работам.

Изложенные задачи отражают наиболее полную информацию об изучаемой территории и дают возможность проведения более глубокого ее анализа.

В последнее время появилось обилие прогнозно-металлогенических исследований, завершающихся в одних случаях простыми рекомендациями, в других — построением разномасштабных прогнозных карт, выполненных по разным методикам и с разными целевыми назначениями. Это обилие вызвано, с одной стороны, тем, что по новым требованиям Министерства геологии СССР каждые геологические работы, в частности поисково-съёмочные, должны завершаться прогнозными рекомендациями и металлогеническими картами, с другой — многочисленными тематическими исследованиями, в которых почти всегда в той или иной мере присутствуют элементы прогноза.

Всестороннее изучение геологических объектов требует применения комплекса разнообразных методов еще на стадии предварительной оценки территории. Этому в настоящее время придают большое значение во многих рекомендациях и инструкциях по геологической съёмке и поискам [3, 4] и др. Тем более возникает необходимость таких комплексных исследований в прогнозно-металлогенических работах. Суть заключается в том, чтобы весь объем накопленных геологических материалов использовать при металлогеническом анализе, систематизировать его и создать на этой основе достоверный геологический прогноз.

Прогнозно-металлогенические построения должны начинаться с обобщения и систематизации обширного картографического материала, являющегося главным методом интерпретации фактического материала в геологии. Каждую карту мы рассматриваем как графическое изображение модели того или иного геологического процесса, отражающее определенную идею на конкретном фактическом материале, сопровождающемся пояснительными таблицами, схемами. Совокупность таких частных моделей (карт) будет представлять металлогеническую карту, т.е. обобщенную модель с наиболее полной картиной процессов рудообразования и

рудоразмещения, что дает наиболее реальную обстановку для конкретизации прогнозных рекомендаций.

Из этого следует, что составление прогнозно-металлогенической карты со всем набором вспомогательных карт должно быть поручено единому коллективу, способному систематизировать исходные данные по каждому виду исследований, а систематизация позволит более рационально и правильно использовать и новые методы геологических исследований, а также ЭВМ.

Перечисленные виды прогнозно-металлогенических исследований, проводимых сектором прогнозирования ИМГРЭ, и представляют собой тот обязательный набор выполняемых задач, которые позволят наиболее полно обобщить накопленные знания, переработать их и на этой основе дать достоверные прогнозы. Каждый вид перечисленных исследований должен сопровождаться графическим изображением в виде карт или специализированных накладок.

Таковыми картами должны быть:

1. Карта структур фундамента складчатых областей, отражающая глубинные части земной коры, т.е. участки, которые сами если не являются источниками рудообразования, то во всяком случае играют большую роль в характере распределения и концентрации тех или иных видов рудных образований; чем более сложным геологическим процессам подвергается зона развития древних кристаллических образований (полициклическое развитие зоны — неоднократная складчатость) за время истории развития региона, тем более глубокие, иногда мантийные части зоны выводятся на поверхность Земли.

2. Карта структурно-формационная с палеотектоническими накладками, позволяющая типизировать геологические структуры и выяснить роль каждой структуры в истории геологического развития изучаемого региона и, в свою очередь, установить связь месторождений с определенным типом структур.

3. Карта магматических формаций с обязательным выделением рудосных формаций и элементами тектонических структур.

4. Карта морфоструктур, отражающая характер развития современного рельефа и его влияние на размещение месторождений, связь с древним рельефом, геологическими структурами и т.д.

5. Набор геофизических карт (сейсмографических, гравиметрических и т.д.).

6. Карта геохимическая с элементами тектоники и обязательным нанесением геохимических аномалий.

7. Карта размещения месторождений и рудопроявлений в зависимости от задач может быть и специализирована на отдельные элементы или комплекс рудных элементов.

8. Комплекс различных специализированных накладок (петрогеохимических, метаморфических фаций, рудной зональности и т.д.).

Совокупность всех этих графических построений (моделей) и дает наиболее полную прогнозно-металлогеническую модель, отражающую самую реальную обстановку размещения месторождений и условий формирования рудных образований, и конкретизирует прогнозные рекомендации. Только такой комплексный подход может повысить эффективность металлогенических исследований.

Для более быстрого анализа все перечисленные графические построения должны быть выполнены в одном масштабе. Исходя из опыта работ, масштаб результирующей прогнозно-металлогенической карты может

быть и меньшим, чтобы избежать громоздкости карты и получить большую ее наглядность, тем более что в результате анализа вспомогательных карт многочисленная, часто избыточная, не играющая прогнозной роли информация при перенесении на обобщающую карту будет отбракована.

В зависимости от масштаба прогнозно-металлогенических работ роль того или иного вида исследований разная. Если при региональных и мелкомасштабных исследованиях главную роль играет структурно-формационный анализ, то при среднемасштабных — петролого-литологический, а при крупномасштабном — минералого-геохимический анализы. Но это не значит, что не должны применяться другие перечисленные виды исследований. Изменяется только их значение. Преждевременно и экономически невыгодно проводить прогнозно-металлогенические работы более крупного масштаба лишь с применением какого-либо одного вида исследования, хотя он и дал хороший результат на каком-либо одном объекте. Всегда должны быть всесторонне обоснованные рекомендации объекта по более мелкомасштабным работам, так как иногда внешне сходные геологические объекты отвечают тем условиям, каким они должны отвечать в региональном плане (другая структурная зона, тип структуры и масса других причин).

Изложенный кратко материал, исходя из опыта работ сектора прогнозирования редкометальных месторождений ИМГРЭ, мог бы быть рекомендован для использования при геологической съемке и тематических работах. Исследования, безусловно, должны проводиться в комплексе при одновременном участии специалистов разного профиля.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алтухов Е.Н., Булдаков В.В. Тектоническое районирование и металлогенический анализ. — В кн.: Методика типизации региональных структур и магматических формаций. М., 1975, с. 3—10.
2. Волочкович К.Л. Основные типы геологических объектов, контролирующих редкометальные оруденения, и методы их изучения. Там же, с. 10—33.
3. Рундквист Д.В., Альперович Е.В., Кутырев Э.И. и др. Прогнозно-металлогенические исследования и их роль в повышении эффективности геолого-съемочных работ. — Экспресс-информация ВИЭМС. Общ. и рег. геол., геол. картирование, 1976, № 7, с. 1—9.
4. Шаталов Е.Т., Брызгалова С.П. Состояние и тенденция развития советской геологической картографии. — В кн.: Обзор общей и региональной геологии, геологического картирования. М., 1977.

УДК 551.1

**В.Е. Дибров, Д.И. Мусатов**

### **НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ И ЗАДАЧИ ИЗУЧЕНИЯ ГЛУБИННОГО СТРОЕНИЯ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ СТРУКТУР ЗЕМЛИ**

Изучение геологического строения верхней части земной коры геологическими и геофизическими методами показывает, что в общем случае кора состоит из расслоенного осадочного чехла и жесткого субстрата, сложенного разновозрастными различно метаморфизованными и дислоцированными осадочно-вулканогенными и магматическими породами. Внедрение последних осуществлялось по глубинным разломам, которые образуют достаточно частую сетку с большими или меньшими сбросо-

сдвиговыми взаимными перемещениями заключенных внутри нее блоков. Такая картина определяет главную структурную особенность консолидированной коры — ее блоковое строение. Важной особенностью является также наблюдающаяся внутри блоков вертикально ориентированная перемежаемость (мозаичность) всех составных элементов. Мозаичны по своему расположению как поднимающиеся по разломам мантийные магматические внедрения основного и ультраосновного состава, так и связанные с разломами гранитные интрузии и зоны гранитизации и, наконец, зажатые между ними реликтовые участки разно дислоцированных и метаморфизованных гнейсов, составляющих более мелкие фрагменты.

Такая структура консолидированной коры, по различным свидетельствам, пока "просматривается" на глубину порядка 30—35 км. Однако необходимо особо подчеркнуть, что из указанных выше тенденций не следуют какие-либо признаки возможной смены вертикально ориентированной перемежаемости горизонтальной расчлененностью. Имеются все основания полагать, что подобная ситуация сохраняется до астеносферы.

Как же согласуются геологические данные с сейсмической информацией как главной основой глубинных построений?

На всех корректно построенных сейсмических разрезах в пределах консолидированных структур (независимо от возраста) и длительности их формирования) неизменно наблюдается нерегулярное распределение отражающих площадок, обусловленное неравномерным распределением физических свойств пород коры. Уже из этого следует, что консолидированная кора не является гомогенной или слоистой, а имеет мозаичное блоковое строение. В ней могут быть выделены крупные (до нескольких сот километров в поперечнике) и мелкие (до нескольких десятков километров) блоки, характеризующиеся различными скоростями распространения упругих волн. Зоны контактов между блоками вертикальные или крутонаклонные.

Гравитационные и магнитные поля, как правило, не коррелируются с чехлом, что, вероятно, указывает на их связь с отмеченными неоднородностями в составе консолидированной коры.

Таким образом, сейсмические данные отчетливо подтверждают устанавливаемое по геологическим наблюдениям мозаично-блоковое строение консолидированной коры. Особенно важно, что именно сейсмическая информация позволяет достоверно судить о том, что мозаичность и блоковость распространяются на большие глубины.

Открытым остается вопрос, насколько сейсмические данные позволяют определить вещественный состав пород консолидированной коры. Предпринятые нами массовые замеры физических свойств пород при высоких термодинамических параметрах в отобранных по конкретным профилям ГСЗ (Купянск—Воркута и др.) образцах еще раз убеждают в невозможности выявить какие-либо конкретные связи.

Вариации полученных значений скоростей и плотностей для однотипных пород оказываются столь значительными, что они не позволяют установить однозначные соответствия между измеряемыми параметрами и литологией пород [3].

Большой разброс значений связан прежде всего с тем, что породы консолидированной коры всегда несут следы весьма глубоких и разнохарактерных изменений в результате воздействия метаморфических процессов, стрессовых напряжений и др. В итоге в одних случаях близкие по составу литологические разности пород дают резко различные

значения скоростей, а в других — различные по составу породы обнаруживают близкие скорости.

Как показывают экспериментальные материалы, большое влияние на скорость, например, оказывает пористость. Установлено, что увеличение давления и уменьшение пористости приводят к увеличению скорости в породах, а увеличение температуры приводит к ее уменьшению. Эти факты еще более осложняют проблему геологической интерпретации.

Таким образом, хотя и существует общая закономерность, заключающаяся в том, что с повышением основности пород в них увеличиваются скорости упругих волн, она оказывается недостаточной для прямой и однозначной интерпретации состава данного участка коры в зависимости от волновой картины. Поэтому общепринятая трехслойная модель не может трактоваться непосредственно как литологическая модель типа гранит — базальт — перидотит.

Эта проблема осложняется еще и тем, что при переходе от данных лабораторных измерений к сейсмическим необходимо иметь в виду существенную разномасштабность сопоставляемой информации. Физические свойства горных пород изучаются на отдельных образцах небольших размеров и в значительной мере зависят от локальных факторов, сильно изменяющихся в пространстве. Сейсмические данные позволяют получить лишь усредненные на расстояниях в несколько десятков километров характеристики земной коры.

Еще в 1960 г. Г.Д. Афанасьев указывал, что «"слоистое" строение сейсмических разрезов обусловлено не сменой пород по вертикали, а изменением их физических свойств» [1, с. 17].

Как показывает анализ упомянутого выше профиля, ниже поверхности М до глубин порядка 160 км развита среда, которая является также неоднородной, и для нее характерно относительное плавное увеличение скорости с глубиной.

Благодаря большой протяженности сейсмические профили обычно пересекают самые различные структуры, резко различающиеся по времени и глубине заложения, степени консолидации, насыщенности магматическим материалом и степени нарушения глубинными разломами со значительными блоковыми перемещениями по ним. Тем не менее положение поверхности М, как правило, не согласуется с постулированными границами крупных геоструктур и глубиной их заложения.

В региональном плане повсеместно наблюдается зеркальное поведение поверхности М по отношению к поверхности фундамента, т.е. в местах с более погруженным фундаментом поверхность М залегает на несколько меньших глубинах, а в местах с менее погруженным фундаментом — на больших.

Такие соотношения важнейших структурных элементов земной коры, возможно, указывают на то, что поверхность М не представляет собой границу между сиалическими (кора) и ультрамафическими (мантия) породами, а отвечает лишь уплотнению горных пород мозаичной коры, распространяющейся до пределов развития астеносферы.

Ныне представляется несомненным, что все многообразие доступных для наблюдения геологических объектов тесно связано и в значительной мере обусловлено особенностями глубинного строения какой-либо территории. Следовательно, для правильного понимания геологических явлений необходимо знать хотя бы основные черты строения глубоких частей земной коры. В настоящее время главным источником такой информации являются геофизические, в первую очередь сейсмические данные.

В связи с этим большую важность приобретают теоретико-методические основания геологической интерпретации сейсмических данных, которые, к сожалению, еще недостаточно разработаны.

Построенные по данным ГСЗ (геолого-сейсмическое зондирование) сейсмические модели оказываются слишком грубыми для того, чтобы улавливать отдельные детали сложно построенной консолидированной коры. Как мы уже отмечали, сейсмические параметры мало меняются в пределах таких крупных и гетерогенных тектонических элементов, какими, например, являются платформы и их складчатые обрамления. Однако некоторые исследователи при геологических построениях часто не учитывают этого и придают определенный геологический смысл случайным различиям в результивных сейсмических материалах или даже пытаются использовать сейсмические модели для объяснения таких геологических деталей, для которых в настоящее время еще не установлены сейсмические критерии.

Так, например, на основании данных ГСЗ делаются выводы о характере магматизма и метаморфизма, о процессах гранитизации и эклогитизации, о возрасте и особенностях формирования поверхности М и т.д. Наиболее распространено выделение в земной коре и мантии детальных петрографических объектов на основании скоростных моделей.

Причина такого упрощенного использования сейсмической информации кроется в механическом перенесении на консолидированную кору практики геологической интерпретации, применяемой к осадочному чехлу.

Первоначально применяемые к выделяемым в консолидированной коре слоям термины "гранитный" и "базальтовый" слои в большинстве случаев еще ставились в кавычки или как-то оговаривались. Но вскоре и эти условности были отброшены, и прямолинейное толкование сейсмических данных получило широкое распространение. Так, например, считается, что "в настоящее время практически только по значениям пластовых скоростей можно судить о вещественном составе глубинных слоев, плотности слагающих их пород, коррелировать слои через все структуры континентов и океанов" и что "такое разделение на слои не является чисто условным; а соответствует фактическому делению пород на кислые, основные и перидотит" [4, с. 87].

Основываясь на таких утверждениях некоторые геологи и внутри слоев по сейсмическим данным выделяют целую систему несуществующих геологических комплексов, горизонтов и пластов.

Так, например, Н.А. Беляевским [2, с. 32] в составе гранитного слоя по сейсмическим признакам в качестве объектов, имеющих "реальное петрографическое содержание", предлагается выделить восемь литологических комплексов — гранулитогнейсовый, гранито-гнейсовый и т.п. Им же со ссылкой на то, что "большинством исследователей на основании сейсмических и экспериментальных данных" якобы установлен "меланократовый состав базальтового слоя", делается неправильный вывод, что базальтовый слой следует рассматривать в качестве необходимого члена офиолитовой ассоциации. На этом основании габбро-офиолитовый комплекс офиолитовой ассоциации предлагается принимать "как базальтовый слой, выведенный на поверхность в складчатых областях" [2, с. 48].

Также необоснованно в составе верхней мантии предлагается выделять два слоя, соответственно состоящих из гранатовых и шпинелевых перидотитов. При этом подчеркивается, что выделенные слои имеют планетарное значение.

К сказанному можно добавить, что, как показывают новейшие зарубежные исследования в области Атлантического срединно-океанического хребта, далеко не полными являются и общепринятые представления об океанической коре. По данным Аументо, оказалось, что на многих достигнутых бурением глубинах в первые километры океаническая кора представляет собой "слоеный пирог" из пелагических осадков и базальтов, соотношение которых и определяет разницу наблюдаемых сейсмических скоростей.

Прекрасным примером несовпадения теоретической модели, построенной на основе представлений о слоистой коре, с действительностью является Кольская сверхглубокая скважина. На основании тривиальной интерпретации профиля ГСЗ на Балтийском щите предполагалось, что эта скважина вскрывает на сравнительно небольшой глубине (5 км) "базальтовый слой" [2]. Интереснейшие материалы, полученные при проходке скважины до глубины 10 км, показали отсутствие базальтового слоя, причем есть все основания полагать, что он и не будет встречен на всем интервале бурения. Такой вывод основывается на переинтерпретации нами материалов ГСЗ с новых методических позиций, которая показала отсутствие базальтового слоя вплоть до поверхности М. Знаменательно, что в последние годы к аналогичным выводам об отсутствии базальтового слоя под щитами приходят многие исследователи древних кратонов.

В последние годы установлено, и это справедливо подтверждается многими исследователями, что многослойные модели земной коры, состоящие из достаточно мощных слоев, скорость в которых увеличивается с глубиной, в большинстве случаев не удовлетворяют первичным экспериментальным данным и являются результатом некорректной интерпретации. Проверка таких сейсмических разрезов путем решения прямой задачи неизменно показывает, что во всех случаях наблюдаются большие и систематические расхождения наблюдаемого и рассчитанного по этим разрезам времени регистрации сейсмических волн, т.е. грубое несоответствие первичных сейсмических данных и результатов их интерпретации. Это означает, что выделенные на подобных разрезах слои в действительности не существуют.

Накопленная новая геологическая и геофизическая информация ставит нас перед необходимостью критического пересмотра старых представлений и разработки новой модели, более соответствующей реальной действительности.

Назрела необходимость замены параметрических моделей земной коры, существующих лишь геометрически, на модели структурно-генетические, основанные в первую очередь на закономерностях взаимодействия литосферных плит.

Итак, до недавнего времени основным объектом изучения в геологии являлась земная кора. Это касается любых направлений геологической науки, в том числе и изучения полезных ископаемых. Небольшое уточнение сводится к тому, что исследовалась и продолжает исследоваться главным образом кора континентов, что, впрочем, естественно, учитывая все еще ограниченные возможности изучения океанической коры. Но преобладающее внимание именно к континентальной коре тем не менее предопределило основные направления теоретической мысли геологов на долгие годы — попытки решать такие проблемы, как возникновение континентальной коры и рост континентов; структура континентальной коры и внутриконтинентальные деформации; преобладающее значе-

ние вертикальных и горизонтальных движений в земной коре и дрейф континентов; закономерности размещения полезных ископаемых в континентальных структурах. Проблемы структурной эволюции континентов решались в рамках теории геосинклиналей (в ее классическом варианте) и платформ при упорной борьбе фиксизма и мобилизма. Изучение структуры континентальной коры завершилось созданием получившей широкое признание слоистой модели (гранит — базальт — перидотит). Металлогенические закономерности, естественно, базировались на основных положениях учения о геосинклиналях и платформах, т.е. реализовывались в пространственно-генетических связях разных типов месторождений и видов полезных ископаемых с определенными этапами развития геосинклиналей или платформ и с соответствующими классами свойственных им структур.

Нет никаких оснований умалять огромную роль упомянутых выше и ставших классическими теоретических направлений. Действительно, многие, если не большинство крупных и крупнейших месторождений полезных ископаемых были открыты традиционными геологическими методами в рамках классических теорий эволюции континентов.

Положение коренным образом изменилось в 60-х годах. Все возрастающий интерес к освоению океанических просторов и гигантский рост технических возможностей вызвали к жизни новые гипотезы и идеи, базирующиеся уже на исследовании геологии океанов и зон их сочленения с континентами.

Так, Дитц [10] и Хесс [11] выдвинули идею о спрединге морского дна, подъеме мантийного расплава в возникающих при этом рифтовых системах срединно-океанических хребтов и преобразовании морского дна в океаническую кору при гидратации мантийного вещества. В качестве механизма спрединга были предложены тепловые конвективные течения в мантии, а объектом изучения стала не земная кора, а литосфера, ограниченная снизу пластичным слоем верхней мантии, известным под названием астеносферы, где зарождается мантийный расплав и по поверхности которой движутся литосферные плиты.

Гипотеза океанического спрединга вскоре получила временное обоснование в работах Вейна и Метьюза [19], открывших симметрическую полосовую структуру магнитного поля над срединно-океаническими хребтами, которую они объяснили изменением вектора намагничивания излившихся при спрединге базальтов при инверсиях магнитного поля Земли.

В последующем симметричные полосовые магнитные аномалии океанов получили относительную и абсолютную (с помощью радиологических и биостратиграфических методов) датировку, а реликты аналогичных структур магнитного поля были обнаружены и на континентах, что позволяло реконструировать положение древних океанов. Вслед за этим Вильсон [20] открыл трансформные разломы, за счет которых зоны срединно-океанических хребтов и сопутствующие им полосовые магнитные аномалии испытали крупные поперечные нарушения и были смещены на десятки и сотни километров по латерали. Трансформные разломы нарушают и смещают также и системы океанических глубоководных желобов вблизи окраин континентов, трассируясь в пределы последних и связывая тем самым океаны с континентами.

Наконец, в 1968 г. возникла концепция тектоники плит Ле-Пишона [12] и Моргана [15], в которой на базе представлений о том, что вся литосфера состоит из немногих гигантских жестких литосферных плит,

ограниченных активными тектоническими зонами срединно-океанических хребтов, глубоководных желобов (зоны Беньофа — поглощения и переработки плит) и трансформных разломов, была определена геометрическая модель поверхности Земли, связаны воедино океаны и континенты и впервые с геологических позиций рассматривалась глобальная эволюция Земли.

Теория тектоники плит получила дальнейшее подтверждение и разработку в трудах целого ряда исследователей (Митчелли Ридинг, А.В. Пейве, О.Г. Сорохтин, А.А. Ковалев, Силлитое, Соукинс и др. [13, 14, 7—9, 5, 18, 16, 17]).

С учетом упомянутого выше пересмотра старых моделей структуры континентальной коры и отмеченных новых теоретических направлений ныне резко возрастает важность познания глубинного строения континентальных структур, причем с выходом познания на уровень астеносферы как основного фактора, контролирующего процессы рудообразования в земной коре.

Решение этой важной задачи нам видится:

а) в детальном изучении петрологии, геохимии и физических свойств кристаллических пород разного возраста;

б) в разработке новой методики интерпретации глубинных геофизических данных на основе познания физических свойств пород при различных параметрах и соотношениях давлений и температур, величины пористости, плотности упаковки, величины вектора полей напряжений, а также с учетом волноводных свойств глубинных разломов, часто имеющих форму шраммов и др.;

в) в комплексности применения геологических, геофизических, радиологических, геохимических, палеомагнитных и других методов исследования; особое место в комплексных исследованиях должно занимать дешифрирование космических снимков, которые дают новую обширную информацию как об особенностях мозаично-блокового строения, так и о выделении литосферных плит разной соподчиненности и разделяющих их глубинных структур (глубинные разломы, зоны Заварицкого — Беньофа, кольцевые структуры и т.д.).

Именно в плане перечисленных выше направлений исследований в ИМГРЭ предпринята попытка осуществить комплексное изучение глубинного строения Сибирской платформы и ее складчатого обрамления, где сосредоточены широко известные месторождения никеля, меди, апатитов, железа, а также нефти и газа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев Г.Д. О петрографической интерпретации геофизических данных о строении земной коры. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1960, № 7.
2. Беляевский Н.А. Земная кора в пределах территории СССР. М.: Недра, 1974.
3. Воларович М.П., Дибров В.Е., Куцев Ю.С. и др. Глубинное строение восточной части Русской платформы. М.: Наука, 1977.
4. Вольвовский И.С. Сейсмические исследования земной коры в СССР. М.: Недра, 1979.
5. Ковалев А.А. Проблемы мобилистской геотектоники и металлогения. М.: ВИЭМС, 1973.
6. Мусатов Д.И. Развитие Енисейско-Туруханского подвижного пояса и его металлогения как результат взаимодействия литосферных плит. — В кн.: Металлогения и новая глобальная тектоника. Л., 1973.
7. Пейве А.В. Океаническая кора геологического прошлого. — Геотектоника, 1969, № 4.

8. *Пейве А.В.* Тектоника и развитие Урала и Аппалачей — сравнение. — Геотектоника, 1973, № 3.
9. *Сорохтин О.Г.* Глобальная эволюция Земли. М.: Наука, 1974.
10. *Dietz R.S.* Continent and ocean basin evolution by spreading of sea-floor. — Nature, 1961, vol. 190, N 4779.
11. *Hess H.H.* History of ocean basins. — In: Petrologic Studies (a volume in honor of A.F. Buddington). — Geol. soc. of. Am., 1962, p. 599—620.
12. *Le Pichon X.* Sea-floor spreading and continental drift. — J. Geophys. Res., 1968, vol. 73, N 12.
13. *Mitchell A.H., Reading H.G.* Continental margins, geosynclines and ocean floor spreading. — J. Geol., 1969, vol. 77, N 6.
14. *Mitchell A.H., Reading H.G.* Evolution of island arcs. — J. Geol., 1971, vol. 79, N 3.
15. *Morgan W.J.* Rises, trenches, great faults and crustal blocks. — J. Geophys. Res., 1968, vol. 73, N 6.
16. *Sawkins F.J.* Sulfide ore deposits in relation to plate tectonics. — J. Geol., 1972, vol. 80, N 4.
17. *Sawkins F.J.* Metal deposits related to intracontinental hotspot rifting environments. — J. Geol., 1976, vol. 84, N 6.
18. *Sillitoe R.H.* A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits. — Econ. Geol., 1972, vol. 67, N 2.
19. *Vine F.J., Matthews D.H.* Magnetic anomalies over oceanic ridges. — Nature, 1963, vol. 199, N 4897.
20. *Wilson J.T.* A new class of faults and their bearing on continental drift. — Nature, 1965, vol. 207, p. 343.

УДК 551.243:550.8

**И.П. Кушнарёв**

## **КОНВЕРГЕНТНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ПРИ ПОИСКАХ И ОЦЕНКЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ**

Конвергентность природных образований имеет весьма широкое развитие и проявляется в самых различных формах. В живой природе примером ее может служить мимикрия, которая выражается в независимом приобретении внешне неотличимых признаков в генетически различных образованиях. При этом организмом часто приобретает цветовая гамма окружающей среды либо еще и маскировочная форма, сходная с отдельными ее объектами, и т.д., которая используется как средство и защиты, и внезапного нападения.

Если проанализировать и сравнить разнообразные геологические образования, то среди них можно обнаружить много примеров конвергентности. Следует сказать, однако, что вопросам конвергентности в геологии не уделялось необходимого внимания. Исключением являются лишь исследования В.И. Смирнова [5, 6], в которых на примерах образования так называемых стратиформных месторождений показана важность учета таких явлений. Именно поэтому вопросы конвергентности структур земной коры были одним из предметов наших исследований в течение последних лет [4]. Диапазон развития конвергентных структур оказался очень широким — от планетарного геотектонического до локального.

Сущность конвергентности геологических структур состоит в том, что, будучи разными по происхождению (и часто по механизму образования), они обладают многими весьма сходными общими чертами, позволяющими относить их к морфологически однотипным структурам. Более

Таблица 1

## Генетическая классификация складчатых структур

Группа	Подгруппа	Типы
Эндогенная	А. Связанная с пластическими деформациями	1. Линейные геосинклинальные складки — от крупных мегантиклиналей и мегасинклиналей до мелких складок, флексур, складок волочения и скальвания. 2. Орогенные брахиформные складки и флексуры. 3. Линейные и брахиформные складки в авлакогенах и краевых частях платформ
	Б. Связанная с пластическими и разрывными деформациями	1. Приразломные складки. 2. Складки скальвания. 3. Складки волочения
Экзогенная	Гравитационная	1. Оползневые складки разных порядков в далеких бескорневых шарьяжах до микроволнистости пород, флексур, складок волочения и скальвания в оползнях. 2. Облекающие структуры лавовых потоков, флексур в лавопадах, изогнутость пород (прилегание) в экзогенных структурах (карстах, оврагах и т.д.). 3. Ледниковые пликативные структуры
Экзогенно-эндогенная	Конседиментационная	Конседиментационные складки 1. Геосинклинальных областей. 2. Орогенных прогибов. 3. Авлакогенов. 4. Платформенных синеклиз и антеклиз и более мелких их аналогов. 5. Областей активизации. 6. Приразломных зон

детальные дальнейшие исследования позволяют выяснить, что эти общие черты приобретены ими независимо в результате действия отдельных процессов или их совокупности. При этом выявляются специфические различия между ними, которые, в конечном счете, позволяют установить генезис каждой такой структуры, механизм и особенности ее формирования и распространения.

Поэтому главная задача изучения состоит в выявлении не только общих, но и специфических черт, свойственных данному виду конвергентных структур, поскольку совокупность этих данных позволяет установить генезис, механизм, геологические условия образования, ареалы распространения, глубинность формирования, масштабности этих структур и т.д. Все это имеет важнейшее значение для локализации руд, их поисков и оценки объектов, а также потенциальной рудоносности территорий, т.е. перспектив концентрации в них различных классов и типов полезных ископаемых.

Большое число примеров конвергентных структур можно найти среди пликативных и дизъюнктивных образований. Все то, что объединяется общим термином "складчатые структуры", фактически складается из генетически разнородных конвергентных образований. Это видно из прилагаемой табл. 1 и приводимых ниже пояснений. Все складчатые структуры можно разделить на следующие генетические группы: эндогенную, экзогенно-эндогенную и экзогенную.

Анализируя эти структуры с учетом геологических условий и механизма их образования, пространственного размещения (в том числе глубин-

ности распространения), морфологии, масштабности структур, значения в локализации различных полезных ископаемых и т.д., мы увидим весьма существенные различия между ними, в том числе и среди структур, относящихся к одной и той же генетической группе, но к разным ее типам и являющихся конвергентными образованиями. Поскольку в настоящей работе невозможно рассмотреть все разнообразие конвергентных складчатых и других структур, мы ограничимся отдельными яркими примерами, отметив при этом лишь их наиболее важные отличительные особенности.

Иллюстрацией конвергентности являются прежде всего линейные геосинклинальные складки эндогенной подгруппы "А" и аналогичные им складки экзогенно-эндогенной группы, т.е. конседиментационные складки типов 1, 2 и 3 (см. табл. 1). Внешне они не будут существенно отличаться (особенно тип 1 конседиментационных складок), и только при детальном изучении устанавливается, что в эндогенных линейных интенсивно сжатых складках увеличение мощностей к замкам складок может иметь место только для пластичных пород, выжимаемых туда при складчатости. В противовес этому в конседиментационных складках различие мощностей в крыльях и замках складок обязано не складчатости, а осадконакоплению самых различных пород (а не только пластичных), причем их мощности увеличиваются лишь к замкам синклиналей и уменьшаются к замкам антиклиналей (иногда с выпадением из разреза толщ отдельных пачек и горизонтов пород). В орогенных межгорных впадинах и иногда в приразломных прогибах имеются лишь конседиментационные синклинали и нет таких же антиклиналей. Как известно, механизм и условия образования эндогенных линейных геосинклинальных складок и морфологически сходных с ними линейных конседиментационных складок различны, и тем более от них отличаются два других типа (2 и 3) конседиментационных складчатых структур. Если обычные геосинклинальные складчатые структуры определяют размещение интрузивных массивов и прямо или косвенно влияют на размещение эндогенной минерализации, контролируя иногда положение металлогенических зон, то орогенные, приразломные и авлакогенные конседиментационные структуры, а иногда и такие же складки в зонах активизации определяют положение многих экзогенных месторождений (солей, гипса, угля, нефти, газа и др.). Масштабы всех этих структур достаточно велики и в ряде случаев сопоставимы.

Весьма показательным примером конвергентных структур являются складки волочения, которые присутствуют почти во всех генетических группах и типах нашей классификации (см. табл. 1). Они различаются геологическими условиями и механизмом образования, но имеют одинаковый облик и всегда развиваются только в наиболее пластичных породах.

Аналогичное место в классификации занимают и складки скальвания, которые возникают в более хрупких породах, образующих в пластичных отложениях прослои. При смятии осадков в них развивается либо сближенная система трещин, либо сланцеватость, параллельная осевой плоскости складки, в которой происходит проскальзывание тонких пластин пород, создающих мелкую ступенчатую поверхность складки, иногда заметную только под микроскопом, где видно, что это проскальзывание происходило по сланцеватости. Оба вида складок развиты локально, незначительны по размерам и поэтому не оказывают никакого влияния на размещение руд.

Поскольку термины "складка" и "флексура" не содержат никакого генетического смысла, а отражают лишь изогнутость залегающих пород,

Таблица 2

## Генетическая классификация разрывных нарушений

Группа	Подгруппа	Типы	
Эндогенная	1. Разрывы разного возраста, независимые от складчатости	А. Рифтогенные Б. Орогенные В. Платформенные	1. Глубинные разломы. 2. Разломы средние и более высоких порядков. 3. Трещиноватость (региональная и локальная, сопряженная и оперяющая зоны разломов)
	2. Разрывы, связанные с геосинклинальной складчатостью	1. Разломы разных порядков (от глубинных до небольших), сопряженные с положением осевых поверхностей складок. 2. Секущая трещиноватость, сопряженная со складками. 3. Зоны послонных разломов и трещиноватости. 4. Зоны брекчий в ядрах диапировых складок геосинклинальных областей и сопряженные с ними разрывные структуры	
	3. Разрывы, обусловленные тектонической активностью магмы	А. Вулканические. 1. Крутопадающие линейные разломы и трещиноватость всех направлений (радиальные разновидности). 2. Кольцевые разломы и трещины (крутые и пологие). 3. Линейные, дугообразные (сквозные и камуфлетные) зоны брекчий Б. Интрузивные. 1. Краевые надвиги. 2. Субгоризонтальные и горизонтальные послонные разрывы. 3. Трещиноватость разных направлений, независимая от трещиноватости вмещающих пород (штокверки). 4. Трещиноватость, наследующая ориентировку трещин вмещающих пород. 5. Трубообразные и колоколовидные зоны брекчий (сквозные и камуфлетные) и зоны интенсивной трещиноватости той же формы В. Протрузивные. Своеобразные диапиры, особенно серпентинизированных массивов основных и ультраосновных пород	
	4. Конседиментационные разрывы	1. Глубинные разломы. 2. Разломы средние и более высоких порядков. 3. Трещиноватость	
Экзогенная	1. Оползневые	1. Овражно-балочные и речных долин. 2. Прибрежно-морские и крупных озер	
	2. Обвальные и осыпные	1. Нагромождение скал и осыпей (сцементированные и рыхлые). 2. Обрушение полостей туннелей (карстовых и лавовых потоков и др.)	
	3. Карстовые	Трещины, расщелины разной формы, поноры, воронки, просадки, поля и др.	
	4. Контракционные	1. Усыхания и уплотнения осадочных пород. 2. Остывания лавовых потоков	
	5. Антиконтракционные	1. Морозобойные трещины и прорывы наледей. 2. Трещины гидратации, серпентинизации и другие изменения пород с увеличением их объема, а также размокания и вспучивания глинистых пород	
	6. Трещины выветривания	Комбинация 3, 4 и 5 разновидностей экзогенной группы и действия химических и биологических агентов выветривания	
	7. Диапиры платформенных областей и авлакогенов	1. Соляные. 2. Песчано-глинистые	

Таблица 2 (окончание)

Группа	Подгруппа	Типы
Эндогенно-экзогенная	1. Экзогенные разрывы, обновленные и активизированные сейсмическими и тектоническими явлениями	Оползневые, обвальные, карстовые, диапировые и другие структуры
	2. Эндогенные разрывы, обновленные и усиленные экзогенными явлениями	Все эндогенные типы
	3. Полости растворения метеорными и гидротермальными водами	Полости, объединенные в единые структуры в результате растворения метеорными и гидротермальными водами, а также трещиноватость, обязанная вспучиванию пород при их изменении теми же водами
	4. Грязевулканические	Трубчатые, линейные, кольцевые и другие структуры
Космогенная	Воронки взрыва, брекчии и трещины от падения космических тел	
Техногенная	Трещины отпора или бокового отпора. Воронки взрыва и другие формы, созданные взрывами на поверхности. Камуфлетные взрывные образования (в результате атомных взрывов и обычные)	
Техногенно-экзогенная	Обвалы. Просадки и обрушения над подземными выработками при добыче нефти, газа, вод и других ископаемых. Карст новообразованный и прежний, активизированный человеческой деятельностью. Оползни	

то это внешнее сходство структур позволяет их объединять. Очень часто в сознании многих геологов такие структуры ассоциируются с тектоническим смятием пород, хотя это не единственный механизм их образования. Так, например, все гравитационные складки и флексуры, которые являются экзогенными конвергентными образованиями, различаются не только между собой, но и особенно резко отличаются от эндогенных структур по условиям и механизму образования. Значения в локализации полезных ископаемых эта экзогенная группа (кроме карстовых) не имеет.

Еще большее разнообразие конвергентных структур связано с разрывными нарушениями. Здесь к эндогенной, экзогенной и экзогенно-эндогенной группам структур добавляются три новые — космогенная, техногенная и техногенно-экзогенная (табл. 2).

Если в прежние века геологическая деятельность человека была ничтожно мала и ею можно было пренебречь, то теперь ее нельзя не учитывать.

Разнообразие и масштабы этой деятельности велики, а создаваемые

структуры очень часто морфологически сходны с природными образованиями.

Так, например, воронки от техногенных взрывов и характер дробления и размещения материала оказываются такими же, как от падения метеоритов, т.е. структур космогенных, и обе они будут внешне похожи на маары — трубки взрыва, связанные с эндогенной, вулканической деятельностью. Только детальное изучение и отчасти использование археологических и других исторических документов позволяют выяснить происхождение этих структур. Однако не всегда исследователи приходят к однозначным решениям. Это, в частности, касается различия космогенных и вулканогенных (эндогенных) образований, что отчетливо видно на примере так называемого Попигайского кратера и ряда других вулканических построек, отнесенных к космогенным структурам по признакам, недостаточным и неоднозначным для решения этого вопроса (по находкам коэзита, стишовита и лешательерита и планарным структурам), которые также образуются в процессе вулканической деятельности). При этом не учитывается, что столь скоротечный процесс (единичный взрыв при падении космического тела) не может создать стратифицированную серию эффузивных и эффузивно-осадочных пород значительной мощности. Вместе с тем решение этого вопроса имеет большое научное и практическое значение, поскольку, например, высказывались идеи о создании космогенным путем таких крупных месторождений, как Садбери и др. В.И. Смирнов [7] дал подробный, обобщенный разбор этой концепции и доказал ее беспочвенность. Его доводы приложимы и к другим объектам, конечно, с учетом их особенностей.

Бесспорно, нельзя отрицать вообще существование космогенных структур. Все действительно космогенные структуры округлые или овальные в плане, неглубокие, блюдцеобразные по форме, с окружающим их валом брекчий и лишены типичных эффузивных и эффузивно-осадочных пород. Обычно они содержат остатки несгоревших метеоритов и мелкие стекловатые (оплавленные) шаровидные и другие образования. Однако с этими структурами (астроблемами) не связаны какие-либо (даже небольшие) месторождения полезных ископаемых. "Мода" на космогенные структуры привела к тому, что к ним стали причислять типичные вулканические постройки и высказывать радужные предположения о перспективности поисков в них несметных природных богатств.

В связи с техногенной деятельностью человечества возникают в огромном количестве разнообразные нарушения (например провалы и просадки над горными выработками) или предпосылки для их развития. Крупные просадки или опускания участков в связи с добычей воды, газа, нефти, подземной газификацией углей и т.д. иногда сопровождаются развитием оползней, вспучиванием отдельных мест и другими последствиями. Постройка плотин в ряде случаев ведет к оживлению роста прежних карстовых полостей и развитию новых, и в этом повинны два главных процесса — техногенный и экзогенный. Предотвращение пагубных явлений, вызванных не всегда обдуманной деятельностью человека, выросло в острую проблему по охране окружающей среды, однако мы не станем далее задерживаться на этом еще и потому, что причины их появления достаточно очевидны, а результаты такой деятельности могут быть предсказаны. Эти структуры в данное время пока еще не ведут к образованию месторождений полезных ископаемых (кроме водоемов и искусственных газохранилищ). Поэтому наибольший интерес, по-видимому, представля-

ют разрывные конвергентные структуры, связанные с экзо- и эндогенными процессами и их совместной деятельностью.

Ярким примером конвергентности являются брекчии. Они могут быть нормальными осадочными, тектоническими, грязевулканическими образованиями или сцементированными обломками конусов выноса делювиальных, пролювиальных и селевых потоков, внешне сходных между собой. Между указанными типами можно обнаружить меньшее или большее сходство. Например, похожи характер залегания и общий облик грязевулканической брекчии и обломочного грязевулканического материала и селевого потока или грязевулканической и тектонической брекчии того же разлома, из которого шло их извержение. Все типы этих брекчий и характерные отличительные их черты, выявляемые при более детальном изучении этих образований, были недавно суммированы нами [4]. Так, в число важных признаков входят наличие или отсутствие следов слоистости, сортировки материала, характер расположения самих обломков и состав обломков (включающих или не включающих подстилающие и особенно покрывающие породы) и т.д. Это позволяет выделить истинные и ложные разломы, отличить диапиры от других структур и т.п.

Другим очень ярким примером типичных многоликих конвергентных структур являются диапировые структуры [4]. Главнейшей объединяющей их чертой является колоколовидный чехол брекчий, облегающий протыкающее ядро пород. Последним может быть ядерная часть складки, шток соли или протрузива, наконец, тектонический блок пород, внедряющийся в нарушенные теми же разломами, более молодые породы, несогласно перекрывающие раздробленный на блоки фундамент. При этом возникают своеобразные штамповые складки, в которых чехол брекчий образуется только над поднятыми блоками, дробящими себя и окружающие породы до момента разрыва чехла этих пород разломами, т.е. снятия сопротивления внедрению головной протыкающей части этого диапира.

Важнейшей чертой блок-диапировых структур, образуемых протрузиями и ядрами штамповых складок, является то, что только над поднятыми, протыкающими, т.е. тектонически активными, блоками локализуются руды, а в соседних синклиналиях (в том числе за пределами протрузий) их нет. Это противоположность охарактеризованным нами [3, 4] диапировым структурам, связанным с геосинклинальной складчатостью, где разделяющие их синклинали также оказываются рудоносными диапировыми структурами. Указанные конвергентные образования отличаются геологическими условиями развития и структурой. Соответственно поисковые признаки и характер минерализации отмеченных конвергентных структур различны, что еще раз подтверждает значение конвергенции и необходимость учитывать эту конвергентность при оценке перспектив поисков полезных ископаемых.

Поскольку подробная характеристика всех существующих типов диапировых структур была дана в упомянутых выше работах, то здесь мы кратко остановимся на характеристике их особенностей.

Первоначально диапиризм связывали с платформенным режимом развития в специфических соленосных и гипсоносных отложениях (и называли его "соляной тектоникой"), что обусловлено текучестью соли в результате разного давления вышележащих толщ или разности удельных весов соли и покрывающих пород ("инверсии плотностей"). Впоследствии нами было установлено [3, 4], что диапировые складки могут возникать в геосинклинальных условиях и механизм, указанный выше, не в

состоянии создать эти структуры. При этом нами были выявлены условия, которые необходимы для образования диапиров (интенсивная складчатость с ундуляцией и виргацией осей складок, наличие в разрезе сминаемых отложений пластичных пород, выполняющих роль "смазки" при проскальзывании ядра в первый момент зарождения диапира и дальнейшем его развитии при новых тектонических импульсах и т.д.). Отмечено, что диапиры возникают иногда и в приразломных складках в орогенный период движения блоков пород по разломам. На ряде примеров было показано, что, возникнув в геосинклинальный период, диапиры продолжали свое развитие и в орогенный период, когда образовывались многочисленные типы эндогенных руд, что нашло отражение в широком развитии полибрекчиевых руд, фиксирующих последовательность стадий минерализации (Терек, Кассан, Тереккан и др.). Установлено, что диапировые структуры, возникшие в процессе перехода геосинклинальных складок в диапировые, в зависимости от характера разреза сминаемых отложений и наличия в нем горизонтов пластичных пород могут образовывать многообразные диапиры не только в антиклиналях, но и в разделяющих их синклиналях. Это является принципиально новой чертой, позволяющей ориентировать поиски руд в таких часто скрытых и слепых структурах.

Протрузии, т.е. штоки застывших интрузивных пород, внедрившиеся в залегающие выше них отложения, создают диапировые структуры, аналогичные штамповым складкам, кратко охарактеризованным раньше. Протрузии могут возникать в период геосинклинальной складчатости, а чаще в орогенный период, когда внедряются относительно мелкие интрузивы и преобладает блоковый характер перемещений в противовес складчатой деформации. В этот орогенный период породы смяты лишь в очень пологие брахискладки, купола и мульды, и из них никогда не могут возникнуть диапировые структуры, так как нет условий для переорождения этих структур в диапиры.

Из всего сказанного и из упомянутых работ [3, 4] следует, что диапировые структуры образуются в геосинклинальный и платформенный периоды развития, специфичны они для орогенного периода (приразломные диапиры и поднятые блоки штамповых складок и часто протрузий). Все это указывает на широкий диапазон во времени и в пространстве создания этих структур при разном генезисе, но общем сходстве механизма образования и при наличии основных условий их возникновения. В связи с указанными отличиями проявляется и роль конвергентных структур в локализации очень широкого спектра эндо- и экзогенных полезных ископаемых (особенно эндогенных). Они являются наиболее благоприятными структурами локализации руд. Поскольку многие из них не обнажаются на поверхности, то они могут содержать "слепые" месторождения. Приуроченность к этим структурам интрузивных массивов (Койташ, Сууктубе и др.) со скарновыми высокотемпературными залежами молибденовых, вольфрамовых, оловянных и других руд, а в иных случаях близповерхностных низкотемпературных ртутных и пьезокварцевых месторождений, относящихся, как показано нами [1], к очень широкому интервалу глубин формирования, свидетельствует о таком же широком интервале развития этих структур. Причем в диапирах, возникших в геосинклинальных и орогенных металлоносных областях, заключены преимущественно эндогенные месторождения, а в авлакогенах, платформенных и отчасти орогенных структурах (межгорных впадинах) — экзогенные (соль, нефть, газ). Однако в некоторых районах

геосинклинального типа в диапирах заключены гигантские месторождения нефти и газа (Иран). В брекчиях, окружающих протрузии, чаще всего локализованы ртутные месторождения (Закарпатье; Нью-Альмаден, США и др.), иногда никель-кобальтовые руды (Агбар, Марокко). Иначе говоря, этот тип структур мы считаем наиболее перспективным для локализации руд во многих районах мира.

Большой интерес представляют карстовые структуры, образованные поверхностными и подземными водами, а также нагретыми гидротермальными водами, поднимающимися из глубин. Два первых типа вод создают экзогенные, последний — эндогенные структуры. Обычно все они развиваются вдоль трещин или вдоль слоистости пород, увеличивая пористость до каверн и более крупных полостей, объединяющихся в единую сложную, ветвистую систему. Это образование часто смыкается с весьма близкой по общему виду системой таких же извилистых, но уже эндогенных полостей растворения термальными водами и рассолами разнообразных пород, не поддающихся карстообразованию при воздействии поверхностных вод. В таких конвергентных структурах, отличающихся, как было показано нами [2], в деталях морфологией и особенно составом пород, в которых они способны образовываться, часто возникают единые ветвящиеся полости, в которых локализуются разнообразные эндогенные и экзогенные месторождения. В создании этих структур и месторождений водные растворы выступают как структурообразующий фактор, и поэтому мы такие образования выделили в самостоятельный структурно-морфологический тип. В конкретных случаях процесс и порядок наложения экзогенных и эндогенных карстовых явлений может отличаться последовательностью проявления и быть неоднократным, ибо для развития этих конвергентных структур необходим комплекс специфических условий. Если для карстовых приповерхностных условий необходимы породы, растворимые поверхностными холодными водами (соли, гипсы, известняки), выровненная поверхность, поднятая над уровнем грунтовых вод, устойчивый тектонический режим, дающий время для развития карста и т.п., то для образования близких по морфологии полостей растворения нагретыми гидротермальными растворами свойственно большее разнообразие пород, поддающихся растворению (кварциты, доломиты, кварцевые жилы и т.д.), поскольку эти минерализованные растворы обладают большей агрессивностью, т.е. растворяющей способностью. Для образования этих полостей не столько важна геоморфология земной поверхности, сколько необходимо, чтобы породы находились на глубинах, где возможен вертикальный или почти вертикальный восходящий поток гидротерм (т.е. глубже 400—500 м от поверхности, ниже застойного или медленного субгоризонтального потока подземных вод). Поверхностные воды могут только разбавить гидротермы, уменьшить растворяющую способность и перевести их в субгоризонтальное движение. Для развития полостей в первом и втором случаях одинаково необходимы разрывные нарушения или высокая трещиноватость и пористость пород, обеспечивающие пути движения водных растворов.

Минеральный состав и разнообразие руд, локализованных в этих структурах, целиком зависели от типа металлогенических зон или зон активизации. Примерами разнообразия руд в них могут служить редкометальное месторождение Цумеб (Юго-Западная Африка), ртутные месторождения — Сан-Сальвадор (Испания), Терлингва (шт. Техас, США), свинцово-цинковые — Краков-Силезского бассейна (Польша), Три-стейт, Маскот-Джефферсон-сити (шт. Теннесси, США), Гилмен

(шт. Колорадо, США), Кадаинский шток (Восточное Забайкалье), Дальнегорское месторождение (ДВК), ряд месторождений Сибири (Алдан) и др.

Среди экзогенных полезных ископаемых в них широко развиты бокситы (СУБР, Тургай и др.), силикатно-никелевые (Южный Урал) и железные (Алапаевское) руды, россыпи касситерита (долина р. Кинта, Малазия) и др.

Как уже отмечалось ранее, созданию новых карстовых полостей и оживлению роста прежних способствует техногенная деятельность человека, т.е. эти структуры рождаются или активизируются в результате экзогенно-техногенных процессов.

Таким образом, развиваясь в разных геотектонических зонах (от геосинклинальных до платформенных и зонах активизации), эти структуры в зависимости от геотектонического положения и типов минерализации, характерных для конкретной металлогенической провинции, служат местом локализации руд, в том числе "слепых" и скрытых и месторождений, поскольку они не всегда обнажаются на поверхности, и тогда поиски следует вести с учетом отмеченных нами факторов, благоприятных для их развития. Глубинность развития карстовых полостей ограничивается пределом (на сегодня) около 1,5 км, где движутся подземные воды. Деятельность горячих, минерализованных (кислых или щелочных) гидротерм создает возможность формирования таких полостей на более значительных глубинах. Об этом свидетельствует и широкий спектр залегающих в них месторождений: от глубинных — скарновых до ртутных и пьезокварцевых — близповерхностных.

Кроме рассмотренных конвергентных кольцевых структур (диапиров, маар, астроблем и др.), следует еще остановиться на грязевулканических структурах. Они внешне весьма сходны с вулканическими постройками, но более миниатюрны и обязаны своим появлением экзогенным процессам. Ареалы их развития — нефтегазоносные районы. Сами они важны как структуры, содержащие нефть и газ. Ярким примером является Локбатан (Азербайджан). Для них, как и для некоторых вулканических структур, характерно последовательное развитие радиальных, а затем и кольцевых (или полукольцевых) систем трещин и разломов. Интересно, что, несмотря на разный генезис, условия образования, ареалы распространения и масштабы этих конвергентных структур, механизм их образования одинаков. Кроме нефти и газа, в грязевулканических структурах отмечалась ртуть, в то время как к вулканическим структурам приурочены разнообразные эндогенные месторождения, особенно медные (Чили и др.), полиметаллические (Закарпатье, СССР; США и др.).

Камуфлетные взрывные структуры относятся к типу кольцевых, но изучены значительно хуже других (например диапиров). Они образуются в результате как эндогенной, так и техногенной деятельности. Мы не станем разбирать техногенные структуры подземных ядерных и других взрывов и кратко остановимся лишь на первом типе структур. Они были охарактеризованы и выделены нами в самостоятельный структурный тип [2]. Было показано, что их возникновение обязано неоднократным взрывам газов, выделявшихся над сателлитовыми выступами при становлении интрузивных массивов (видимо, при ретроградном вскипании магмы при ее подъеме) и отчасти в окраинной эндоконтактной зоне массивов, где в образовании камуфлетных структур могли участвовать подтоки взрывоопасных газов нефтяного ряда (из нефтепродвидающих слоев или коллекторов) в связи с известным стремлением

холодных потоков двигаться к теплым участкам или местам разгрузки — разломам, к которым часто и приурочены они и трубки взрыва.

Примерами таких структур могут быть Сан Педро де Качиюйо и Тересито (Чили), Кляймакс (США), Садисдорф (ГДР) и др. Причем в двух последних видно неоднократное внедрение "купол в купол" близких по составу интрузивных пород в подготовленную неоднократными взрывами зону сильно трещиноватых или брекчированных вмещающих пород, впоследствии измененных (серицитизированных, окварцованных и т.д.). Именно в них и происходило отложение рудных минералов (минералов молибдена, вольфрама, меди, полиметаллов и др.).

Контракционные и антиконтракционные системы трещин отрыва принадлежат к единой экзогенной группе (но разным ее типам) и представляют собой яркие конвергентные раздвиговые структуры. Они отличаются условиями и механизмом образования. Как известно, контракционные трещины возникают при уменьшении объема пород (усыхании осадочных пород, как, например, на такырах, или остывании лавовых потоков и т.д.). Антиконтракционные трещины есть результат увеличения объема некоторых пород при увлажнении (разбухании глин), гидратации (например серпентинизации), замораживании воды, что ведет к расклиниванию окружающих пород и образованию неглубоких, относительно коротких (по простиранию и падению) выклинивающихся клиновидных трещин отрыва, аналогичных контракционным трещинам. Важными условиями развития антиконтракционных трещин являются климат (например, нивальный климат для развития морозобойных трещин), а также определенный тип пород (например, глины, способные к вспучиванию при размокании, или основные породы, при серпентинизации дающие, как и первые, увеличение своего объема).

Контракционная и антиконтракционная системы трещин развиваются всегда в приповерхностной зоне и не распространяются глубоко от земной поверхности (т.е. развиты от первых сантиметров до первых десятков метров). В противовес им трещины отрыва эндогенного происхождения будут закономерно сочетаться с трещинами скалывания. Являясь такими же короткими, трещины отрыва всегда распространены на значительные глубины (кулисно сменяя выклинившиеся), т.е. будут развиты устойчиво в крупных блоках пород и могут содержать эндогенную минерализацию, создавая зоны штокверков, лестничные структуры и различные системы трещин. Последние оперяют разломы разного порядка, а также развиваются закономерно в складчатых структурах. Они также являются конвергентными структурами и морфологически от первых двух типов неотличимы.

Контракционные и антиконтракционные трещины имеют значение в образовании кор выветривания и россыпей. Каждая их разновидность имеет свой рисунок и план расположения (от полигональной на такырах до квадратной для морозобойных трещин на террасах рек и сложной, беспорядочной — при выветривании пород и образовании дресвы). Эти различия эндогенных и двух охарактеризованных типов экзогенных трещин определяют и их роль в степени нарушенности пород земной коры и образовании полезных ископаемых или локализации руд.

Нет пока полной ясности, создают ли процессы метаморфизма и ультраметаморфизма конвергентные структуры или не создают. Действительно, из приведенного нами общепринятого определения конвергентных структур следует, что, например, все образования, возникающие в породах до метаморфизма и сохранившиеся в процессе метаморфизма (слан-

цветатость, слоистость, складчатость и т.д.), не должны считаться конвергентными, ибо их создали не процессы самого метаморфизма. Это всего лишь своеобразные псевдоморфозы по прежним породам и их структурам — псевдоконвергентные структуры. В ряде случаев сланцеватость в метаморфических породах образуется в процессе динамометаморфизма. Если она сходна со сланцеватостью неметаморфизованных пород, то обе они соответствуют конвергентным образованиям. В таком случае необходимо провести детальные петрографические исследования, выяснить относительный возраст сланцеватости (является ли она до- или синметаморфической), а иногда применить и микроструктурный анализ.

Таким образом, уже из приведенных примеров видно, что без учета конвергентности при образовании структур нельзя решать многие практические и теоретические вопросы, в частности невозможно дать полной генетической классификации структур земной коры.

В заключение можно сделать следующие основные выводы.

1. Конвергентные структуры имеют очень широкое развитие и проявляются как в локальных, так и в планетарных структурах.

2. Эти структуры обладают независимо приобретенными общими внешними морфологическими признаками, которые и позволяют относить их к однотипным образованиям. Вместе с тем они существенно отличаются либо рядом специфических морфологических признаков, либо совокупностью многих геологических условий их возникновения (литологическим составом и сочетаниями пород, тектоническим режимом, геоморфологическими и климатическими условиями, этапом геотектонического развития, особенностями магматизма и т.д.); нередко конвергентные структуры отличаются и механизмом образования. Все они являются результатом генетически разных процессов или совместного их действия, т.е. могут возникнуть в результате эндогенных; экзогенных, эндогенно-экзогенных, космогенных, техногенных или техногенно-экзогенных процессов.

3. Главная задача исследователей состоит в выявлении не только общих, но и специфических черт, свойственных данному виду конвергентных структур, поскольку совокупность этих данных позволяет установить генезис, механизм и геологические условия их образования, ареалы распространения, глубинность формирования, масштабность конвергентных структур и т.д. Это имеет важнейшее значения для определения перспектив поисков руд и их роли в концентрации и размещении полезных ископаемых, оценочных работ, а также рационального выбора методов их поисков, разведки и эксплуатации.

4. Важным аспектом исследований должно быть установление роли каждой конвергентной структуры, когда, накладываясь одна на другую, они создают единые структуры локализации полезных ископаемых.

5. Генетически различные типы конвергентных структур проявляют себя в той или иной мере в избирательной локализации полезных ископаемых, набор которых определяется прежде всего металлогенической и седиментогенической спецификой геотектонических зон. Так, например, диапиры платформ и авлакогенов контролируют положение месторождений солей, гипса, нефти, газа и отчасти содержат ртуть, в то время как конвергентные диапиры геосинклинальных областей локализируют самые различные типы эндогенных руд и иногда массивов интрузивных пород. Аналогично ведут себя и другие типы конвергентных структур, влияя преимущественно на размещение или экзогенных полезных ископаемых (например, конседиментационные складки могут быть с углем, солями,

нефтью, газом, поверхностный карст может быть с бокситами, железными и другими осадочными рудами), или только эндогенных месторождений (например, камуфлетные структуры).

6. Ряд специфических конвергентных структур не имеет никакого значения в локализации полезных ископаемых. Сюда относятся все космогенные образования, подавляющее большинство техногенных и такие маломасштабные структуры, как складки волочения и скалывания различного генезиса.

7. Нельзя относить к конвергентным псевдоморфозы по ранее образованным структурам, которые не связаны с новым преобразованием пород земной коры в процессе их метасоматоза или метаморфизма.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кушнарев И.П. Глубины образования эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1969. 150 с.
2. Кушнарев И.П., Дружинин А.В. Полузабытые структуры локализации эндогенных руд. — Геол. рудн. месторожд., 1973, № 6, с. 46—58.
3. Кушнарев И.П., Дружинин А.В. Диапиры и их роль в локализации оруденения. — Изв. вузов. Геол. и разв., 1975, № 3, с. 71—80.
4. Кушнарев И.П. Методы изучения разрывных нарушений. М.: Недра, 1977. 247 с.
5. Смирнов В.И. Конвергентность колчеданных месторождений. — Вестн. МГУ, 1960, № 2, с. 19—26.
6. Смирнов В.И. Соотношение эндогенного и экзогенного рудообразования в субмаринных геосинклинальных комплексах. — В кн.: Проблемы генезиса руд. М.: Недра, 1964, с. 111—117.
7. Смирнов В.И. Метеоритная гипотеза происхождения Садбери. — Геол. рудн. месторожд., 1973, № 2, с. 3—12.

УДК 553.078:550.3

**Э.Н. Лишнеvский**

### **СТЕРЕОМЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОЕ РАЙОНИРОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НА ОСНОВЕ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ДАННЫХ**

Изучение глубинного строения земной коры методами региональной структурной геофизики проводится сравнительно недавно; в основном в течение последних 15—20 лет. Несмотря на сравнительно небольшой срок, эти работы дали ценную информацию о положении глубинных границ раздела в земной коре, о характере и размещении разрывных нарушений глубокого заложения, о распределении аномальных гравитирующих и магнитных масс. Тем самым к обычным геологическим методам добавилась возможность стереоскопического изучения тектонических структур, магматических тел и глубинного вещества земной коры, а в выражении результатов исследований — переход от плоских, двумерных схем (моделей) к объемным, трехмерным.

Параллельно с изучением глубинного строения, направленного главным образом на решение проблем геотектоники, рядом исследователей был поставлен вопрос об использовании региональных геофизических данных и для целей металлогении. Основы этого нового направления, впоследствии удачно названного Л.Н. Овчинниковым стереометаллогенией [27], были заложены в 1958 г. работой Б.А. Андреева [2]. Рассматривая в ней Тихоокеанский рудный пояс и другие рудные провинции

мезо-кайнозойского возраста, автор подчеркивал связь "мезократового" оруденения с положительными гравитационными аномалиями Буге, а "лейкократового" — с отрицательными. К районам первой группы, характеризующимся относительно малой мощностью сиалического ("гранитного") слоя, он относил краевые, прибрежные зоны Японских островов, а также Яву, Кубу и Кипр. Среди районов второй группы, для которых типичны большая мощность сиалического слоя и "лейкократовое" оруденение, Б.А. Андреев выделял срединную горную зону Японии, районы крупнейших оловянно-вольфрамовых месторождений Юго-Восточного Китая, редкометалльных месторождений Боливии и западных штатов США, расположенных в центральной части Кордильер.

Сходные закономерности, если рассматривать их в самых общих чертах, были установлены при последующих стереометаллогенических исследованиях на Урале, в Казахстане, на Алтае, в Забайкалье, Приамурье и Приморье, в Карело-Кольском регионе и в некоторых других районах [1, 11, 14, 18, 19, 21, 23, 26 и др.]. Среди региональных геофизических методов — сейсмического, гравиметрического и магнитного — наибольшее значение для решения вопросов стереометаллогении имеют, несомненно, данные гравиметрии. Охватывая обширные территории, гравиразведка фиксирует структурно-плотностные неоднородности, широко распространенные в земной коре по латерали, и обладает в то же время удовлетворительной разрешающей способностью для прослеживания этих неоднородностей на значительную глубину.

Магнитометрические данные более локальны: они дают информацию о геологических телах, обогащенных ферромагнитными минералами. Это в большинстве случаев магматические и метаморфические породы среднего, основного и ультраосновного состава. Повышенная намагниченность наиболее характерна для тех гранитоидов, которые образовались из относительно более щелочных и высокотемпературных магм [13]. Магнитные гранитоиды размещаются обычно среди древних суперкрупных толщ, среди вулканогенных пород повышенной основности. Немагнитные гранитоиды более распространены среди складчатых, преимущественно песчано-сланцевых осадочных толщ.

Характеризуя физико-химические условия формирования пород, магнитометрические данные в некоторых случаях отображают и распределение металлогенической специализации. Так, в частности, на территории Востока СССР устанавливается, что к магнитным разностям гранитоидов тяготеет золоторудная, а к немагнитным — оловорудная минерализация [29].

Использование сейсмометрических данных для изучения верхних горизонтов консолидированной коры, представляющих наибольший интерес для металлогении, чрезвычайно затруднено и удовлетворительно решается лишь в отдельных, особо благоприятных случаях. Небольшие глубины разведываемых объектов, высокий фон скоростей распространения упругих волн и малая их дифференциация, сложная волновая картина и ряд других факторов указывают на то, что многие рудные районы не могут быть описаны общепринятой в сейсморазведке моделью слоисто-изотропной среды со скачкообразными изменениями скоростей на границах слоев [7].

Региональные сейсмометрические данные, в частности метод глубинного сейсмического зондирования (ГСЗ), позволяют выделять в разрезе земной коры и верхней мантии лишь наиболее крупные неоднородности.

Это прежде всего опорные сейсмические границы. В консолидированной коре самой сильной границей является ее кровля (поверхность фундамента). Она четко выделяется в тех районах, где широко развиты платформенные или полуплатформенные отложения осадочного чехла; отношение пластовой скорости к граничной на этой поверхности в среднем по СССР составляет 0,4—0,6. Поверхность Мохоровичича (М) на большей части территории страны также является достаточно сильной границей: отношение скоростей на ней составляет в среднем 0,80—0,85. В противоположность указанным границам, кровля "базальтового" слоя, или поверхность Конрада (К), представляет собой слабую сейсмическую границу. Отношение скоростей на ней на 85—90% территории СССР, изученной методом ГСЗ, близко к 1 и составляет в среднем 0,90—0,95 [9]. Слабыми, как правило, являются и "промежуточные" сейсмические границы, выделяемые в ряде районов внутри "гранитного" и "базальтового" слоев. Таким образом, региональные сейсмометрические данные дают представление о скоростном расчленении разреза земной коры, о геометрии и гипсометрии акустически выраженных горизонтов и, кроме того, позволяя косвенно выделять глубинные разрывные нарушения. Несмотря на всю значимость этих данных, на современном уровне их применения в горноскладчатых областях они могут рассматриваться лишь как опорные, представляющие в ряде случаев количественную основу для анализа потенциальных полей.

В использовании геофизической информации для стереометаллогенических построений в целом намечаются два направления [32]. Первое из них ставит своей задачей составление глубинно-тектонической и структурно-формационной основ для металлогенических и прогнозных карт. Оно предусматривает на площади различных рудоносных территорий выделение зон и блоков, характеризующихся специфическими чертами вещественного состава и строения отдельных слоев или всей земной коры в целом, установление их мощности и границ, выявление скрытых или слабо обнаженных ареалов магматизма, трассирование разрывных нарушений и т.п.

Второе направление связано с установлением различных зависимостей между аномалиями потенциальных полей и размещением месторождений (рудопроявлений) полезных ископаемых в верхних частях земной коры. Для установления таких зависимостей обычно используются различные приемы математико-статистической обработки данных, результаты которых и используются затем для целей прогноза и уточнения закономерностей, выявленных при глубинно-тектонических построениях или структурно-формационном районировании.

При решении задач стереометаллогении, как и в целом при изучении глубинного строения земной коры, определяющее значение имеют физические (главным образом скоростные и плотностные) характеристики геологических комплексов (слоев), их количество и относительное положение в разрезе. Этими факторами в основном определяется принятая модель строения земной коры.

К настоящему времени общепризнанной является традиционная трехслойная модель (осадочный, "гранитный", "базальтовый" слои), исторически сложившаяся на основе малодетальных сейсмических наблюдений. Однако материалы проведенных в последние годы сейсмических, гравиметрических и магнитометрических исследований, а также данные региональной геохимии позволяют наметить более детальное расчленение земной коры.

Таблица 1

## Обобщенный сейсмо-плотностной разрез земной коры территории СССР

Комплекс или слой (сверху вниз)	Средняя пластовая скорость, км/с	Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>
1. Покровные отложения (вулканогенно-осадочный слой)	2,0–4,5	2,10–2,55
2. Салический комплекс "гранитного" слоя (гранитно-осадочный слой)	5,5–6,0	2,55–2,70
3. Мафический комплекс "гранитного" слоя (диорит-метаморфический слой)	5,9–6,3	2,70–2,80
4. "Базальтовый" слой	6,6–7,0	2,80–2,95
5. Разуплотненная верхняя мантия — переходный слой между "базальтовым" слоем и верхней мантией	7,2–7,0	3,00–3,10
6. Верхняя мантия	8,0–8,2	3,20–3,30

Если учесть результаты петрофизических исследований осадочного чехла и верхней части консолидированной коры [30, 31], данные ГСЗ и эмпирические зависимости между скоростью сейсмических волн и плотностью ( $\sigma$ ) горных пород [8–10], то можно составить обобщенный сейсмо-плотностной разрез территории СССР (табл. 1).

Таким образом, представленный в табл. 1 разрез коры в наиболее общем виде является четырехслойным (пятислойный — в отдельных аномальных зонах) и в целом соответствует комплексной геолого-геофизической модели, предложенной Ф.С. Моисеенко [25], которая учитывает наряду с сейсмическими и другие геофизические данные.

Первый слой в этой модели представляет собой комплекс покровных образований, или вулканогенно-осадочный слой, образованный слабо дислоцированными терригенными, а также вулканогенными и карбонатными отложениями, залегающими в самой верхней части разреза и несогласно перекрывающими образования консолидированной коры. Наибольшей мощности этот слой достигает на плитах древних и молодых платформ, в пределах наложенных впадин, краевых и внутренних (поздних этапов) прогибов. Как правило, он существенно понижает уровень гравитационного поля в редукции Буге (или остаточных аномалий) либо непосредственно очерчивается явно выраженными минимумами силы тяжести. Последние особенно характерны для разного рода прогибов и впадин.

Второй и третий слои по своему положению в сводном разрезе и по скоростным характеристикам являются частью консолидированной коры — они соответствуют "гранитному" слою стандартной сейсмической модели. Во втором слое, в соответствии с диапазоном плотностей ( $\sigma = 2,55–2,70$  г/см<sup>3</sup>), объединяются гнейсы, гнейсо-граниты, гранитоиды, песчано-аргиллитовые дислоцированные образования. Все они по величине средней плотности ( $\sigma = 2,65$  г/см<sup>3</sup>) и по валовому химическому составу отвечают умеренно-кислой породе — гранодиориту [6]. В качестве отдельной петроплотностной группы во второй слой входят также кислые и ультракислые плутонические породы — граниты, гранит-порфиры, аляскиты ( $\sigma = 2,57–2,60$  г/см<sup>3</sup>).

Породы, преобладающие в составе третьего слоя, имеют более высокую плотность ( $\sigma > 2,70 \text{ г/см}^3$ ). Сюда относятся: вулканогенно-кремнисто-терригенные, вулканогенно-терригенно-карбонатные и другие подобные образования эвгеосинклиналивого ряда, метаморфические и плутонические породы повышенной и высокой основности — амфиболиты, амфиболовые и пироксеновые гнейсы и кристаллические сланцы, габброиды, гипербазиты и т.п. В состав третьего слоя могут входить также отдельные прослои и тела гнейсов, гранитоидов и других пород умеренно-кислого состава, однако в целом, по усредненному химическому составу, он близко соответствует диориту [16].

Рассматриваемым слоям различные авторы обычно дают наименования, носящие конкретный характер. Слои выделяются: второй в качестве гранито-осадочного или, вместе с первым, условно гранитного (кристаллическая его часть как собственно гранитный слой), третий — как диоритовый или диорит-метаморфический и т.п. Недостаточное соответствие подобного рода наименований реальному набору пород в слоях и вытекающие отсюда смысловые и терминологические трудности особенно наглядны при использовании трехслойной сейсмической модели. Они могут быть проиллюстрированы на примерах Урала и Восточной Сибири, описываемых Н.А. Беляевским: "Гранитный слой зеленокаменной полосы Уральской складчатой системы . . . главным образом сложен основными породами, его скоростные параметры даже у земной поверхности близки к скоростным параметрам базальтового слоя, и средние плотности оцениваются в  $2,75\text{--}2,80 \text{ г/см}^3$ . По среднестатистическим значениям геофизических параметров гранитный слой здесь не отличим от базальтового. В равной мере это относится также к многим районам распространения нижнего архея на Сибирской платформе" [4, с. 196].

Вместе с тем тесная зависимость плотности пород от их химического и минерального состава позволяет предложить для второго и третьего слоев более общие наименования, увязанные с прочно вошедшим в научный обиход понятием "гранитный" слой. Речь идет об установленном петрофизиками [3] для интрузивных, палеотипных эффузивных и метаморфических пород закономерном повышении плотности по мере повышения основности и смены салических минеральных ассоциаций на мафические. Отражая химический состав, плотность обнаруживает высокие корреляционные связи ( $r > 0,75$ ) с содержанием главных породообразующих окислов: положительные с FeO, MgO, CaO, отрицательные с SiO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>O. Эта закономерность может быть распространена и на дислоцированные вулканогенно-терригенно-карбонатные отложения, обладающие незначительной пористостью.

Все это позволяет говорить о салическом комплексе пород, отвечающем второму слою, и мафическом комплексе, соответствующем третьему слою. Одновременно определяется и положение четвертого слоя, который залегает под мафическим комплексом "гранитного" слоя (диоритовым слоем) и соответствует "базальтовому" слою в обычном понимании. То, что поверхность К является слабой сейсмической границей, в определенной степени указывает на отсутствие резких контрастов вещественного состава между породами, слагающими мафический комплекс, и породами "базальтового" слоя.

Анализ работ по стереометаллогении показывает, что в зависимости от характера исследований, от степени их глубинности и, следовательно, детальности за основу принимаются и различного рода геолого-геофизические данные.

При структурно-формационном районировании большое значение придается информации о геологической ситуации на поверхности консолидированной коры, данные о которой затем, с помощью потенциальных полей, прослеживаются как по латерали, так и на определенную глубину. Для этой цели прежде всего используются остаточные аномалии силы тяжести, которые, несмотря на различные способы их выделения [3, 24], в принципе представляют собой разность между "наблюденным" (в редукции Буге) и осредненным (сглаженным) полем. Поле остаточных гравитационных аномалий  $\Delta g_{\text{ост}}$  отображает вещественные неоднородности верхней части земной коры, доступные в той или иной степени непосредственному наблюдению, и, при соответствующем подборе параметров трансформации, позволяет проследить их до глубин 10–20 км, т.е. в пределах мощности "гранитного" слоя.

В большинстве регионов остаточные аномалии удается подразделить на зональные и локальные. Зональные аномалии (низкочастотная составляющая  $\Delta g_{\text{ост}}$ ) представлены полем слабой и средней напряженности. Они охватывают обычно значительные территории, их линейные размеры тесно связаны с площадью распространения соответствующих образований, формирующих структурно-формационные зоны или блоки в верхней части земной коры. Количественные оценки показывают, что зональные минимумы соответствуют блокам, сложенным мощными (до 10–15 км) толщами пород салического комплекса, ниже которых вплоть до кровли "базальтового" слоя залегают породы мафического комплекса. В пределах зональных максимумов породы мафического комплекса либо непосредственно обнажаются на поверхности, либо залегают неглубоко под слоем салических пород мощностью 1–2 км. Между зональными минимумами и максимумами обычно прослеживаются гравитационные ступени, подчеркивающие в ряде случаев блоковую природу их ограничений.

Локальные гравитационные аномалии представляют собой высокочастотную составляющую остаточных аномалий и характеризуются повышенной напряженностью поля  $\Delta g_{\text{ост}}$ . Они располагаются на площади зональных аномалий и распространены лишь фрагментарно. Среди локальных минимумов наибольшее металлогеническое значение имеют аномалии, обусловленные плутоническими породами кислого и ультракислого состава. Среди положительных локальных аномалий наиболее многочисленны максимумы, обусловленные плутоническими (редко метаморфическими) телами среднего, основного и ультраосновного состава.

Намечается ряд закономерностей в распределении указанных типов локальных аномалий по отношению к зональным, которые могут быть проиллюстрированы на примере структурно-формационных зон, выделяемых по гравиметрическим данным (табл. 2).

Геологический смысл отмеченного поведения локальных аномалий сводится в главных чертах к следующему: 1) почти все значительные по мощности ( $H \geq 1-1,5$  км) плутоны существенно гранитного состава располагаются в блоках, сложенных породами салического комплекса; 2) тела габброидов мощностью 1–2 км и более, как правило, концентрируются в блоках, сложенных породами мафического комплекса.

Таким образом, тесная связь состава большинства плутонических тел с вещественным составом пород вмещающих комплексов отражается и на зональности поля остаточных аномалий: наиболее интенсивные отрицательные аномалии отмечаются над наиболее кислыми и наименее

Таблица 2

Распределение локальных аномалий на площади зональных аномалий (Дальний Восток СССР)

Тектонические подразделения	Зональные аномалии	Локальные аномалии			
		минимумы (граниты)		максимумы (габброиды)	
		число	%	число	%
Сихотэ-Алинская складчатая система	Минимумы (4) *	39	92,9	0	0
	Максимумы (5)	3	7,1	19	100,0
Буреинский срединный массив	Минимумы (5)	17	94,4	0	0
	Максимумы (5)	1	5,6	26	100,0
Монголо-Охотская складчатая система	Минимумы (1)	3	100,0	0	0
	Максимумы (5)	0	0	13	100,0
Становая складчатая система	Минимумы (3)	24	96,0	2	14,3
	Максимумы (1)	1	4,0	12	85,7
Все подразделения	Минимумы (13)	83	94,3	2	2,8
	Максимумы (16)	5	5,7	70	97,2

\* Число аномалий.

плотными породами (граниты, аляскиты), относительно пониженное отрицательное поле — над породами умеренно-кислого состава и сравнительно малой плотности (гнейсы, гранодиориты, плагиограниты, песчано-сланцевые породы), относительно повышенное положительное поле — над породами повышенной плотности и основности (вулканогенно-карбонатно-кремнистые толщи, диориты, порфириды и т.п.) и, наконец, интенсивные положительные аномалии — над породами высокой плотности и основности (габброиды, гипербазиты, амфиболиты). Существование закономерных связей между вещественным составом и плотностью пород, с одной стороны, и между их пространственным распределением — с другой, и создает возможность структурно-формационного районирования на основе гравиметрических данных.

Парагенетическая связь различных металлов с определенными формациями (петроплотностными группами) пород салического или мафического комплекса определяет совместное их нахождение и в соответствующих гравитационных аномалиях ( $\Delta g_{\text{ост}}$ ) определенного знака и интенсивности. Эта особенность также может быть проиллюстрирована на примере Дальнего Востока СССР. Связь между отдельными металлами и полем  $\Delta g_{\text{ост}}$  устанавливалась здесь отдельно для каждого крупного тектонического подразделения путем расчета параметра плотности (экстенсивности) оруденения по формуле  $d_i = n_i S_i^{-1}$ , где  $n$  — количество точек рудных концентраций данного элемента в  $i$ -ом интервале поля (взятом по сечению изолиний  $\Delta g_{\text{ост}}$ ), а  $S_i$  — площадь того же интервала. Применение указанного параметра выгодно отличается от обычных гистограмм, поскольку для прогнозных и поисковых задач важно учитывать не относительную долю проявлений того или иного элемента (частота встречаемости), а их удельное количество, т.е. число

рудопроявлений и месторождений, приходящихся на единицу площади определенной территории, в данном случае интервала поля  $\Delta g_{\text{ост}}$  [17].

В пределах Сихотэ-Алинской складчатой системы и Буреинского срединного массива устанавливаются следующие закономерности распространения оруденения. Повышенные концентрации (плотности) рудопроявлений олова, вольфрама (в форме вольфрамита) и молибдена четко приурочиваются к интенсивным отрицательным аномалиям и сопредельному с ними полю средней напряженности. Плотность рудопроявлений свинца и цинка относительно велика в средних и слабых отрицательных и слабых положительных аномалиях. Повышенная плотность рудопроявлений ртути типична для самых слабых положительных и отрицательных аномалий, тогда как в пределах интенсивных отрицательных аномалий ртуть не встречается даже в повышенных концентрациях. Все месторождения олова, как касситерит-кварцевые, так и касситерит-сульфидные, располагаются только в отрицательном поле, концентрируясь в аномалиях средней и высокой напряженности. Месторождения железа (на Буреинском массиве) локализуются в положительном поле средней, реже малой напряженности. Со слабыми отрицательными аномалиями связаны месторождения молибдена [18, 19].

На территории Становой системы рудопроявления железа концентрируются как в положительных, так и в отрицательных аномалиях  $\Delta g_{\text{ост}}$ , тогда как месторождения типичны лишь для отрицательного поля. Наибольшие плотности рудопроявлений свинца и цинка также характерны для интенсивных аномалий обоих знаков, месторождения же локализуются в отрицательном поле средней напряженности. В отрицательном поле концентрируется вольфрамовое и молибденовое оруденение, при этом месторождения молибдена концентрируются в слабых аномалиях [20].

При сопоставлении результатов структурно-формационного районирования территории Дальнего Востока на основе гравиметрических данных и проведенного на той же основе анализа распределения рудной минерализации в поле  $\Delta g_{\text{ост}}$  устанавливается, что в наиболее общем виде металлогеническая специализация отдельных крупных участков (блоков) "гранитного" слоя определяется зональными остаточными аномалиями. Блоки, отображаемые зональными максимумами, сложены преимущественно породами мафического комплекса. Им соответствуют как халькофильный, так и сидерофильный типы минерализации, соотношения между которыми изменяются в зависимости от количества и интенсивности локальных максимумов, а также степени обнаженности вызвавших эти аномалии магматических тел высокой основности. В строении блоков, которым соответствуют зональные минимумы, главная роль принадлежит породам салического комплекса. Для них характерны литофильный и халькофильный типы оруденения. Соотношения между ними сдвигаются в сторону литофильного типа в связи с появлением достаточно интенсивных и значительных по площади локальных минимумов, обусловленных плутонами существенно гранитного состава. Сходные с рассмотренными закономерности отмечаются для литофильного и халькофильного оруденения, наиболее характерного для районов Центрального и Восточного Забайкалья [23].

Если для структурно-формационного и сопряженного с ним металлогенического районирования в качестве основы принимаются различные модификации остаточных аномалий силы тяжести в сопоставлении с

конкретной геологической ситуацией на поверхности, то для глубинно-тектонических построений используются обычно региональные гравитационные аномалии, характеризующие (вместе с сейсмометрией) положение поверхностей К и М. Полученные при этом данные о геометрии и гипсометрии границ сопоставляются чаще всего с информацией о размещении известных месторождений и рудопроявлений полезных ископаемых.

Распределение рудной минерализации по отношению к рельефу поверхности М наиболее полно рассматривалось по районам Центрального и Восточного Казахстана. Здесь прежде всего следует упомянуть работу Д.Н. Казанли и др. [15], в которой геологическая природа Центрально-Казахстанского регионального гравитационного минимума связывается главным образом с относительным погружением поверхности М на 9—10 км (38—48 км). Соответственно намечается и концентрическая металлогеническая зональность с редкометальной минерализацией в центре и с медной минерализацией по периферии минимума. Приблизительно для тех же районов Г.Н. Щерба и А.А. Попов [33] указывают на связь рудных узлов с конкретными глубинами на поверхности М: известные полиметаллические месторождения — 45 и 50—51 км, медные — 45 и 48—50 км, редкометалльные — 45, 48 и 50—52 км. Глубине 45 и 48 км отвечают существенно молибденовые, а глубине 50—52 км — вольфрамовые. В районах распространения железорудных месторождений глубина до поверхности М 46 и 59—60 км, а в районах распространения золоторудных — 49—51 и 53 км. Сразу следует отметить, что систематические ошибки при построении схем рельефа поверхности М достигают в районах, обеспеченных данными ГСЗ,  $\pm$  (3—4) км, для других территорий складчатых областей  $\pm$  (5—6) км, а для площадей древних и молодых платформ  $\pm$  10 км [9]. Поэтому на современном уровне применения геофизики связь размещения оруденения с определенными конкретными значениями глубин до поверхности М представляется недостаточно обоснованной.

Что касается качественных зависимостей между рельефом поверхности М и распределением рудной минерализации, то, как известно, прогибы этой поверхности в большинстве случаев отвечают горным сооружениям (Урал, Мугоджары, Памир, Тянь-Шань, Енисейский кряж, Казахский мелкосопочник, Алтай, Кузнецкий Алатау, Западный и Восточный Саян, Сихотэ-Алинь, Срединно-Камчатский хребет и др.).

Однако на Урале погружению поверхности М (45—50 км) отвечает оруденение как сидерофильно-халькофильное зеленокаменной полосы, так и редкометальное — Восточно-Уральского антиклинория. Аналогичная картина отмечается на Алтае и Большом Кавказе. При этом максимальное погружение поверхности М на Кавказе (55 км и более) отвечает зоне колчеданно-полиметаллической минерализации, тогда как участкам редкометального оруденения отвечает меньшая мощность земной коры (порядка 50 км). Таким образом, связь погружений поверхности М с литофильной минерализацией является не повсеместной, а характерна лишь для тех регионов, где прогибы М совпадают на большей части площади с зонами развития пород салического комплекса. Такая картина, в частности, наблюдается в пределах не только Центрально-Казахстанского, но и Сихотэ-Алинского погружения поверхности М. Если в Центральном Казахстане региональное понижение гравитационного поля в значительной степени обусловлено предполагаемыми на глубине

метаморфическими породами кислого состава, а интенсивные локальные минимумы  $\Delta g_{\text{ост}}$  связаны с позднепалеозойскими гранитами [14], то на Сихотэ-Алине, соответственно, они обусловлены мезозойскими терригенными толщами и позднемеловыми гранитами [18].

Более тесная связь с особенностями размещения и специализации эндогенного оруденения характерна для некоторых известных структур поверхности К. Интенсивные региональные максимумы  $\Delta g$  и соответствующие им поднятия поверхности К отвечают зеленокаменной полосе и гипербазитовому поясу Урала и Мугуджар, оконтуривая зоны распространения хромитовой и медноколчеданной рудной минерализации. Относительные поднятия кровли "базальтового" слоя отмечаются в районе гор Улутая (железистые кварциты) и Большого Каратау (ванадиевая и свинцово-цинковая минерализация). Под антиклинорием Большого Кавказа поверхность К образует пологое антиклинальное поднятие, окаймленное по краям широкими синклинальными прогибами [4]. Здесь, как уже отмечалось, наиболее характерно оруденение колчеданного типа.

Аналогичные глубинные структуры известны и в пределах Иртыш-Зайсанской складчатой системы. В ней выделяются Рудно-Алтайское и Терс-Айрыское поднятия поверхности К, с которыми связано полиметаллическое и медноколчеданное оруденение. С Калба-Нарымским погружением поверхности К в этом же регионе ассоциируют гранитные пегматиты, оловянные и вольфрамовые месторождения. Вместе с тем для некоторых других структур кровли "базальтового" слоя Иртыш-Зайсанской системы характерны более сложные соотношения с металлогенией. Так, Белоубинско-Сарымсактинскому и Жарминскому погружениям поверхности К, выражающимся региональными минимумами  $\Delta g$ , соответствуют как базальтоидные, так и гранитоидные формации. С первыми связана сидерофильно-халькофильная, а со вторыми — редкометальная рудная минерализация. Различного состава оруденение отмечается также в пределах Кокчетавского поднятия поверхности К и в некоторых других районах.

В целом можно констатировать, что в благоприятных случаях, в особенности в связи с поднятиями поверхности К, выражающимися интенсивными гравитационными максимумами, удастся использовать качественные характеристики поведения глубинных границ внутри земной коры для решения отдельных вопросов стереометаллогении. Примером может служить исследование Л.Н. Овчинникова и В.Д. Баранова [27], в котором показано, что относительный подъем (или погружение) поверхности К существенно влияет на соотношение медноколчеданного и свинцово-цинкового оруденения. Что же касается непосредственных количественных связей размещения рудной минерализации с конкретными величинами глубин до поверхности К, то все, что в этом отношении было сказано о поверхности М, еще в большей степени относится к этой границе. Надежность ее выделения и отождествления в различных районах существенно ниже [9], а ошибки в определении глубин залегания могут быть проиллюстрированы на примере того же Рудного Алтая: по данным В.Н. Любецкого [21], поднятие поверхности "базальтового" слоя залегает там на глубине 16–18 км, а по данным П.С. Ревякина и В.С. Кузбегого [28] — 8–10 км.

Все изложенное позволяет считать, что дальнейшие стереометаллогенические исследования на основе геофизических данных должны быть прежде всего направлены на более детальное, комплексное геолого-

геофизическое изучение внутренней структуры и вещественного состава "гранитного" слоя, их связей с размещением и характером эндогенной минерализации. Особое место здесь занимает выделение новых и оконтуривание уже известных рудных районов [32]. Наиболее эффективным в решении этого вопроса является использование поля остаточных гравитационных аномалий для выделения районов с преобладающей литофильной минерализацией. В настоящее время можно считать твердо установленным, что кварцевожильно-грейзеновые, вольфрам-молибденовые, оловянно-вольфрамовые и редкометальные месторождения четко приурочиваются к локальным гравитационным минимумам, связанным с кислыми гранитами. Районы с касситерит-сульфидным оруденением также оконтуриваются локальными (остаточными) минимумами силы тяжести, вызываемыми гранитными плутонами, среди которых значительное место занимают наиболее кислые разновидности. Наиболее вероятной объемной моделью касситерит-сульфидного рудного района является уплотненный расслоенный аляскин-лейкогранитовый лополит, залегающий в основном на глубине (криптобатолит). Касситерит-силикатные и касситерит-сульфидные месторождения располагаются над криптобатолитом — во вмещающих (терригенных, вулканогенных, раннеинтрузивных) породах. Намечается в ряде случаев и латеральная рудная зональность: кварцевожильно-грейзеновая оловяно-рудная минерализация приурочивается непосредственно к выходам гранитных тел, касситерит-кварц-турмалиновая — к близинтрузивным зонам, касситерит-сульфидная — к более удаленным площадям, однако все типы минерализации располагаются в пределах проекции гранитного плутона на земную поверхность, т.е. в контурах локального минимума. Такие закономерности характерны для оловяно-рудных районов Приамурья и Приморья, Центрального и Восточного Забайкалья, Северо-Востока СССР, Юго-Западной Англии. Намечаются они и в пределах других территорий [5, 18, 20].

Для магматических тел, отображаемых локальными гравитационными минимумами и характеризующихся совмещенной (литофильно-халькофильной) минерализацией, устанавливается вертикальная рудно-магматическая зональность. Большая часть объема тел на глубине сложена кислыми, наименее плотными гранитами — с ними связано оловянно-вольфрамовое и редкометальное оруденение; выше, в области внутренней гранодиоритовой оболочки, локализуется преимущественно молибденовое оруденение; в самой верхней эндоконтактной оболочке, сложенной диоритами, размещается золото-полиметаллическое оруденение [23].

Халькофильные месторождения, известные в Северном Казахстане, в большинстве случаев тяготеют к крупным гранодиоритовым интрузиям крыккудукского комплекса, которые картируются повышенным магнитным полем и пониженным полем силы тяжести. Ряд других месторождений сходного типа отчетливо приурочивается к локальным положительным магнитным аномалиям, отвечающим малым штокообразным телам гранодиоритов в породах ордовика. В таких районах к перспективным площадям относятся не все участки, занятые отложениями ордовика, а лишь те, где распространены локальные максимумы  $\Delta T_a$  соответствующей морфологии. Рудная провинция Мугоджар в целом характеризуется интенсивным положительным полем силы тяжести. На этом фоне к локальным гравитационным максимумам приурочен медно-пирротинный тип оруденения, связанный с более глубокими (более плотными) горизонтами зеленокаменных пород; с относительными

минимумами связан медноколчеданный тип оруденения, приуроченный к более молодым вулканогенно-осадочным толщам [12].

Зоны колчеданно-полиметаллического и скарново-магнетитового оруденения в Западном Забайкалье концентрируются в пределах гравитационных максимумов, обусловленных фрагментарно расположенными блоками, сложенными метаморфизованными терригенно-карбонатными и вулканогенными отложениями нижнего кембрия. На гравитационном фоне, создаваемом этими породами мафического комплекса с характерной для них повышенной плотностью (Еравнинский, Абагинский и другие районы), установлена связь отдельных месторождений с локальными максимумами высокого порядка, дискордантными к господствующему простиранию изономал [22]. Таковы некоторые результаты применения региональной геофизики в металлогении.

Представляется, что дальнейшие исследования должны полнее определить круг рудных формаций и месторождений, наиболее четко выделяющихся в геофизических полях, расширить территориально применение стереометаллогенического районирования и прогнозирования; в последующем предполагается перейти к созданию объемных моделей типичных рудных районов и в наиболее благоприятных случаях к оценке прогнозных запасов отдельных металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ананьева Е.М., Дорофеев Б.В.* Геофизическая изученность глубинных зон Урала и основные результаты геофизических исследований. — В кн.: Глубинное строение Урала. М.: Наука, 1968, с. 55—68.
2. *Андреев Б.А.* Структурно-металлогенические зоны и гравитационные аномалии. — Докл. АН СССР, 1958, т. 121, № 6, с. 1063—1064.
3. *Андреев Б.А., Клушин И.Г.* Геологическое истолкование гравитационных аномалий. Л.: Гостоптехиздат, 1962. 496 с.
4. *Беляевский Н.А.* Земная кора в пределах территории СССР. М.: Недра, 1974. 280 с.
5. *Бескин С.М., Пишневский Э.Н.* Связь касситерит-сульфидных рудных районов с гранитными криптобатолитами. — Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 903—906.
6. *Беус А.А.* Геохимия литосферы. М.: Недра, 1972. 296 с.
7. *Волин А.П.* Применение сейсморазведки при решении задач рудной геологии. М.: Наука, 1969. 80 с.
8. *Вольвовский И.С., Рябов В.З., Шрайбман В.И.* Глубинное геологическое строение Ферганской впадины по геофизическим данным. — Сов. геология, 1962, № 1, с. 156—160.
9. *Вольвовский И.С.* Сейсмические исследования земной коры в СССР. М.: Недра, 1973. 208 с.
10. *Вольвовский И.С., Вольвовский Б.С.* Разрезы земной коры территории СССР по данным глубинного сейсмического зондирования. М.: Сов. радио, 1975. 268 с.
11. *Головин И.В.* Региональные геофизические данные при тектоническом и металлогеническом районировании Балтийского щита. — В кн.: Геофизические методы при тектоническом и прогнозно-металлогеническом районировании рудных регионов СССР. Л.: Недра, 1971, с. 129—138.
12. *Гольдшмидт В.И., Колмогоров Ю.А.* Использование результатов региональных геофизических съемок при прогнозно-металлогенических исследованиях. — В кн.: Геофизические поиски рудных месторождений. Алма-Ата, 1970, с. 96—101.
13. *Дубинчик Э.Я., Путинцев В.К.* Плотность и магнитная восприимчивость гранитоидных комплексов южной части Дальнего Востока как показатели условий их формирования. — Сов. геология, 1971, № 12, с. 30—43.
14. *Духовский А.А.* О закономерностях размещения редкометалльных гранитных интрузий Центрального Казахстана по геофизическим данным. — В кн.: Геофизические методы при тектоническом и прогнозно-металлогеническом районировании рудных регионов СССР. Л.: Недра, 1971, с. 23—31.

15. *Казанли Д.Н., Попов А.А., Антоненко А.И.* Глубинное сейсмическое зондирование в Центральном Казахстане. — Вестн. АН КазССР, 1959, № 4, с. 26—36.
16. *Канищев А.Д., Менакер Г.И.* Химическое строение земной коры Центрального и Восточного Забайкалья. — Геохимия, 1971, № 1, с. 3—17.
17. *Лишневский Э.Н.* Особенности размещения рудной минерализации в Забайкалье по геофизическим данным. — Сов. геология, 1972, № 6, с. 119—125.
18. *Лишневский Э.Н.* Опыт металлогенического районирования Сихотэ-Алиньской складчатой области (по геолого-гравиметрическим данным). — Сов. геология, 1974, № 6, с. 34—43.
19. *Лишневский Э.Н.* Металлогеническое районирование Бурейнского срединного массива по остаточным гравитационным аномалиям. — Сов. геология, 1975, № 6, с. 49—61.
20. *Лишневский Э.Н., Овчинников Л.Н.* Основные черты стереометаллогении восточного фланга зоны БАМ. — Геол. рудн. месторожд., 1977, № 5, с. 55—73.
21. *Любецкий В.Н.* Глубинное строение и районирование Иртыш-Зайсанской складчатой системы по геофизическим данным. — Изв. вузов. Геол. и разв., 1965, № 12, с. 3—14.
22. *Матюхин Н.Е., Сливинский А.А.* Морфология гравитационного поля и его связи с размещением эндогенного оруденения Абагинского рудного узла. — Геол. и геофиз., 1973, № 3, с. 94—100.
23. *Менакер Г.И.* Строение земной коры и закономерности пространственного размещения рудных месторождений в Центральном и Восточном Забайкалье. — Геол. рудн. месторожд., 1972, № 6, с. 3—16.
24. *Моисевко Ф.С.* Об одном способе разложения аномального гравитационного поля. — В кн.: Вопросы рудной геофизики. М.: Госгеолтехиздат, 1961, вып. 2, с. 149—154.
25. *Моисевко Ф.С.* Строение земной коры южного горного обрамления Сибири. — В кн.: Региональные геофизические исследования в Сибири. Новосибирск: Наука, 1967, с. 123—136.
26. *Моисевко Ф.С.* Связь рудных месторождений с глубинным строением земной коры и некоторые вопросы рудогенеза. — Сов. геология, 1975, № 8, с. 27—41.
27. *Овчинников Л.Н., Баранов В.Д.* Проблема стереометаллогении. — В кн.: Проблемы металлогении и рудогенеза. Алма-Ата: Наука, 1974, с. 51—71.
28. *Ревякин П.С., Кузубный В.С.* Особенности глубинного строения Рудного Алтая по геофизическим данным в связи с проблемой магматизма. — Сов. геология, 1966, № 2, с. 95—105.
29. *Романовский Н.П.* Магнитная восприимчивость и некоторые металлогенические особенности гранитоидов Востока СССР. — Сов. геология, 1976, № 12, с. 64—74.
30. Физические свойства осадочного покрова территории СССР. М.: Недра, 1967. 772 с.
31. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых. М.: Недра, 1976. 527 с.
32. *Щеглов А.Д.* Основы металлогенического анализа. М.: Недра, 1976. 295 с.
33. *Щербя Г.Н., Попов А.А.* Некоторые данные о мощности земной коры в южной части Восточного Казахстана. — Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1962, № 3, с. 18—27.

## II. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ

УДК 552.321.1.08

С.М. Бескин

### К ПРОБЛЕМЕ НОМЕНКЛАТУРЫ И ФОРМАЦИОННО-МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОЙ ТИПИЗАЦИИ ГРАНИТОВ

*"Рациональная номенклатура изверженных пород представляет серьезную задачу для совместной работы петрографов различных школ. Только путем совместной работы, путем взаимных уступок можно будет в будущем достигнуть ее. Но для этого нужно, чтобы всякий интересующийся успехами петрографии в этом направлении высказывал свою точку зрения, свои взгляды, хотя бы и в отрывочной форме, хотя бы и не задаваясь трудной, а может быть для единичного работника и непосильной задачей создать самолично целую стройную номенклатуру, имеющую шансы сделаться общепринятой".*

Ф.Ю. Левинсон-Лессинг [12, с. 134].

*"Классификация и определения горных пород не могут быть основаны на признаках, выражающих предполагаемые генетические связи между горными породами. В их основание должны быть положены признаки более объективные, не предполагаемые, а наблюдаемые".*

А.Н. Заварицкий [7, с. 13].

В 1971 г. В.И. Васильев и В.А. Черепанов обратили внимание на главное противоречие современной петрографии: эмпирически давно установлена однородность подавляющего большинства изверженных горных пород, т.е. то, что они образованы весьма небольшим количеством минеральных видов в определенных ограниченных сочетаниях; но нет представления о мере этой однородности. Очевидно, что последней может быть только минимальная часть горной породы (элементарный объем), сохраняющая состав и структуру целого; т.е. В.И. Васильев и В.А. Черепанов применили аналогию с элементарной ячейкой кристаллического вещества для минералов [4].

Как будто бы в приведенной формулировке нет нового, так как многие петрографы считали, что номенклатура изверженных горных пород должна основываться на учете минерального состава и структуры (А.П. Карпинский, Г. Розенбуш, Е.С. Федоров, А. Харкер, О. Мишель-Леви, В.Н. Лодочников, Д.С. Белянкин, А.Н. Заварицкий и др.). Но под "структурой" неизменно понималась микроструктура.

Мы полагаем, что микроструктуры "структуру целого" отражают далеко не всегда. Ведь многие изверженные горные породы сложены минеральными зернами, лишь в 2–3 раза меньшими, а нередко равными или даже большими, чем размер поля зрения поляризационного микроскопа, т.е. 4–6 мм. Следовательно, для таких горных пород необходим учет макроструктурных характеристик, но последние не разработаны. Это кажется странным. Причина, вероятно, в том, что история петрографии слишком резко разделилась на домикроскопический и микроскопический периоды.

До введения поляризационного микроскопа петрография пользовалась общегеологическими методами, в том числе макроскопическим определением горных пород. К середине XIX в. был накоплен значительный эмпирический и методический материал по макроскопии (Ф.Ю. Левинсон-Лессинг [11] особенно отмечает "Петрографию" Ф. Циркеля, 1866 г.). Но с 1867 г. для изучения горных пород особенно широко применяется поляризационный микроскоп, и это ознаменовало переворот в петрографии<sup>1</sup>. Особенно быстро развивалась петрография изверженных пород, и к началу XX в. сложилась в основном их классификация по составу, микроструктурам, генезису и вся базирующаяся на этих характеристиках терминология (Г. Розенбуш, Ф. Циркель, О. Мишель-Леви, Е.С. Федоров, А.С. Карпинский, Ф.Ю. Левинсон-Лессинг и др.). В 90-е годы XIX в. наряду с микроминералогическим направлением, все более набирая силу, развивается петрохимическое направление, а затем и экспериментальное, сопровождаемое теоретическими физико-химическими разработками (Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, Р. Дэли, Т. Барт, Дж. Иддингс, А.Н. Заварицкий и др.). Бурный расцвет петрографии в микроскопический и петрохимический периоды сопровождался ослаблением интереса к чисто геологическим вопросам, в частности к разработкам макроскопических характеристик горных пород. Например, Ф.Ю. Левинсон-Лессинг писал: "Макрофизиография так же стара, как и геология горных пород. Умелое пользование макрофизиографией нашими предшественниками в домикроскопическую эру во многих случаях оставляет далеко за собою нас, переносящих все внимание на микроскоп и химический анализ и потому часто пренебрегающих макрофизиографией" [11, с. 38]. Это высказывание в особенной степени относится к гранитам — породам, в само название которых вложено понятие об ясно видной невооруженным глазом зернистости как наиболее характерной черте макрооблика.

Как известно, состав гранитов: 25—35—38 объемн.% кварца (68—78 вес.% кремнезема) и 60—70 объемн.% полевых шпатов — достаточно устойчив, принимаемая во внимание, что это горная порода, а не минерал со строгой стехиометрией<sup>2</sup>. Известны и понятны стремления подразделить граниты на более дробные группы по содержанию кварца (кремнезема), по отношению калиевый полевой шпат/плагиоклаз (табл. 1), по отношению калия к натрию, по содержанию второстепенных и аксессуарных минералов или элементов-примесей и т.д., т.е. по составу. Несмотря на плодотворность такого подхода в тех или иных случаях при нем наталкиваешься на трудности, так как в единичных образцах по этим характеристикам может быть не проявлена геологическая индивидуальность. Для иллюстрации приведем результаты химических анализов двух групп образцов гранитов: заведомо разноформационных и одноформационных (табл. 2).

Вероятно, не будет ошибкой утверждать, что ослабление внимания к макрофизиографии привело к отсутствию строгой терминологии при характеристике горной породы — гранита — в том числе каждого штуфа, при настоящих наблюдениях в поле. А это, в свою очередь, привело к то-

<sup>1</sup> Начало применения поляризационного микроскопа относится к 1858 г. и связано с именем Г. Сорби.

<sup>2</sup> Гранитоиды с содержанием кварца менее 25% (менее 68% кремнезема) — гранодиориты, граносиениты, кварцевые диориты, кварцевые сиениты — в подавляющем большинстве случаев образуют тела, отделенные от тел гранитов резкими интрузивными контактами, и потому не могут объединяться с гранитами [2, 14, 16, 20 и др.].

Таблица 1

Минералого-химическая номенклатура габброидов и гранитоидов, по Э.П. Изоху и Б.Ф. Налетову [8], с коррективами автора

Эффузивные аналоги типовым породам		SiO <sub>2</sub> , вес. %	Содержание кварца, объемн. %	(КШ + АБ) ≥ ПЛГ
Ридлитоиды	Риолиты	68–77	30–40	Аляскитоидный гранит
			25–30	Сиеногранит
	Дациты	63–68	20–25	Граносиенит
Андезиты		57–63	10–20	Кварцевый сиенит
Базальтоиды	Андезитобазальты	52–57	0–5 (7)	Сиенит
	Базальты	43–52	0	—

Примечание. Подчеркнуты названия типовых пород.

му, что несмотря на непрерывный поток статей и монографий, посвященных проблеме гранитов и ассоциирующего редкометалльного оруденения, геологи-гранитчики часто не понимают друг друга и стремятся лично осмотреть и изучить возможно большее число массивов, что усиливает поспешность и поверхностность в полевых наблюдениях. Естественно, что при таком неудовлетворительном состоянии отражения первичных, исходных, начальных наблюдений исследователям трудно вести научные дискуссии о том, как следует классифицировать гранитоиды, какие элементарные формации и формационные типы следует выделять, и т.д.

По мнению автора, номенклатура в геологии должна исходить из принципов построения систем на различных уровнях организации вещества (табл. 3). Как видно, предлагаемая нами номенклатура гранитов начинается с макрофизиографии, т.е. с особенностей взаиморасположения кристаллов-зерен кварца и полевых шпатов (без детализации в первом приближении состава последних) в основной массе породы. Иными словами, на первый план выходит как бы структурная формула гранита, где "узлы решеток" выполнены кристаллическими зернами главных породообразующих минералов. Следовательно, в первом приближении разные типы гранитов, учитывая оговоренное выше фактическое постоянство их состава (в пределах, допустимых для горных пород), являются по отношению друг к другу как бы полиморфными видами, различающимися типом "решетки", т.е. макрофизиографией. Внутри каждого физиографического типа (вида) гранита можно выделять в

$(KШ + АБ) \approx ПЛГ$	$(KШ + АБ) \ll ПЛГ$	Обобщенные названия интрузивных пород		
<u>Гранит</u>	<u>Плагиигранит</u>	$SiO_2 = 75-77\%$ — ультракислые; $SiO_2 = 73-75\%$ — кислые; $SiO_2 = 71-73\%$ — нормальные	Граниты	Гранитоиды
<u>Адамеллит</u>	<u>Плагиаадамеллит (трондьемит)</u>	$SiO_2 = 68-71\%$ — основные		
<u>Гранодиорит</u>	<u>Плагиигранодиорит (тоналит)</u>	Гранодиориты — граносиениты		
<u>Кварцевый сиенодиорит</u>	<u>Кварцевый диорит</u>	Кварцевые диориты — кварцевые сиениты		
<u>Сиенито-диорит</u>	<u>Диорит</u>	Диориты — сиениты		Габброиды
—	<u>Габбро</u>	Габбро		

зависимости от особенностей состава любые подтипы — разновидности: более или менее кремнеземистые, более или менее плагиоклазовые или микроклиновые, более или менее щелочные, биотитовые или роговообманковые, лейкократовые или меланократовые и т.д. — и это будет по существу изоморфные разновидности. В какой мере те или иные из них (например, плагииграниты или граниты с щелочными темноцветными минералами) особенно характерны, т.е. типоморфны, для того или иного вида (физиографического типа) — это особый вопрос: он-то и требует накопления и систематизации полевого фактического материала.

Как видно, все построения сделаны, исходя из известных законов, установленных достаточно строго на минеральном уровне (см. табл. 3). Но к положениям, сформулированным выше в качестве логических (теоретических) посылок, мы<sup>1</sup> пришли эмпирически в результате пятнадцатилетнего накопления опыта по изучению многочисленных (позднепротерозойских—фанерозойских) гранитных массивов<sup>2</sup>. Геологическое картирование показало, что естественные ассоциации реально наблюдаемых гранитных тел выделяются, в первую очередь, именно по физиографии основной ткани слагающих их пород (без учета порфиroidных

<sup>1</sup> Совместно с В.Н. Лариным и Ю.Б. Мариным.

<sup>2</sup> Имеются в виду так называемые орогенные и посторогенные граниты существенно калиевого и натрово-калиевого состава массивной текстур.

Таблица 2

Сопоставление составов образцов существенно микроклиновых гранитов различных (I) и одинаковых (II) формационных типов (Казахстан)

Компоненты	I. Акжайляу			
	рибекитовые (до 2,5%) эльпидитсодержащие (до 0,3%) граниты Жамансеира		биотитсодержащие (до 3,5%) лейкограниты дуг Акжайляутаса	
	обр. 9	обр. 11	обр. 3	обр. 23
SiO <sub>2</sub>	73,76	74,76	73,67	74,35
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,08	0,30	0,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,46	13,17	13,57	13,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,19	1,29	1,10	0,98
FeO	1,64	0,82	0,94	0,99
MnO	0,06	0,02	0,05	0,06
MgO	0,34	0,62	0,18	0,17
CaO	0,53	0,63	1,07	0,51
Na <sub>2</sub> O	4,04	3,95	3,75	4,10
K <sub>2</sub> O	4,80	4,42	4,96	4,90
F	0,12	0,20	0,33	0,35
Сумма	100,04	99,96	99,91	99,98
Формационный тип, по [2]	Щелочно-гранитовый, <u>В</u>		Аляскит-лейкогранитовый, <u>Б</u>	
Лаборатория	ИМГРЭ		ЦКТГУ	
Материал	С.М. Бескин, В.Н. Ларин, А.Н. Леонтьев		С.М. Бескин, В.Н. Ларин	

вкрапленников), причем принципиально различаются граниты трех встретившихся нам физиографических типов (рис. 1—3).

Тип А. Неравнозернистые граниты с беспорядочным расположением зерен кварца и полевых шпатов, с низкой степенью агрегативности в расположении зерен одноименных минералов. Тип Б. Равнозернистые<sup>1</sup> граниты с цепочечно-агрегативным расположением субизометричных зерен кварца, когда цепи последних окружают одноразмерные агрегаты и (или реже) одиночные кристаллы полевых шпатов. Тип В. Равнозернистые граниты с "лапчато"-агрегативным и одиночным расположением изометричных зерен кварца, причем приблизительно одноразмерные агрегаты последних (чаще по 2—6 зерен) группируются в полевошпатовой массе примерно на одном и том же расстоянии друг от друга.

На некоторых плутонах подобные типы гранитов геологи ранее уже пытались выделять. Так, в коре выветривания Нигерии граниты Джос определяются по крупным, отделенным друг от друга разноформенным мутным зернам кварца; вероятнее всего, это граниты А; граниты Нгелл и Рейфилд Гона — по менее крупным изометричным и бипирамидальным

<sup>1</sup> Равнозернистыми называются граниты, у которых размеры зерен одноименных минералов в основной массе породы близки; при этом размеры зерен разноименных минералов могут значительно различаться [7, с. 48; 21, с. 12]..

II. Дуги Кента				Типовые породы, по Р. Дэли	
биотитсодержащие (0,3–1%) аляскиты		рибекитсодержащие (до 0,3%) аляскиты		щелочной гранит	аляскит
обр. 1308	обр. 1326	обр. 1311	обр. 1314		
76,04	75,58	77,50	77,14	73,30	76,47
0,15	0,15	0,20	0,15	0,11	0,07
12,04	12,67	11,42	12,04	12,33	13,03
1,98	0,85	1,15	0,52	2,58	—
0,62	0,55	0,45	0,68	1,28	1,04
0,06	0,04	0,03	0,01	0,02	0,01
0,27	0,46	—	0,36	0,26	0,06
0,14	0,87	0,32	0,63	0,46	0,45
3,10	3,50	4,00	4,40	4,55	3,53
5,10	4,80	4,20	4,40	4,20	4,81
—	—	—	—	0,54	0,08
99,90	99,47	99,27	100,33	99,63	99,55
Аляскит-лейкогранитовый, Б				—	—
ЦКТГУ				—	—
В.Н. Ларин, М.В. Минц				—	—

зернам прозрачного кварца, сросшимся чаще в виде цепочек, это граниты Б [6]. В Рудных Горах ГДР и ЧССР выделяются: древние, промежуточные и переходные граниты типов AG – 1, 2, 3, ZG – 1, 2 и AGt; молодые граниты типов IG – 1, 2, 3 и метасоматически измененные граниты типа IGm [22]. Судя по фотографиям штурфов, перечисленные группы гранитов соответствуют физиографическим типам А, Б и В. В.В. Потапьев при характеристике мезозойского плутона Сибири отмечает две главные разновидности крупнозернистых пород: граниты, у которых сильно выражена склонность к образованию мономинеральных скоплений кварца вытянутой, ветвящейся формы, и граниты, у которых это проявлено в гораздо меньшей степени [17]. Нетрудно заметить, что речь идет о гранитах Б и А. Фотографии в работе Л.П. Свириденко [19], посвященной Салминскому плутону в Карелии, дают особенно наглядные представления о гранитах А (выборгиты; порфиоровидные граниты) и Б (питерлиты и среднезернистые граниты).

Возникает вопрос, каким термином можно заменить безликие обозначения А, Б, В. В этой связи обращаем внимание на то, что Ф.Ю. Левинсон-Лессинг советовал петрографам ознакомиться с работами по строительным материалам германского профессора Гиршвальда и русского инженера А.И. Викселя [5, 11, 24]. Они имели дело с гранитами двух главных типов: диспергентного сложения, у которых разноразмерные кварцевые

Таблица 3

Схема иерархии геологических объектов применительно к гранитам

Уровни организации вещества	Основа общей систематики			
	системообразующие характеристики геологических видов			
	состав = главные элементарные компоненты и их количественные соотношения	композиция = способ взаимосвязи главных компонентов	элементарный объем = минимальная часть вещества, сохраняющая состав и композицию целого	
1	2	3	4	
Минеральный	Ионы $\text{Si}^{4+}$ и $\text{O}^{2-}$ ; $\text{Si} : \text{O} = 1 : 2$  Ионы $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ , $[\text{AlSi}_2\text{O}_8]^{2-}$ ; катионы : анионы = = 1 : 1	Каркас $[\text{SiO}_4]^{4+}$ ; из его пространственных вариаций нас интересует только одна — кварцевая  Каркасы K-Na и Na-Ca алюмосиликатов	Элементарная ячейка кристаллической структуры конкретной модификации. $\text{SiO}_2$ — кварца <sup>1</sup>  Элементарные ячейки кристаллических структур K-Na, Na и Ca-Na (кислых) полевых шпатов <sup>1</sup>	
Породный	Разноразмерные кристаллические зерна кварца и полевых шпатов: $K\alpha$ : : ПШ = (25–35) : : (70–60)	“Каркасы” из зерен кварца и полевых шпатов; из их пространственных вариаций нами выявлены три — А, Б, В	Элементарный объем минерального агрегата (породы — гранита) типа А <sup>2</sup>  То же — типа Б <sup>2</sup>  То же — типа В <sup>2</sup>	
Петроформационный	Пластовые тела — фазы гранитов А-1, А-2...; (А-1) : : (А-2) : (А-3) : : (А-4) : ... = = 3 : 3 : 2 : 1 : 0,5... То же — гранитов Б-1, Б-2...; (Б-1) : : (Б-2) : (Б-3) : (Б-4) ... = = 5 : 3 : 1,5 : 0,1...	Слоистая постройка из протяженных пластов гранитов А-1, А-2, А-3 и т.д., располагающихся соответственно снизу вверх  То же — гранитов Б-1, Б-2, Б-3, Б-4...	Элементарная колонна типового массива гранитов А <sup>3</sup>  То же гранитов Б <sup>3</sup>	

<sup>1</sup> Метризация — см. в соответствующих справочниках и учебниках. <sup>2</sup> Метризация не проведена, но наглядность дает рассмотрение характерных штуфов размером 10–20 см (см. рис. 1–3). <sup>3</sup> Ориентировочная мощность (в м) залежей гранитов: А-1=1000; А-2=1000, А-3=500, А-4≥100; Б-1=1000?, Б-2=600, Б-3=200, Б-4=20; В-1=250, В-2=200, В-3=200, В-4=л.<sup>4</sup> Массивы гранитов А любых, в том числе 100·л.

Основа общей систематики		Не основа
некоторые усложнения основы	геологические индивидулы = пространственно ограниченные реальные проявления вещества	второстепенные и акцессорные компоненты и композиции
5	6	7
Нет	Разноразмерные кристаллические зерна кварца	Ионы $\text{Al}^{3+}$ и другие элементы-примеси; дефекты решетки и т.д.
“	То же полевых шпатов	Ионы $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ и другие элементы-примеси; дефекты решетки и т.д.
Крупнозернистые, крупно-среднезернистые, среднезернистые и т.д. разновидности гранитов, соответственно А-1, А-2, А-3, А-4...	Геологические тела — фазы гранитов А-1, А-2, А-3, А-4...	Второстепенные и акцессорные минералы; варианты микроструктур; порфиридные вкрапления
То же — Б-1, Б-2, Б-3, Б-4...	То же — гранитов Б-1, Б-2, Б-3, Б-4...	
То же — В-1, В-2, В-3, В-4...	То же — гранитов В-1, В-2, В-3, В-4...	
Крутые и наклонные, в том числе подводящие, соединяющие и спутательные дайки гранитов А	Массивы гранитов А, объединяемые в комплексы — формации нормальных гранитов	Пластовые тела, крупные и наклонные дайки мелкозернистых жильных гранитов, аплитов, пегматитовидные шпильеры и т.д.
То же — гранитов Б	Массивы гранитов Б, объединяемые в комплексы — формации аляскинтов-лейкогранитов	То же, а также пегматитовые тела, кварцевые жилы, грейзены

10 км, размеров прорваны дуговыми интрузиями гранитов Б 10–30 км в диаметре; последние прорываются или огибаются линейными или дуговыми поясами малых (до 1–3 км) интрузий и даек гранитов В. Рамкой помечена необходимая характеристика номенклатуры гранитов, до сих пор не употреблявшаяся, без которой невозможны дальнейшие построения.

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4
Петроформационный	То же — гранитов В-1, В-2, В-3, В-4; (В-1) : (В-2) : (В-3) : (В-4) = 3 : 3 : 3 : 1	То же — гранитов В-1, В-2, В-3, В-4 . . .	То же гранитов В <sup>3</sup>
Геоформационный	Массивы гранитов А, Б, В и массивы предшествующих гранодиоритов (граносиенитов); $\gamma\delta : \gamma A : \gamma B : \gamma V = X : 5 : 4 : 1$	Стратифицированные, кольцевые и иного типа сооружения с возрастными соотношениями $\gamma\delta \rightarrow \gamma A \rightarrow \gamma B \rightarrow \gamma V$	Элементарный типизированный плутон <sup>4</sup>

зерна и их беспорядочные агрегаты рассеяны изолированно друг от друга среди бессвязанных зерен и агрегатов полевых шпатов — наиболее вероятно, что это граниты А; симплектного (синдетического) сложения — у которых гнездообразные, петельчатые или древовидные агрегаты кварцевых зерен образуют каркас, связующий полевошпатовую часть породы — вероятно, что это граниты Б. Кроме того, Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, ссылаясь на работу [23], отмечает, что среди гранитов могут быть разновидности с гломерозернистым (мегаморфическим, базальным) сложением, когда в компактной полевошпатовой массе вкраплены кварцевые зерна и их небольшие изолированные группы, — такая характеристика хорошо соответствует нашему типу В. Будущее покажет, какие варианты названий окажутся жизнеспособными.

Сказанного достаточно, чтобы утверждать объективность существования физиографических типов гранитов А, Б и В и введения этого признака в качестве первоочередного в номенклатуру гранитов. Пока нет метризации элементарного объема, следует пользоваться типизированными изображениями характерных штуфов, с которыми можно сличать реальные образцы (см. рис. 1—3).

Составы гранитов А, Б и В перекрываются, как это можно видеть, например, из табл. 2. Но при усреднении многих анализов все же устанавливается, что для гранитов А характерен состав нормальных гранитов, для гранитов Б — состав аляскистов-лейкогранитов, для гранитов В — состав лейкократовых субщелочных (в том числе фтор-литиевых) и щелочных (в том числе агпайтовых) гранитов [2, 3]. Однако повторяем, породу-гранит каждого отдельного штуфа можно и не распознать с точки зрения отнесения по составу к одному из этих названий, в то время как к одному из физиографических типов любой представительный образец гранита отнести, как правило, удается.

Как видно из рис. 1—3, в каждом физиографическом типе гранитов можно различать по величине зерна разновидности А-1, А-2 и т.д., Б-1, Б-2. . . , В-1, В-2. . . (см. табл. 3). Эти разновидности, как говорилось, повторяются на массивах разных регионов и различного возраста, т.е.

5	6	7
<p>То же — гранитов В</p> <p>До- и межинтрузивные вулканические и субвулканические (порфиоровые, дайковые) комплексы</p>	<p>Массивы и дайки гранитов В, объединяемые в комплексы—формации субщелочных гранитов или щелочных гранитов</p> <p>Гетерогенные полихронные плутоны и рудноинтрузивные узлы — отражение генетически связанных гранитоидных серий</p>	<p>То же, а также и альбититы</p> <p>Метасоматиты, возникшие при взаимном влиянии разновременных интрузий А, Б, В, их пневматолитов и гидротермалитов (включая измененные порфиоровые дайки и вмещающие толщи)</p>

именно ими сложена подавляющая масса индивидуализированных геологических тел, поддающихся выделению при картировании. Прочие тела — это пластовые, наклонные и крутые дайки мелкозернистых жильных гранитов и аплитов (а также, естественно, останцы основных гранитоидов — гранодиоритов, граносиенитов, кварцевых диоритов, кварцевых сиенитов и др.).

Геологическое картирование показало, что возрастная последовательность гранитного плутона в наиболее полном виде может быть представлена следующей схемой, обозначающей генетически связанную гранитную серию: граниты А → жильные граниты → граниты Б → жильные граниты → граниты В → жильные граниты. Длинными стрелками зашифрованы не только значительный возрастной интервал (5—30 млн. лет), но и появление в интервале закаленных даек<sup>1</sup> порфиритов и порфиров [14, 16 и др.]. В то же время внутри каждой ассоциации устанавливается возрастная сближенность тел однотипных гранитов, например граниты А-1 → граниты А-2 → ... → жильные граниты. Иными словами, каждая из совокупностей геологических тел — фаз гранитов А, Б и В представляет в любом из плутонов разновозрастные интрузивные комплексы. Такой вывод кажется особенно справедливым и потому, что осмотр и картирование массивов Северного Казахстана, где впервые разработано понятие о гранитном интрузивном комплексе [9], показали, что В.С. Коптев-Дворников как раз и выделял в разные интрузивные комплексы ассоциации гранитов А и Б.

Граниты (разных возрастов и регионов), относящиеся к типу А, образуют различные по форме и размерам массивы. Для гранитов типа Б характерны изометричные в плане, часто дуговые формы массивов диаметром 5—30 км, причем в разрезе устанавливается, что залежи гранитов Б перемежаются с ксенолитными пластинами гранитов А (и пластинами

<sup>1</sup> Наши наблюдения полностью подтверждают вывод Ф.Ю. Левинсона-Лессинга, что "эффузивы, соответствующие по составу гранитам, внедряются до гранитов, в то время как от интрузивного тела жилы соответствующего порфира или эффузива отходят в исключительно редких случаях" [12, с. 496].

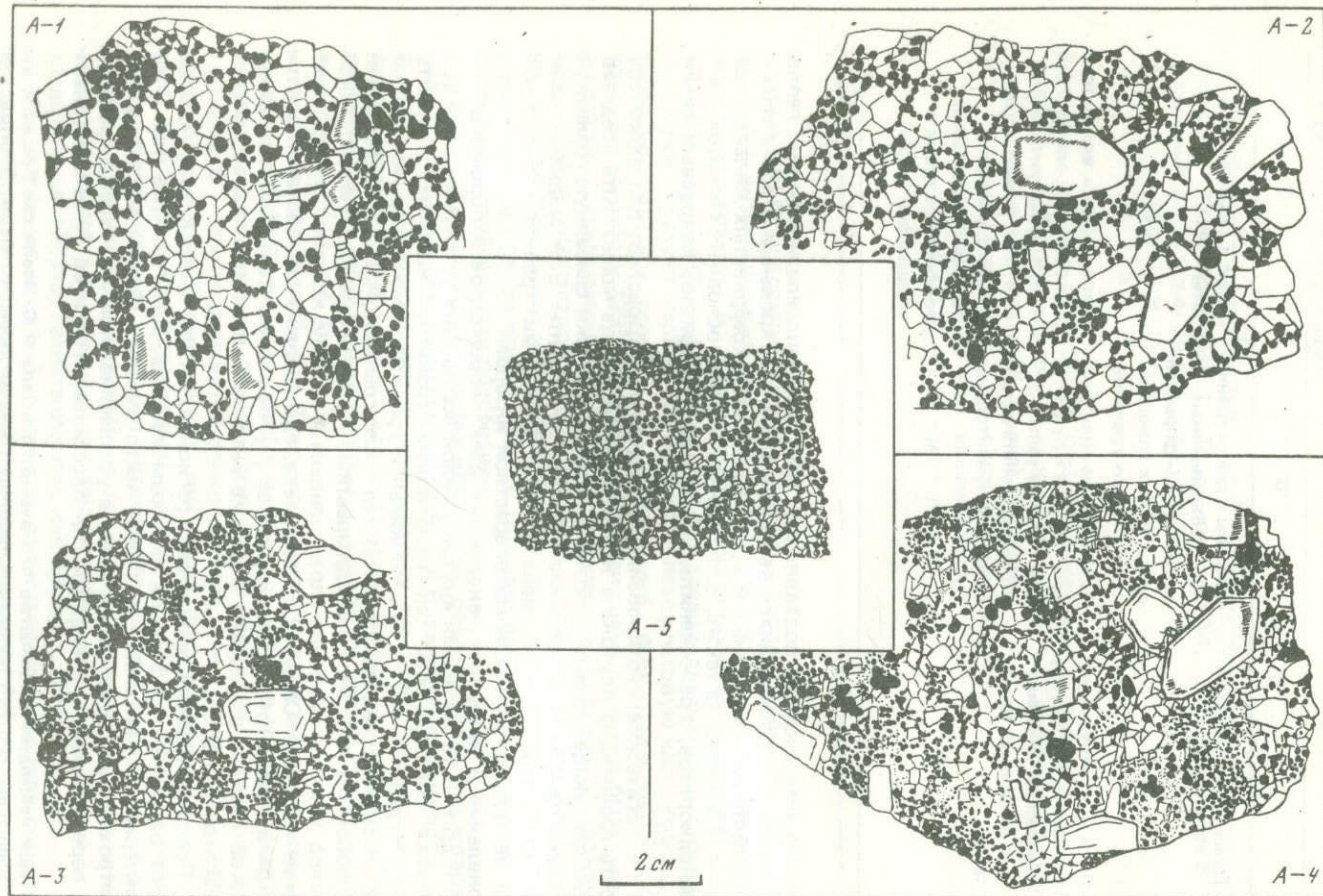


Рис. 1

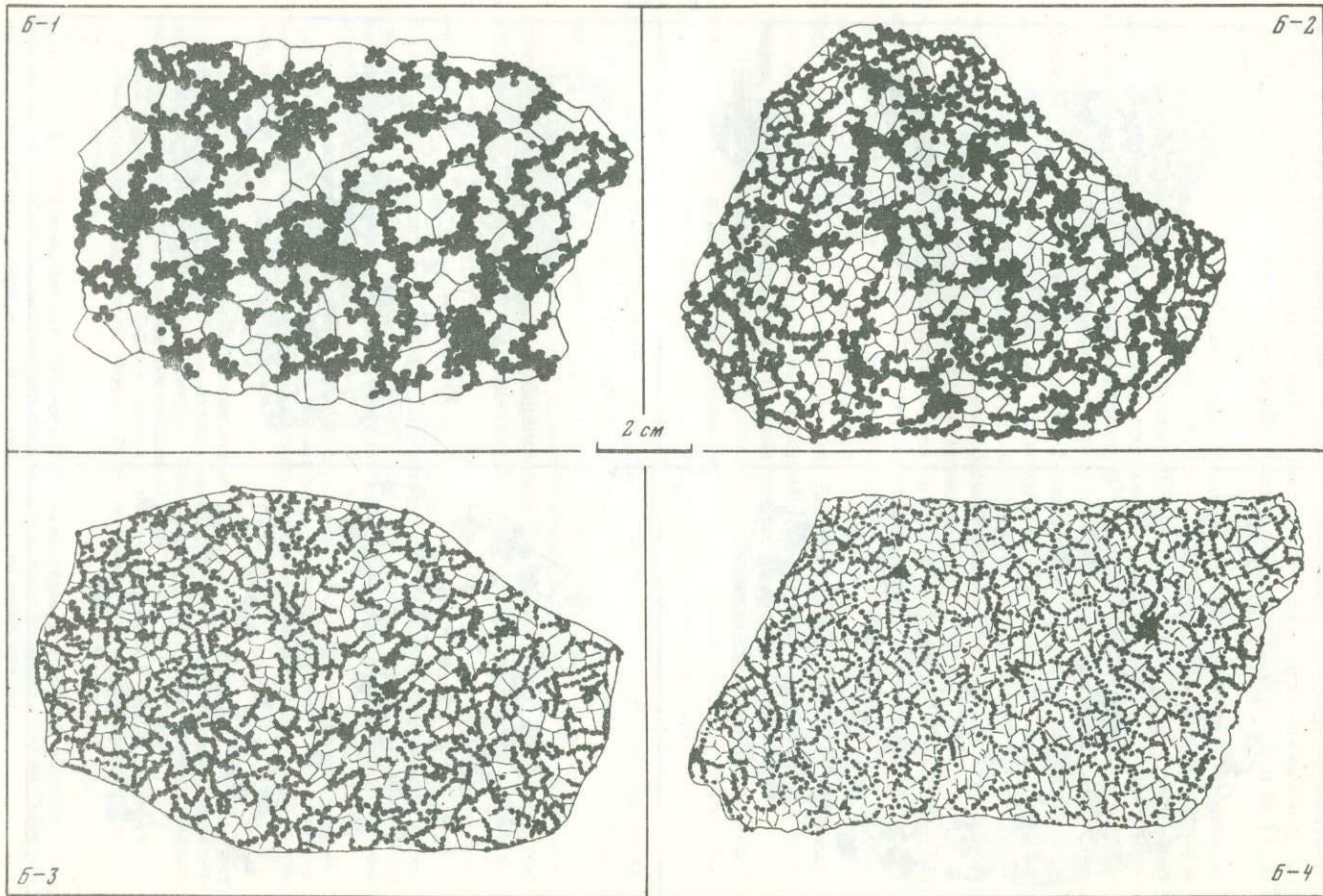
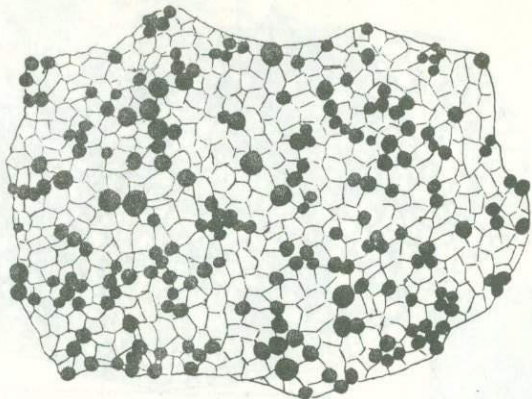
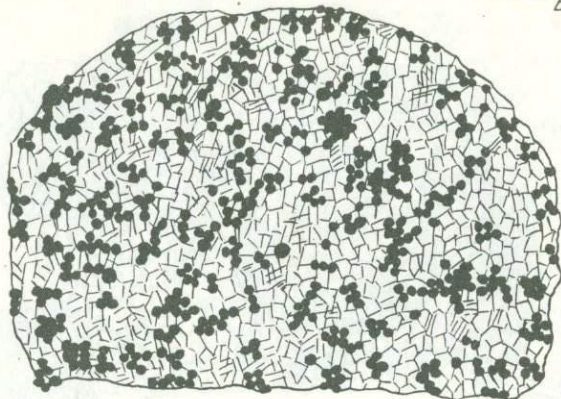


Рис. 2

B-1

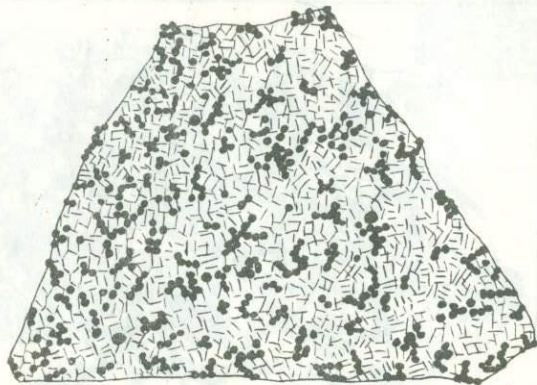


B-2



2 CM

B-3



B-4

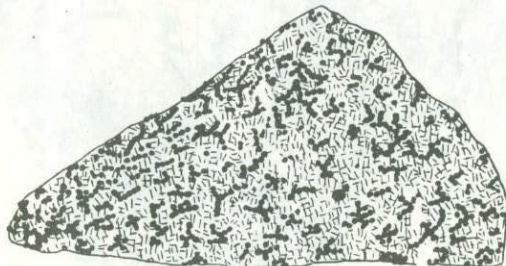


Рис. 3

более древних основных гранитоидов и вмещающих пород). Граниты В образуют малые интрузивы и дайки, вытягивающиеся в линейных и дуговых поясах, рассекающих и огибающих плутоны гранитов А и Б [1, 2, 16 и др.].

На обширных территориях однотипные разновозрастные гранитовые комплексы, входящие в состав гетерогенных плутонов, группируются в формации: гранитовую А, аляскит-лейкогранитовую Б и (учитывая разницу составов пород крайних подтипов) лейкократовую субщелочно-гранитовую В<sup>I</sup> и щелочно-гранитовую В<sup>II</sup>. Например, в Казахстане в среднем палеозое можно выделить следующие формации: гранитовую — боровской, зерендинский, каибский, 1-девонский комплексы; аляскит-лейкогранитовую — макинский, орлиногорский, балкашинский, 2-девонский комплексы; лейкократовую субщелочно-гранитовую — западно-майкульский комплекс; щелочно-гранитовую — лосевский комплекс. Там же в верхнем палеозое четко различаются формации: гранитовая — калдырминский, акжайляуский, калбинский комплексы; аляскит-лейкогранитовая — акчатауский, акжайляутаский, монастырский комплексы; лейкократовая субщелочно-гранитовая — подавляющая масса пегматитов Калбы; щелочно-гранитовая — керегетас-аспиринский комплекс. Нетрудно видеть, что однотипные, но без возрастной привязки формации могут быть сгруппированы в формационные типы (абстрактные формации, по Ю.А. Кузнецову [10]) гранитов тех же наименований.

Понятия "интрузивный комплекс", "формация", "формационный тип" близки и в некоторой степени могут перекрываться. Но, строго говоря, эти понятия различны: при геологических съемках локальных территорий, например листов государственной геологической карты, выделяются интрузивные комплексы; при металлогенических обобщениях в регионе — интрузивные формации; при глобальных металлогенических построениях — формационные типы (см. табл. 3).

Граниты А не продуцируют редкометальное оруденение. С массивами аляскитов-лейкогранитов Б, субщелочных В<sup>I</sup> и щелочных В<sup>II</sup> гранитов ассоциируют разнообразные редкометальные месторождения и рудопр-

---

Рис. 1. Типизированная физиография характерных образцов ведущих фаз гранитов типа "А" (черное — кварц, белое — полевые шпаты; слюды и амфиболы не изображены). Подчеркнуты неравнозернистость, порфиоровидность, малая степень агрегативности зерен кварца

А-1 — крупнозернистый; А-2 — крупно-среднезернистый; А-3 — среднезернистый; А-4 — мелко-среднезернистый (резконеравномернозернистый); А-5 — мелко-среднезернистый, относительно равномернозернистый. Форма зерен полевого шпата условная, кварца — близкая к истинной

Рис. 2. Типизированная физиография характерных образцов ведущих фаз гранитов типа "Б". Подчеркнуты равнозернистость и высокая степень агрегативности ("цепочечности") зерен кварца. Возможно присутствие порфиоровидных вкрапленников полевых шпатов (не показаны)

Б-1 — крупнозернистый; Б-2 — крупно-среднезернистый; Б-3 — среднезернистый; Б-4 — мелко-среднезернистый. Форма зерен полевого шпата условная, кварца — близкая к истинной

Рис. 3. Типизированная физиография характерных образцов ведущих фаз гранитов типа "В". Подчеркнуты разнозернистость, агрегативность (но не "цепочечность") зерен кварца и нередко присутствие округлых зерен кварца

В-1 — крупно-среднезернистый; В-2 — среднезернистый; В-3 — мелко-среднезернистый; В-4 — мелкозернистый. Форма зерен полевого шпата условная; кварца — близкая к истинной

явления [3,16 — 18 и др.]. В некоторых случаях следует подвергать ревизии на глубину проявления редких металлов, пространственно локализованные среди гранитов А, поскольку эта минерализация может указывать на более мощное оруденение, приуроченное к апикальным и надынтрузивным зонам скрытых куполов гранитов Б или В, разделенное с наблюдаемой минерализацией безрудным интервалом [15].

В заключение хотелось бы в связи с поднятыми вопросами сформулировать задачи на будущее: а) разработка приемов метризации при описании физиографических типов гранитов; б) доработка легенды, терминологии и символики с тем, чтобы перейти к формализации; в) выявление новых физиографических типов гранитов, относящихся не к гранитоидным, например габбро-плагиогранитным сериям; г) уточнение средних составов пород формационных типов и подтипов гранитов; д) установление петро-геохимических вариантов гранитоидных серий; е) составление атласа характерных плутонов и ассоциирующих рудных узлов в единой легенде; ж) совершенствование классификации редкометальных месторождений гранитовых формаций, прогнозных критериев и моделей рудообразования на предложенной основе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бескин С.М., Ларин В.Н. О глубинном строении аляскитовых массивов Казахстана. — *Металлогенетические и геологические исследования*, 1973, вып. 4, с. 17—27.
2. Бескин С.М., Марин Ю.Б. Некоторые вопросы изучения гранитоидов формаций малых и средних глубин. — *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1972, ч. 101, вып. 2, с. 203—222.
3. Бескин С.М., Марин Ю.Б. Типы редкометальных месторождений гранитовых формаций. — *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1973, ч. 102, вып. 3, с. 306—319.
4. Васильев В.И., Черепанов В.И., Черепанов В.А. Изучение уровней организации вещества. Петрография, петрология, литология. — В кн.: *Проблемы развития советской геологии*. Л., 1971, с. 146—153.
5. Виксель А.И. Испытания естественных строительных камней на их сопротивление выветриванию по методам профессора доктора И. Гиршвальда. СПб., 1910. 300с.
6. Геология месторождений редких элементов. М.: Госгеолтехиздат, 1958, вып. 2. 49 с.
7. Заварицкий А.Н. Изверженные горные породы. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 477 с.
8. Изох Э.П., Налетов Б.Ф. Принципы классификации и применения номенклатуры гранитоидов. — *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1974, ч. 103, вып. 2, с. 205—218.
9. Коптев-Дворников В.С. К вопросу о некоторых закономерностях формирования интрузивных комплексов гранитоидов. — *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1952, № 4, с. 70—89.
10. Кузнецов Ю.А. Главные типы магматических формаций. М.: Недра, 1964. 386 с.
11. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Введение в историю петрографии. Л.: ОНТИ, 1936. 136 с.
12. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1949. Т. I. 450 с.
13. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1955. Т. IV. 446 с.
14. Марин Ю.Б., Эфрос Б.Д. Геологическое строение и типы пегматитовых полей Зерендинского плутона (Северный Казахстан). — *Зап. Ленингр. горн. ин-та*, 1968, т. 55, вып. 2, с. 49—73.
15. О геологической позиции и вертикальной зональности грейзенов Акчатау и Восточного Коунрада (Центральный Казахстан). — *Геол. рудн. местор.*, 1973, № 5, с. 46—53/С.М. Бескин, В.Н. Ларин, Ю.Б. Марин, Г.Л. Рубо.
16. О геологической позиции редкометальных щелочных гранитов Чингиза — Тарбагатай в связи с обоснованием их магматического генезиса. — В кн.: *Редкометальные граниты и проблема магматической дифференциации*. М.: Недра, 1972, с. 68—82 /А.Н. Леонтьев, С.М. Бескин, В.И. Казарин, В.Н. Ларин.
17. Потальев В.В. Внутреннее строение и рудоносность мезозойского гранитного массива. — В кн.: *Гранитоидные массивы Сибири и оруденение*. Новосибирск: Наука, 1971, с. 5—88.

18. Редкометалльные гранитоиды Монголии. М.: Наука, 1971. 240 с./В.И. Коваленко, М.И. Кузьмин, Л.П. Зоненшайн, М.С. Нагибина, А.С. Павленко, Н.В. Владыкин, Ц. Цэден.
19. Свириденко Л.П. Петрология Салминского массива гранитов рапакиви (в Карелии). Петрозаводск: Карельск. кн. изд-во, 1968. 116 с.
20. Формационный анализ гранитоидов Западного Узбекистана — Тр. Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР, 1975, вып. 220. 455 с./Э.П. Изох, З.А. Юдалевич, А.П. Пономарева, М.В. Сухин, И.В. Мушкин, Г.Д. Шмулевич, К.К. Пятков, И.А. Пяновская, Г.Г. Сандомирский.
21. Штейнберг Д.С. Структуры горных пород. Свердловск, 1957. 63 с.
22. Fortschritte der Metallogenie im Erzgebirge. Zur Petrographie und Geochemie des Granites des Erzgebirges. — Geologie, 1972, Н. 4/5, S. 457—493/Н. Lange, G. Tischendorf, W. Pälchen u.a.
23. Hawkes L. On a partially fused quartz-feldspar-rock and on glomerogranular texture. — Miner. Mag., 1929, vol. XXII, N 127, p. 163—173.
24. Hirschwald J. Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung. Berlin: Bornträgerverlag, 1912. 520 S.

УДК 553.212

С.М. Кравченко

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ БАЗИТОВЫХ И ПРОИЗВОДНЫХ МАГМ

Проблема выявления закономерностей фракционирования малых элементов при процессах дифференциации мантийных базитовых и производных магм принадлежит к числу центральных в магматической петрологии и геохимии. Автором были приведены доказательства согласованности значительного количества природных процессов дифференциации базитовых магм с моделью фракционной кристаллизации Релея—Макфи [9, 10] и возможности использования ее для анализа природных закономерностей. В дальнейшем на стыке петрологии и геохимии была разработана методика исследования природных дифференцированных ассоциаций по распределению малых элементов, включающая графические построения и расчеты уравнений регрессии на ЭВМ [11, 12].

Использование детерминированной модели фракционной кристаллизации  $C^L = C^0 (M^L/M)^{K-1}$  и  $C = KC^0 (M^L/M)^{K-1}$  (где  $C^L$ ,  $C$  и  $C^0$  концентрации микрокомпонентов в жидкой и твердой фазах и исходная концентрация,  $K$  — коэффициент или комбинированный коэффициент распределения микрокомпонента<sup>1</sup>, а  $M^L/M$  — стадия дифференциации, измеряемая отношением массы жидкой фазы к массе всей системы), описывающей фракционирование в закрытой системе при постоянном коэффициенте распределения, позволяет рассчитать важные параметры, характеризующие природные процессы:  $K$  —  $C^0$  и  $M^L/M$  — стадии фракционирования, соответствующие исследованным образцам пород и минералов.

При исследовании процессов дифференциации базитовых магм модельный подход был дополнен нами системным подходом, позволяющим наряду с процессами макрофракционирования, приводящими к неоднородностям в составе расслоенных интрузий и эффузивных и интрузивных дифференцированных серий, изучать процессы, с одной стороны, микро-

<sup>1</sup> Коэффициент равен отношению концентраций микрокомпонента в твердой фазе и в равновесной с ней жидкой фазе или соответственно средневзвешенной концентрации в ассоциации кристаллизовавшихся твердых фаз и в равновесной с ними жидкой фазе.

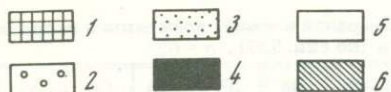
фракционирования, следствием которых являются неоднородности состава пород, сопоставимые с размерами кристаллов, с другой — мегафракционирования, обуславливающие дифференциацию в масштабе кора — верхняя мантия. В результате систематических исследований были установлены основные закономерности фракционирования малых элементов при процессах микро- и макродифференциации базитовых магм и показаны пути их применения для решения петрологических и геохимических проблем. В частности, была показана возможность различать магматические и метасоматические породы сходного состава по характеру микроразнообразности кристаллов их минералов, возможность количественного анализа концентрирования микрокомпонентов в ходе базальтового магматизма, прогнозирования состава и условий залегания магматических месторождений (связанных с расслоенными интрузиями) и вероятности нахождения гидротермальных месторождений выполнения в связи с дифференцированными комплексами, а также использования новых критериев при оценке мантийных пород в качестве возможных первоисточников базальтовых магм [12]. В результате проведенного цикла исследований в известной мере удалось заполнить пробел между исследованиями теоретических моделей и эмпирическими описаниями распределения малых элементов в природных дифференцированных ассоциациях.

За период, прошедший со времени написания работы, суммирующей результаты исследований процессов дифференциации базитовых магм [12], концепция, рассматривающая процессы кристаллизационной дифференциации, наряду с плавлением, в качестве одного из главных, ведущих процессов в эволюции состава коры и верхней мантии и формировании дифференцированных эффузивных и интрузивных формаций вместе со связанными с ними месторождениями, получила дальнейшее развитие. В литературе появилось большое количество эмпирических описаний распределения малых элементов в породах комплементарных дифференцированных серий, в том числе и в породах гранитного ряда [1, 2]. Последнее явилось подтверждением правильности высказанного ранее предположения об общем значении разработанных методов исследования как вследствие универсальности базальтовых магм, широко распространенных во все геологические эпохи и являющихся родоначальными для многих сиенитовых, нефелин-сиенитовых и гранитных магм, так и благодаря возможности использования предложенных методов для анализа геохимических особенностей интрузивных дифференцированных комплексов. В то же время группой французских авторов опубликован подробнейший анализ методики применения модели Релея—Макфи для анализа характера распределения малых элементов в базальтовых дифференцированных сериях [17, 21]. Наконец, в Геттингенском университете введен курс лекций для студентов геологических специальностей "Фракционирование редких элементов при кристаллизации" [23].

Ниже приведены новые результаты исследования процессов дифференциации магм — фракционирования малых элементов в процессе формирования уникальной ийолит-уртитовой интрузии Хибинского массива (Кольский полуостров), апатит которой является важным концентратом стронция, редких земель и фтора.

Ийолит-уртитовый комплекс Хибинского массива нами впервые исследован как расслоенная интрузия с применением методики, базирующейся на модели фракционной кристаллизации [14].

Существуют независимые геологические и геохимические доказательства принадлежности ийолит-уртитового комплекса к классу расслоен-

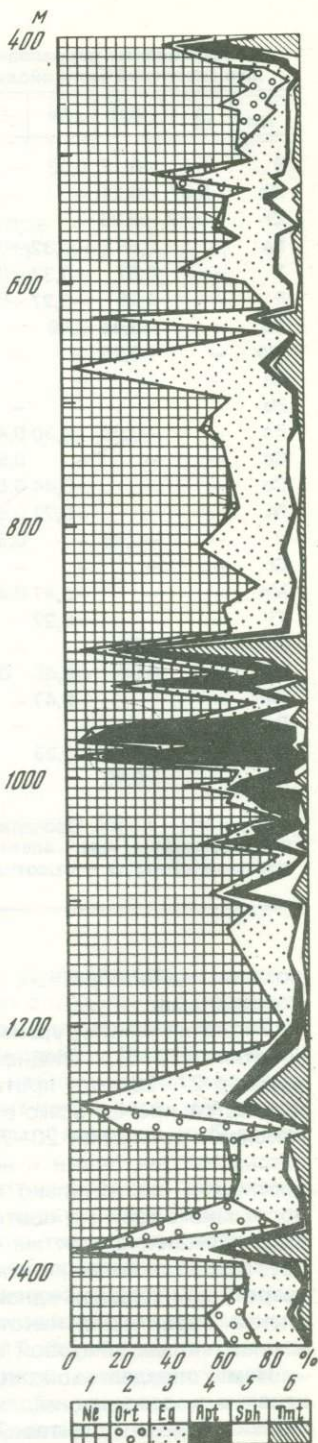


Р и с. 1. Разрез юго-восточной части ийолит-уртитовой дуги (по скв. 537)

*Нл* — нефелин, *Орт* — калиевый полевой шпат, *Арт* — апатит, *Сфн* — сфен, *Тмт* — титаномagnetит, *Ег* — эгирин-диопсид

ных интрузий. Важнейшей особенностью расчлененных интрузий является их последовательное формирование при кристаллизации от лежачего бока к висячему, в соответствии с диаграммами плавкости это выражается в появлении так называемой скрытой расчлененности — постепенном обогащении от лежачего бока к висячему минералов интрузии легкоплавкими компонентами. Геохимическими доказательствами принадлежности ийолит-уртитового комплекса к классу расчлененных интрузий являются данные о возрастании от лежачего бока к висячему (при наличии существенных колебаний) концентраций стронция и редких земель в апатитах и сфенах [14, 3] и хрома, никеля и ванадия в пироксенах и породах комплекса [8].

Наиболее существенным достижением последнего периода в исследовании геологии ийолит-уртитов являются принципиальные уточнения геологических соотношений внутри интрузии, позволяющие рассматривать комплекс как единую интрузию, сформировавшуюся в результате трех последовательных субфаз внедрения от лежачего бока к висячему [5, 11] — дорудной, рудной и пострудной. Существенно, что при таком понимании истории формирования ийолит-уртитового комплекса основные его составляющие могут рассматриваться как определенные "стратиграфические" единицы. В то же время известно, что комплекс в целом имеет сложное строение и возрастную последовательность ритмично чередующихся ийолитов, уртитов, мельтейгитов, апатит-нефелиновых и апатит-сфеновых пород от лежачего бока к висячему местами нарушают более поздние дайкообразные внедрения и поздние тектонические подвижки. Для исследования нами выбраны разрезы северо-западной и юго-восточной частей ийолит-уртитовой дуги, почти лишенные



Коэффициенты корреляции содержаний минералов и малых элементов в породах юго-восточной части ийолит-уртитовой дуги (по скв. 537),  $n = 65$

	<i>h</i>	<i>Apt</i>	<i>Ne</i>	<i>Eg</i>	<i>Sph</i>	<i>Tmt</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>	<i>Ti</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>V</i>
B	—	-0,17	0,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	-0,37	-0,24	—	—	0,31	—	—	—	0,45	—	—	—
Zr	-0,47	-0,28	—	—	—	—	-0,25	—	0,22	—	—	0,28
La	—	0,68	-0,32	-0,28	—	—	0,76	—	—	—	—	-0,25
Y	—	0,87	-0,37	-0,35	—	—	0,87	0,32	—	—	—	-0,36
P	—	0,75	-0,27	-0,42	—	—	0,72	—	—	—	—	-0,33
Ga	—	-0,44	0,49	—	—	0,28	-0,41	—	—	-0,31	—	—
Mo	—	-0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sn	—	—	—	—	0,58	—	—	—	—	—	—	—
Pb	—	—	—	—	0,42	—	—	—	—	—	—	—
Zn	—	-0,40	-0,30	0,42	—	0,65	-0,36	—	0,53	0,59	—	0,51
Cu	—	—	—	0,56	—	—	—	—	0,26	0,35	—	0,50
Co	—	—	-0,44	0,55	—	0,72	—	—	0,44	0,64	—	0,60
Ni	—	—	-0,27	0,63	—	—	—	—	—	0,53	—	0,45
V	—	-0,36	—	0,57	—	0,45	-0,29	—	0,52	0,56	0,32	—
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,27	—	—
Mn	—	—	-0,47	0,39	—	0,76	—	—	0,64	—	—	—
Ti	—	—	-0,27	—	—	0,57	—	—	—	—	—	—
Ba	—	0,24	—	—	—	—	0,25	—	—	—	—	—
Sr	—	0,90	-0,46	-0,28	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Tmt</i>	—	—	-0,47	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Sph</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Eg</i>	—	-0,38	-0,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Ne</i>	—	-0,49	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерк означает, что корреляция ниже значимой; приняты следующие сокращения: *Apt* — апатит, *Ne* — нефелин, *Eg* — эгирин-диопсид, *Sph* — сфен, *Tmt* — титаномагнетит; *h* — высотная отметка образца.

поздних дайкообразных внедрений и не осложненные тектоническими подвижками.

Геология ийолит-уртитового комплекса детально описана во многих работах [5, 6]. Специфика расслоенной ийолит-уртитовой интрузии (радиус 27–28 км, протяженность 75 км и мощность 0,05–2,0 км) заключается прежде всего в конусообразной форме (при падении к центру массива под углами 20–70°), в значительной роли для ряда ее участков разрывной тектоники и неодновременности кристаллизации близповерхностных и относительно глубинных частей, что обуславливало возможность многократных повторных внедрений. Особенностью ийолит-уртитового комплекса, так же как и расслоенного комплекса Ловозера [12, 13], является более четкое изменение концентраций малых элементов по разрезу в минералах одноименных пород, чем в самих породах. Для комплекса характерно некоторое увеличение концентрации легкоплавкой калиево-полевошпатовой составляющей пород в верхних частях разреза.

Нами определены концентрации микрокомпонентов в породах и минералах в разрезах ийолит-уртитов юго-восточного и северо-западного участков ийолит-уртитовой дуги методом нейтронной активации, обладаю-

Ni	Co	Cu	Zn	Pb	Sn	Mo	Ga	P	Y	La	Zr	Nb
-	-	-	-	0,54	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	0,46	0,50	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	0,31	-	0,29	-	-	-0,35	-	-	-	-
-	-	-	-0,36	-	-	-	-0,43	0,73	0,82	-	-	-
-	-	-	-0,45	-	-	-	-0,47	0,70	-	-	-	-
-	-	-	-0,45	-	-	-0,26	-0,47	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	0,46	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	0,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,54	0,64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

щим высокой чувствительностью и точностью. Использован неструктурный вариант метода, позволяющий выполнить определение в порошковых пробах (после облучения в реакторе) без разрушения кристаллической решетки минералов и без обработки минералов теми или иными реактивами. Нами в настоящей работе разрезы названных участков впервые сопоставлены с полным разрезом ийолит-уртитового комплекса [5, 15], а приведенные новые данные охватывают значительно больший интервал разреза, чем полученные ранее [14].

Важнейшей задачей в исследовании ийолит-уртитового комплекса является нахождение оптимального способа градуировки разреза по геохимическим характеристикам для достаточно точного сопоставления конкретных исследуемых участков с обобщенным разрезом комплекса.

Нами предпринята попытка градуировать разрез ийолит-уртитов непосредственно по характеру изменения концентраций микрокомпонентов в породах юго-восточной части дуги (рис. 1). Обработка результатов спектральных определений микрокомпонентов в ийолитах, урритах, мельтейгитах, ювитах и апатит-нефелиновых и апатит-сфеновых породах вместе с данными о количественном минеральном составе и высотной отметке

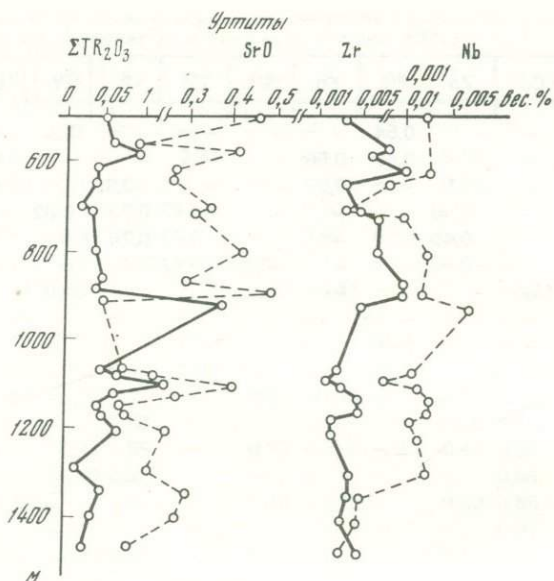
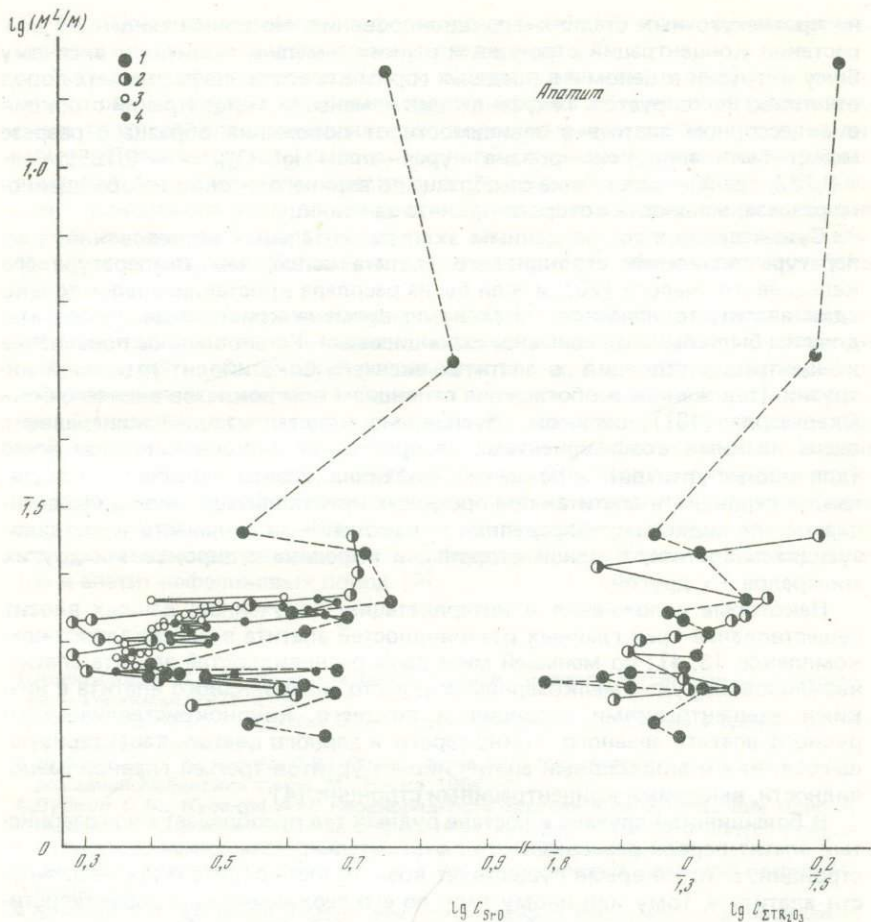


Рис. 2. Соотношение высотных отметок уртитов юго-восточной части ийолит-уртитовой дуги (скв. 537) с концентрациями в них (в в. %) : SrO,  $\Sigma TR_2O_3$  (по данным нейтронной активации), Zr и TR (по данным спектрального анализа)

каждого образца (от 1400 до 400 м) на ЭВМ ЕС 10—30 позволила выявить интересные коррелятивные связи (см. таблицу). Значимые корреляции с высотной отметкой обнаружили лишь цирконий и ниобий. Содержания апатита обнаруживают значимую отрицательную корреляцию с содержаниями эгирин-диопсида и нефелина и со всеми микрокомпонентами, связанными с этими минералами. Очень высокие коэффициенты корреляции (0,68—0,90) установлены для содержаний апатита и стронция, иттрия, лантана и фосфора. Содержания эгирин-диопсида и нефелина обнаруживают отрицательные коррелятивные связи, так же как и с микрокомпонентами, содержащимися в соответствующих минералах. Халькофильные элементы связаны главным образом с эгирин-диопсидом и титаномagnetитом, а ниобий и олово — со сфеном. Как следует из изложенных данных, индикаторами высотного и, следовательно, "стратиграфического" положения пород в принципе могут быть или цирконий и ниобий, или их отношение. Однако возрастание концентраций этих элементов в разрезе, по-видимому, целиком обусловлено наиболее общей особенностью этого разреза — преобладанием меланократовых пород в верхней части разреза, так как концентрации циркония и ниобия, а также стронция и ниобия в одноименных породах (уртитах) в том же разрезе не обнаруживают направленного изменения в зависимости от положения их в разрезе (рис. 2).

Проанализируем наиболее общую особенность расслоенных интрузий — скрытую расслоенность ийолит-уртитового комплекса.

Как следует из приведенной выше модели фракционной кристаллизации, логарифмы концентраций микрокомпонентов в породах или минералах, являющихся последовательными дифференциатами, а также логарифмы индекса стадии фракционирования при постоянстве коэффициен-



Р и с. 3. Зависимость логарифмов концентраций  $SrO$  и  $TR_2O_3$  в апатитах (а) и сферах (б) пород и руд ийолит-уртитового комплекса от логарифмов индекса фракционирования  $X$  (расстояние от образца до верхнего окончания разреза, принятого за единицу).

1 — апатиты и сферы северо-западного участка; 2 — то же, юго-восточного участка; 3, 4 — апатиты Расвумчорра и Кукисвумчорра (по данным Т.Н. Ивановой, 1963 г.). На врезке показана принципиальная схема строения ийолит-уртитового комплекса по данным работы [11] и сопоставления с ней изученных разрезов; I — дорудная субфаза — ийолиты, мельтейгиты и трахитоидные уртиты, II — рудная субфаза — массивные уртиты и апатит-нефелиновые породы, III — пострудная субфаза — ийолиты, мельтейгиты, полевешпатовые ийолиты, уртиты, ийолиты и ювиты

тов или комбинированных коэффициентов распределения должны быть пропорциональны.

Анализ рис. 3, где показаны обобщенный разрез ийолит-уртитов и характер изменения концентраций микрокомпонентов в минералах, свидетельствует, что это условие выполняется лишь в самом первом приближении. Бросается в глаза прежде всего резкое локальное уменьшение концентраций стронция в апатитах, богатых им апатит-нефелиновых рудах

на промежуточных стадиях фракционирования. Но общая тенденция возрастания концентраций стронция и редких земель в апатитах к висячему боку интрузии в целом и в пределах горизонта апатит-нефелиновых пород отчетливо фиксируется. Так, тенденция изменения концентраций стронция в аксессуарном апатите в зависимости от положения образца в разрезе может быть аппроксимирована уравнением  $\lg \text{SrO}_{ap} = -0,185 \lg X + 0,732$ , где  $X$  — расстояние от образца до верхнего окончания обобщенно-го разреза, мощность которого принята за единицу.

Существенно, что, по данным экспериментальных исследований, температура плавления стронциевого апатита выше, чем температура его кальциевого аналога [20], и если бы из расплава кристаллизовался только один апатит, то наиболее поздние по времени кристаллизации апатиты должны были бы быть наименее стронциевыми. Установленное повышение концентрации стронция в апатитах висячего бока ийолит-уртитовой интрузии (так же как и обогащение стронцием плагиоклазов висячего бока Скергаарда [18]), целиком обусловлено кристаллизацией минералов с очень низкими коэффициентами распределения стронция, прежде всего (для ийолит-уртитов) пироксена и нефелина. Резкие колебания концентраций стронция в апатитах при процессах кристаллизационной дифференциации, по-видимому, определяются изменениями количеств кристаллизующихся апатита, с одной стороны, и нефелина и пироксена и других минералов — с другой.

Некоторые осложнения в интерпретацию полученных данных вносит существование трех главных разновидностей апатита в ийолит-уртитовом комплексе [3, 4]: по меньшей мере двух разновидностей апатита апатит-нефелиновых руд — мелкозернистого, часто сахаровидного апатита с низкими концентрациями стронция и позднего, крупнокристаллического рудного апатита зеленого, темно-серого и черного цветов, характеризующегося, как и аксессуарный апатит ийолит-уртитов третьей главной разновидности, высокими концентрациями стронция [4].

В большинстве случаев в составе рудных тел преобладает мелкозернистый апатит первой разновидности с относительно невысоким содержанием стронция. В то же время существует возможность судить о принадлежности апатита к тому или иному типу по его геохимическим характеристикам. Такой геохимической характеристикой может быть  $\text{Eu}^{II}/\text{Eu}^{III}$  отношение в апатитах и сфенах, рассчитанное по методу Филлпотса [20]. При этом предполагается, что поведение двухвалентного европия аналогично поведению стронция, а поведение трехвалентного европия — ближайших трехвалентных аналогов-лантаноидов (например, самария). В некоторых случаях совместное решение системы из четырех уравнений оказывается невозможным, что свидетельствует о неравновесности апатита и сфена. Большинство неравновесных соотношений установлено для юго-восточной части ийолит-уртитовой дуги, апатит-нефелиновые породы которой в значительной мере обогащены крупнокристаллическим перекристаллизованным апатитом.  $\text{Eu}^{II}/\text{Eu}^{III}$  отношение в базальтах и андезитах, как показано в работе [19], после экспериментальной градуировки минералов и пород может быть использовано в качестве индикатора парциального давления кислорода. Аналогичная задача в принципе разрешима и для пород ийолит-уртитового состава. Отметим, что нанесение составов предположительно равновесных титаномагнетита и ильменита пород северо-западной части ийолит-уртитовой дуги на модифицированную диаграмму Линдсли [16] позволяет установить чрезвычайно низкое парциальное давление кислорода —  $10^{-14}$  бар (при общем давлении

2 · 10<sup>3</sup> бар) и температуру их формирования 815°С, что в общем соответствует данным термометрических исследований [7].

Характер распределения редких земель в апатитах в принципе аналогичен распределению стронция, однако эффект обеднения редкими землями апатитов апатит-нефелиновых пород выражен слабо, что, по-видимому, объясняется иными соотношениями температур плавления редкоземельного и кальциевого апатитов по сравнению с температурой плавления стронциевого апатита. Тенденция изменения концентрации стронция и редких земель в сфенах по разрезу ийолит-уртитов в целом свидетельствует о некотором обогащении редкими землями сфенов висячего бока интрузии.

Таким образом, оптимальным методом градуировки разреза ийолит-уртитов является использование наиболее общей особенности расслоенных интрузий — его скрытой расслоенности — и, в частности, направленного изменения концентраций стронция и редких земель в апатитах и сфенах. Определение таким образом "стратиграфического" уровня исследуемой части разреза ийолит-уртитов позволяет решать актуальные задачи прогнозирования глубины залегания апатит-нефелиновых пород и определения необходимой глубины бурения. Весьма важно, что существование скрытой расслоенности убедительно подтверждает гипотезу доминирующей роли кристаллизационной дифференциации в генезисе ийолит-уртитов и апатит-нефелиновых пород [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Александров И.В.* К геохимии лития, рубидия и фтора в гранитоидном процессе. — *Геохимия*, 1977, № 1.
2. *Александров И.В., Ларичева О.О.* К геохимии тантала и ниобия в гранитоидном процессе. — *Геохимия*, 1977, № 9.
3. *Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Померанцева Н.Г.* Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. М.: Наука, 1964.
4. *Дудкин О.Б., Кулаков А.Н.* Неоднородность окраски и люминесценции мономинеральных выделений апатита в щелочных породах Кольского полуострова. — В кн.: *Щелочные породы Кольского полуострова*. М.: Наука, 1974.
5. *Зак С.И., Каменев Е.А., Минаков Ф.В.* и др. Хибинский щелочной массив. М.: Недра, 1972.
6. *Каменев Е.А.* Геология и структура Коашвинского апатитового месторождения. М.: Недра, 1975.
7. *Когарко Л.Н.* Проблемы генезиса агапитовых магм. М.: Наука, 1977.
8. *Когарко Л.Н., Лактионова Н.В., Классова Н.С.* Геохимия элементов группы железа в ийолит-уртитовом комплексе Хибинского массива. — *Геохимия*, 1973, № 10.
9. *Кравченко С.М.* К геохимии тешенитового дифференцированного силла Каменка (Сахалин). — *Докл. АН СССР*, 1968, т. 184, № 2.
10. *Кравченко С.М.* Формация калиевых щелочных базальтоидов как источник информации о составе верхней мантии. — В кн.: *XXIII сессия МГК. Доклады советских геологов. Кора и верхняя мантия*. М.: Наука, 1968.
11. *Кравченко С.М.* Кислотно-основное взаимодействие компонентов при дифференциации базальтовых магм. — В кн.: *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука, 1971, вып. II.
12. *Кравченко С.М.* Фракционирование малых элементов при дифференциации базитовых магм. М.: Наука, 1977.
13. *Кравченко С.М., Зайцев Е.И., Шатагина Е.В.* Уран — индикатор магматических процессов формирования дифференцированных интрузий (на примере Ловозера). — *Докл. АН СССР*, 1974, т. 218, № 5.
14. *Кравченко С.М., Каменев Е.А., Минаков Ф.В.* Геохимические особенности ийолит-уртитового комплекса Хибин как следствие скрытой и ритмической расслоенности. — *Докл. АН СССР*, 1976, т. 231, № 4.
15. *Минаков Ф.В., Каменев Е.А., Калинин М.М.* Об исходном составе и эволюции ийолит-уртитовой магмы Хибинского щелочного массива. — *Геохимия*, 1967, № 8.

16. Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976.
17. Allegre C.I., Treuil M., Minster I.-F., Minster B. Systematic Use of Trace Element in Igneous Process. Part I: Fractional Crystallization Process in Volcanic Suites. — Contrib. Mineral. Petrol., 1977, vol. 60, p. 57–75.
18. Brooks C.K. On interpretation of trends in element ratios in differentiated igneous rocks, with particular reference to strontium and calcium. — Chem. Geol., 1968, vol. 3, p. 15–20.
19. Drake M.I. The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. — Geoch. at Cosmoch. Acta, 1975, vol. 55, p. 55–64.
20. Mak Donald D. Apatit, its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrence. Vien — New York: Springer-Verlag, 1973.
21. Minster I.F.-I.B., Treuil M., Allegre C.I. Systematic Use of Trace Element in Igneous Process. Part II: Inverse Problem of the Fractional Crystallization Process in Volcanic Suites. — Contrib. Mineral. Petrol., 1977, vol. 61, p. 49–77.
22. Philippotts L.A. Redox estimation from a calculation  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  in natural phases. — Earth & Planet. Sci. Lett., 1970, vol. 9, p. 257–268.
23. Usdowski H.E. Fractionierung der Spurenelemente bei der Kristallisation. Berlin — Heidelberg — New York: Springer-Verlag, 1975.

УДК 553.065.1<sup>2</sup> 068.2

А.Г. Жабин

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ДИАГНОСТИКИ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ОСАДОЧНОЙ ФАЦИИ РУДООТЛОЖЕНИЯ

Океан занимает более 70% площади планеты. Есть все основания утверждать, что в пределах фанерозоя его площадь была столь же большой. Но мы до сих пор недооцениваем размах рудообразования; происходившего в донной и придонной частях мирового океана. Хорошо известно, например, что самые крупные рудные концентрации в земной коре связаны с осадконакоплением в докембрийских осадочных и вулканогенно-осадочных комплексах [28].

Мы должны научиться диагностировать рудные тела гидротермально-осадочной фации рудоотложения.

Отдельные признаки рудных тел, возникших на дне холодноводных бассейнов (озер, морей, океана) или при разгрузке на поверхности суши термальных источников, известны литологам давно. Дополнительно разведка и эксплуатация рудных месторождений стратиформного типа обнаружили совокупность диагностических признаков рудоотложения на дне бассейнов [1, 5, 7–11, 13–15, 20, 23, 25, 27, 29, 32–35, 38–40, 43–45, 47–50].

Концентрированное рудоотложение и последующее сохранение стратиформного рудного тела имеют место в следующих случаях: 1) отсутствие придонных течений и возмущений иного рода; 2) более высокая скорость рудоотложения по сравнению со скоростью туфоотложения, не позволяющая рудному осадку разубоживаться [15]; 3) спокойная тектоническая обстановка в период рудоотложения; рудное тело не смещается относительно подходящей со стороны лежачего бока рудоподводящей системы, например, при оползнях, и не расчленяется на отдельные фрагменты; и, наконец, 4) наличие отрицательных форм рельефа в месте рудоразгрузки гидротермального потока — пологих депрессий, глубоких грабенов, желобов с застойными водами.

И.А. Богуш и Н.А. Савченко [4] на примере колчеданных месторождений в Урупском районе Северного Кавказа наглядно показали, что стратиформные рудные тела находятся в депрессиях вулканогенного палеорельефа. Это же отмечено для колчеданных месторождений Японии, Кипра [7,51].

В настоящее время достаточно подробно изучена миграция металлов с активных подводных и наземных вулканов в бассейн седиментации: при этом возникают удаленные фации осадочных руд, источник которых эндогенный, вулканогенный. Примером могут быть современные железистые, марганцевые и кремневые осадки около вулканического о. Стромболи (Тирренское море) и в подводной кальдере о. Санторин (Эгейское море).

**Формы рудных тел при синхронном росте с вмещающими породами.** Стратиформные рудные тела месторождений часто имеют форму протяженного пласта (слоя) или линзы. Однако они нередко представлены симметричными "телами вращения", когда их рудоподводящая система подходит к их лежащему боку в виде столба (оси симметрии) или когда они приближаются по форме к трехосным эллипсоидам, если рудопроводящая система выражена уплощенной системой трещин.

Если скорость накопления осадков в перпендикулярном слоистости направлении в период рудоотложения и скорость роста в этом же направлении рудного тела различны, то при разном их соотношении трехмерная форма рудного тела будет существенно отличаться [15].

Морфологически рудные тела, растущие на дне бассейна седиментации, имеют, например, такие же формы, что и рифовые известняки или гейзеритовые отложения, включенные в горизонтально залегающую слоистую свиту.

Нередко несколько стратиформных многоэтажных залежей интерпретируются как результат прерывистого рудоотложения, когда массотложение вещества имеет различную интенсивность во времени. Подобное объяснение может соответствовать действительности. Однако можно увидеть, что при постоянной скорости рудоотложения вариация скорости осадконакопления может дать точно такую же трехмерную картину соотношения руд и осадков. Эти особенности мы подробно рассмотрели и графически иллюстрировали ранее [15].

**Гравитационные агрегаты как один из главных диагностических признаков донного рудоотложения.** Принципиальная особенность минералообразования на границе донные осадки — водная толща связана с фиксированием силы тяжести (гравитации) в строении возникающих агрегатов. При росте рудных тел метасоматическим путем (в глубинных условиях или при диагенезе, катагенезе осадков) ясные гравитационные текстуры агрегатов не возникают.

Во время отложения каждый слой находился на границе донные осадки — водная толща. Следовательно, в каждый момент седиментации на распределение минеральных частиц влияло гравитационное поле Земли. В класс гравитационных текстур агрегатов входят прежде всего полосчатые седиментационные текстуры, возникающие на фронте роста слоистой последовательности, а также более сложные, вызванные деформированием полосчатых седиментационных агрегатов под действием силы тяжести.

Систематику гравитационных текстур агрегатов можно дать в следующем виде [10]: А — у р о в н и, в текстурном рисунке которых отражено пространственное положение уровня жидкости; Б — отвесы, в текстурном

рисунке которых фиксировано опускание или всплывание частиц в газе или жидкости по вертикали, т.е. вектор силы тяжести; В — гравитационного уплотнения текстуры (например, текстуры флюидального облегания жестких тел в гравитационно уплотняющих агрегатах); Г — анизотропного роста текстуры, в рисунке которых отражаются различные скорости роста индивидов и агрегатов в направлении гравитационного верха и низа во время сингенеза; Д — конвективной неустойчивости текстуры (феномен Релея — Тейлора [2] в горизонтально-слоистых средах, когда слои различаются по плотности).

**Парагенезис текстурных форм эксгальционно-осадочных руд.** В парагенезис текстур рудных тел и рудных агрегатов гидротермально-осадочной фации входят следующие их разновидности:

А — слоистые — чередование слоев, наборов слоев, ритмов; градационная ритмичность в связи с сортировкой обломков по крупности вдоль и поперек слоя [20, 38, 39];

Б — рудокластовые;

В — деформационные (атектонические) — внутрислойные оползневые, разрывные нарушения, не выходящие за контуры одного или нескольких соседних слоев, и т.п. [9];

Г — эрозионные;

Д — конкреционные;

Е — геоморфологические — строение поверхности дна, фиксируемое в форме границы между соседними слоями; в благоприятных случаях обнаруживаются волноприбойные валики, "дюны", промоины, следы жизнедеятельности организмов, псевдоморфозы по кристаллам солей, льда; следы движения пузырьков газа, формы облекания осадком различных жестких фрагментов, лежащих на поверхности слоя [9, 18, 19].

**Замещение нелитифицированных осадков рудными минералами.** Конкреция, растущая в нелитифицированном осадке в стадию его диагенеза, часто не имеет внутри каких-либо ясных признаков структурных или текстурных особенностей вмещающего осадка. Это обусловлено тем, что наружную границу твердофазового агрегата растущей конкреции можно уподобить поверхности одиночного кристалла: она *отталкивает*, отодвигает механические частицы, наполняющие питающий конкрецию осадочный ил. А в полностью литифицированном осадке конкреция растет путем *метасоматического замещения* одного твердофазового агрегата другим твердофазовым агрегатом. Лишь в этом случае появляется возможность псевдоморфно заместить какие-либо структурно-текстурные элементы осадочной породы и зафиксировать признаки метасоматического развития по осадочному субстрату.

Механизм конкрециеобразования в осадках с разной степенью литификации моделирует принципиальные особенности роста вулканогенных рудных тел в обстановке одновременно происходящей седиментации.

При изучении условий рудоотложения нередко отмечались внешне парадоксальные соотношения, когда разновидности руд, имеющие отчетливые признаки гидротермально-осадочного происхождения, постепенно и непрерывно переходят вдоль слоя в такие текстурные разновидности руд, которые не имеют практически сколько-нибудь ясных признаков продонного рудоотложения. В них отсутствуют осадочная стратификация, рудокласты, синхронные рудоотложению деформации и т.п., а также признаки метасоматического замещения какой-либо горной породы. Именно такая ситуация имеет место, например, на колчеданном место-

рождении Сибай на Урале [11]. Она была интерпретирована как интенсивная придонная пиритизация нелитифицированных кислых туфов (зернистые пирититы), сопровождавшаяся синхронным отложением на удалении от рудоподводящей системы слоистых хемогенно-осадочных пирититов.

**Фациальные переходы текстурных типов руд.** Наличие постепенных фациальных вдольслоевых (латеральных) переходов между текстурами рудных агрегатов, столь характерных для осадочных горных пород и подробно описанных литологами, — еще один важный критерий диагностики гидротермально-осадочной фации рудоотложения.

Фациальные переходы текстур рудоотложения возникают, естественно, и при разрастании метасоматических колонок. Седиментационные же фациальные переходы, возникающие при стационарном осадконакоплении, отличаются от метасоматических: 1) большой протяженностью в пространстве самой зоны перехода, которая в рудных месторождениях, например колчеданных, может достигать сотен метров [5, 9, 11, 35]; 2) наличием гравитационных текстур; 3) локализацией зоны перехода внутри слоя или ритма; 4) согласованностью геометрических контуров между текстурными формами с зонами средних содержаний металлов в рудном теле, т.е. с их зональным строением; 5) сочетанием вдольслоевых фациальных и поперечнослоевых "фазовых" переходов; первые соответствуют синхронно кристаллизующимся парагенезисам, а вторые — последовательным во времени в соответствии со стадийностью рудоотложениям и наслоению разновременных парагенезисов [31, 39].

**Распределение рудокластов в пространстве.** Разрушение уже литифицированных рудных тел сульфидного, окисного, фосфатного или карбонатного состава, находящихся на поверхности дна, описано для многих месторождений<sup>1</sup>. Само разрушение обусловлено разными причинами — взрывной вулканической деятельностью, землетрясениями, цунами, подводными течениями, туфобрекчиевыми потоками, оползнями и т.п. Соответственно различаются автохтонные рудокласты и аллохтонные. Последние могут быть перемещены вдоль слоя на многие сотни метров от своего коренного источника. Более того, при формировании надрудной толщи рудокласты могут неоднократно переотлагаться и в итоге оказаться на 50—150 м выше рудных тел по разрезу, как это имеет место, например, на колчеданных месторождениях Уруп (Северный Кавказ) и Сибай (Южный Урал). Литифицированные вулканические или вулканогенно-осадочные породы, содержащие рудокласты "первой генерации", могут разрушаться, и продукты разрушения станут источником рудокластов "второй генерации". Рудокласты фиксируются в результате их цементации нелитифицированными породами — туфами, песчаниками, карбонатными илами или рудными агрегатами последующих стадий.

Любопытно отметить, что продуктами подводного разрушения уже полностью литифицированных массивных сульфидных рудных тел могут быть кластические осадки песчаных или гравийных фракций. Далее при диагенезе они вновь цементируются и превращаются в массивные сульфидные тела [3, 51]. Рудокласты обнаруживаются внутри месторождения на любом стратиграфическом горизонте, где происходило гидротермально-осадочное рудоотложение. Таких горизонтов с рудокластами в пределах конкретного месторождения может быть несколько [16, 17, 19, 20].

<sup>1</sup>Для колчеданных месторождений см. сводку В.И. Смирнова [35] и новые работы по колчеданным месторождениям [3, 7, 9—11, 17—19, 27, 39, 51, 53].

Обнаружение вулканогенно-осадочного слоя с рудокластами внутри общего стратиграфического интервала оруденения в каком-либо конкретном месторождении позволяет сделать важный вывод: к моменту возникновения данных рудокластов вышележащая часть разреза с рудными телами отсутствовала. Таким образом, наличие в месторождении нескольких рудокластовых горизонтов позволяет расшифровать последовательность возникновения отдельных рудных тел.

При обсуждении признаков, которые позволили бы отличать истинные рудокласты от псевдоморфоз по обломкам, обычно упускается из виду обнаруженный в природе и при эксперименте дефицит некоторых размерных классов в гранулометрических спектрах истинно кластических осадков [30].

**Разрушение рудных тел моретрясениями, волнами цунами.** Существуют критические углы донных склонов, при которых осадки в стационарных условиях еще могут залежать на них гравитационно устойчиво и не сползать. Естественно, эти углы для лав, туфов, глинистых илов или кластических осадков различны. Часто величина критических углов для нелигифицированных осадков составляет  $10-20^\circ$ . Однако вулканогенные гидротермально-осадочные месторождения формируются в сейсмически активных районах. Поэтому сейсмические толчки, обуславливающие мощные подводные мутьевые и туфобрекчиевые потоки и волны цунами, обуславливают тиксотропное разжижение вулканогенно-осадочных пород, в результате чего происходит их движение при уклонах дна всего в  $2-3^\circ$ . Масса вещества, вовлекаемого в подобное движение, может быть весьма большой. Часто целые вулканогенно-осадочные свиты сложены туфобрекчиями таких потоков. Например, при рядовом японском землетрясении в 1923 г. большая "кулиса" береговых осадков мощностью около 230 м сползла вниз по склону на расстояние более 10 км и целиком заполнила донную впадину. Если внутри оползневой блока находится рудное тело, то оно переместится от места собственной его рудоподводящей системы. Возникает аллохтонное рудное тело, которое будет либо практически недеформированным, либо, напротив, расчлененным и деформированным самым радикальным образом. Примеры такого рода приведены Шермерхорном для Имберийского колчеданного пояса [52, 53].

Известняковые рифы, являющиеся характерным компонентом эффузивно-осадочного типа литогенеза, легко разрушаются с образованием обильных известняковых брекчий. Эти брекчии могут содержать рудные обломки в силикатном цементе, если они формируются в местах гидротермального минералообразования, например кембрийское сульфидное месторождение Озерное в Бурятии [9], либо могут содержать лишь силикатные или карбонатные обломки (известняковые брекчии вулкана Кракатау, возникшие после извержения 1883 г.).

Известны разнородные факторы тектоники и литодинамики морских бассейнов, обуславливающие вторичные преобразования формы, сплошности и контуров рудных тел, возникавших в донной и островодужной (субаэральной) обстановках. Перечислим некоторые из них.

1. Подводные гравитационные<sup>1</sup> потоки, в том числе мутьевые, иловые, туфобрекчиевые; они размывают осадки, перекрывающие рудные тела,

<sup>1</sup> Движущим физическим фактором гравитационной литодинамики водных бассейнов является вес самих твердых частиц, взвешенных в воде; энергия их перемещения приводит в движение вмещающие массы воды. Интенсивность процесса определяется градиентом плотностей "чистой" воды и взвеси.

обнажают\* и разрушают их поверхность ("... можно утверждать, что именно гравитационные перемещения выполняют в океане основную работу по реализации общего литодинамического процесса нашей планеты...") [21, с. 27]).

2. Сейсмические толчки (моретрясения), вызывающие резкое тиксотропное разжижение осадков и их движение вниз по уклонам даже в  $2-3^\circ$  [46].

3. Подводные и прибрежные обвалы, оползни; например, 9 июля 1958 г. в заливе Лития на Аляске обрушилась в воду масса горных пород около  $30\ 000\ \text{м}^3$  с высоты 900 м, заплеск воды на другой стороне залива достиг 520 м, а в океан вышла волна высотой 15 м со скоростью 100 миль/ч; донные осадки были буквально "соскоблены" и перемешаны с обвалившимися скальными породами.

4. Глубинные разломы, "вязко" затухающие в вышележащих нелигифицированных или частично литифицированных слоистых осадочных и осадочно-вулканогенных толщах, включающих рудные тела.

5. Моретрясения и подводные вулканические взрывы, сопровождающиеся возникновением цунами и сейшей [41, 42].

**Ложные и истинные эпигенетические соотношения руд и вмещающих их пород.** Для гидротермально-осадочной фации рудоотложения характерно проявление ложных "эпигенетических" мега- и микротекстурных форм соотношения руд с вмещающими вулканогенно-осадочными породами. Такие формы отмечаются во многих месторождениях, и их отличие от действительно эпигенетических соотношений имеет принципиальное значение [37, 48]. При гравитационном сползании осадков, представляющих собой чередование рудных и нерудных слоев, возникают "брекчии", в которых в виде обломков и цемента могут быть либо руды, либо осадки. Это будет зависеть от относительной скорости литификации рудных и нерудных слоев к моменту брекчирования. Если в подобном случае обломки литифицированных осадков окажутся цементированными нелигифицированным сульфидным илом, то это и будет характерным примером ложной эпигенетичности руд по отношению к осадкам. В другом случае клинья рудного осадка могут проникать в нижележащий безрудный слой; это связано с появлением конвективной неустойчивости — чередующиеся тяжелые (рудные) и легкие нелигифицированные слои имеют тенденцию к взаимному обмену местом [2]. Если гидротермально-осадочное рудное тело не оторвано оползнем от своей рудоподводящей системы, как это имеет место в некоторых колчеданных месторождениях Имберийского пояса или Канады [52, 53], и если оно не представляет отдаленную от данного гидротермального источника фацию хемогенного рудоотложения, то мы всегда находим со стороны лежащего бока рудного тела специфический набор признаков интенсивной гидротермальной деятельности: зональную метасоматическую переработку вулканогенных или осадочных пород, вкрапленность и штокверк рудных прожилков, изоморфное рассеяние рудных элементов в минералах. И именно здесь, в области рудоподводящей системы, встречаются не ложные, а истинные эпигенетические формы взаимоотношения руд и вмещающих пород: прожилки, жилы, свиты жил, пересекающие слоистость и сочленяющиеся с находящимися выше по разрезу стратиформным рудным телом. Подобные истинно эпигенетические формы совершенно естественны и обычны для гидротермально-осадочной фации рудоотложения и не должны использоваться как некий сверхмощный критерий, позволяющий отрицать саму гидротермально-осадочную фацию рудоотложения: геолого-структурные

характеристики рудоподводящих систем гидротермально-осадочных рудных тел и рудоподводящих систем эндогенных месторождений принципиально не отличаются.

**Некоторые особенности рудоподводящей системы стратиформного тела.** Кроме такого важного факта, что рудоподводящая система подходит снизу к лежащему боку рудного тела, она обладает еще и рядом специфических признаков.

1. Она "обрывается" на плоскости, соответствующей поверхности дна, в момент, непосредственно предшествующий рудоотложению; именно в пределах слоев, находящихся на стратиграфическом уровне этой плоскости, мы обнаруживаем самые первые (стратиграфически самые нижние) рудокластовые горизонты.

2. Рудоподводящая система представлена либо конусообразно расширяющейся вверх зоной трещинного што́кверка, либо зоной сообщающихся микро- и макротермокарстовых пустот.

3. Соединение со слоистыми рудами лежащего бока рудного тела происходит в такой последовательности (снизу вверх по разрезу): прожилки и пустотки, выполненные "жилыми" минералами → они же с рудными минералами → густая вкрапленность, псевдоморфно фиксирующая текстуру вмещающей породы → густая вкрапленность с отчетливой послышной текстурой → массивные слоистые руды.

4. Поскольку подразумевается, что рудоносный поток, транспортировавший вещество к многоэтажной рудной залежи, фильтровался через рудоподводящую систему, то понятно, почему мы находим в последней гораздо большее число "стадий", если ориентироваться при их выделении на взаимные пересечения прожилков, нередко ритмично повторяющихся. Таким образом, та зональная колонка сульфидоотложения, которая столь типична для колчеданных месторождений [12, 15] и обычно растянута в пространстве в виде последовательных рудных тел, в пределах рудоподводящей системы "сжата" в пространстве. Именно поэтому мы обычно не обнаруживаем в ее пределах отражение тех "стадий" и "этапов", которые выделяем для самих рудных тел. Вероятно, этот факт аналогичен постоянно упоминаемому "одноактному" формированию геохимических ореолов в противоположность "многоактному" формированию самих рудных тел.

**Симметричное соотношение рудоподводящей системы, зональности рудных тел и околорудного ореола.** Неделимость рудообразующего процесса подразумевает наличие пространственно-симметричных соотношений между формой рудных тел, распределением в пространстве первичных текстур руд, зонами с различными средними содержаниями металлов, формой и положением рудоподводящей системы и околорудных ореолов: основные элементы симметрии должны совпадать.

Подобное совпадение удалось показать на примере гидротермально-осадочного колчеданного месторождения Сибай на Урале [18, 31]. Контуры массивных рудных тел, распределение в пространстве зон с первичными текстурами рудоотложения имеют в принципе вид симметрии:  $\infty PL_{\infty}$  ( $P$  — плоскости симметрии, перпендикулярные слоистости,  $L_{\infty}$  — ось симметрии), т.е. симметрию конуса. К этому же виду симметрии относится и зональность распределения средних содержаний металлов — медные и цинковые зоны располагаются концентрически около пирититового "ядра" и имеют форму колец, "тороидов" лежащих в плоскости слоистости и имеющих в центре ось симметрии  $L_{\infty}$  (ось вращения). При этом в каждой из пластовых линз зона с максимальным средним содер-

жанием меди ближе к центральному пиритовому ядру, чем зона с максимальным содержанием цинка. В итоге по радиусам ядра происходит единообразная смена типов руд, столь характерная для зональных колонок колчеданных месторождений различных фаций рудоотложения: серноколчеданные (пирититы) → медные → цинковые руды.

Таким образом, общая зональная колонка рудоотложения в условиях гидротермально-осадочной фации может быть "расчленена" и зафиксирована в виде нескольких последовательно возникавших рудных тел, расположенных на различных стратиграфических уровнях.

Положение зонального ореола рассеяния рудного вещества в области лежащего бока стратиформных тел, являющееся следствием нахождения здесь рудоподводящей системы, также в большинстве случаев хорошо согласуется с упомянутыми выше симметричными соотношениями и является дополнительным диагностическим критерием гидротермально-осадочной фации рудоотложения.

**Метаморфическое преобразование состава и текстурно-структурных характеристик рудных тел.** Учет проявления диагенеза, регионального метаморфизма, динамометаморфизма принципиально важен: не "сняв" мысленно эти преобразования, нельзя успешно диагностировать сингенетичность рудных тел и вмещающих пород [1, 54].

**Диагенетические преобразования** в нелитифицированных или частично литифицированных рудных и нерудных осадках происходят в следующих направлениях.

**Тектурно-структурная перестройка агрегатов:** перекристаллизация с укрупнением тонкозернистых осадков, перекристаллизация сфероцитовых и "колломорфных" агрегатов в зернистые, рост метакристаллов и порфиروبластов, возникновение рудокластов, рост конкреций, проявление атектонических деформаций (вдольслоевые оползни с брекчиями, оползневые локальные складки и т.п.), текстуры вдавливания жестких фрагментов в мягкие слои и т.п.

**Изменения состава:** смена метастабильных форм стабильными ("гидротроилит" → пирит; марказит → пирит; вюрцит → сфалерит), появление аутигенных реакционных минералов (например, реакция пиритового осадка с основным туфом приводит к образованию высокожелезистых хлоритов), смена пирротина пиритом, карбонатов железа сульфидами железа, одних окислов другими окислами.

**Изменение первоначального объема осадка** и, соответственно, его плотности; уплотнение под давлением наслаивающихся сверху пород, выделение остаточных растворов (морских в смеси с гидротермальными), облекание, "флюидальное обтекание" жестких конкреций, обломков хрупких слоев слоистостью; пережимы отдельных слоев, периодическое изменение их мощности, трещины полигонизации слоев, трещины синерезиса в конкрециях, "плутонические" и "неплутонические" жилы осадочных пород и т.п.

**Динамометаморфическое (тектоническое) преобразование стратиформных рудных тел.** Динамометаморфические преобразования стратиформных руд правильнее начинать с исследования и сравнения динамометаморфических структурных парагенезисов руд и вмещающих их пород. В зонах динамометаморфизма возникает устойчивая, часто повторяющаяся ассоциация текстурных форм — динамометаморфический структурный парагенезис [24, 26]: 1) кливаж как поверхности ламинарного течения горных пород, 2) микролитоны как слои течения, 3) тектониты нескольких типов, соответствующие режимам ламинарного течения,

4) линейность в плоскости кливажа как струи на поверхности слоев течения, 5) вязкие разрывы, комформные кливажу, как границы различных струй течения и отражение скачка скоростей, 6) поперечные к плоскостям кливажа трещины с метаморфогенными жилами, 7) гофрировка кливажа, 8) птигматитовые складки как результат сложного изгиба жестких слоев и секущих жил, погруженных в ламинарно текущую среду, 9) структуры пересечения кливажем слоистости и жестких рудных тел, 10) дифракция кливажа при обтекании участков повышенной вязкости, 11) будинаж — разрыв жестких слоев, увлекаемых ламинарно текущей средой.

С о в п а д е н и е динамометаморфических текстурных парагенезисов руд и вмещающих пород будет безусловным доказательством додинамометаморфического (доскладчатого) возраста фазы сингенеза руд.

Если рудный объект формируется в несколько этапов (стадий), то методически правильным будет начать исследование с агрегатов самых ранних этапов (стадий). Недопустимо в данном случае рассматривать объект как "единое целое": фаза динамометаморфизма может быть в различном хронологическом соотношении с продуктами сингенеза разных этапов (стадий) рудоотложения [36].

Сравнение динамометаморфических текстурных парагенезисов жестких пиритовых тел и вмещающих их пластичных аргиллитов произведено нами на примере медноколчеданного месторождения Кизил-Дере, Кавказ [13, 16].

В сульфидных месторождениях широко проявлен метаморфогенный процесс десульфуризации, т.е. потери во времени запасов протопиритовой серы. Особенно большие количества серы высвобождаются при смене: дисульфид ( $FeS_2$ ) → моносульфид ( $FeS$ ) → окисел железа ( $Fe_2O_3$ ).

Участие стратиформных рудных тел в складчатых деформациях вулканогенно-осадочной толщи приводит к радикальному изменению первичной формы рудных тел. Пласт (линза) превращается в: 1) складку простую, 2) складку сплюснутую (удвоение или утроение мощности), 3) складку птигматитовую, 4) серию линз-будин в пределах одного слоя, 5) серию разноориентированных блоков (например, Ватанабе и др., [6]).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Амштутц Г.К., Бубеничек Л. Диагенез и катагенез в осадочных минеральных месторождениях. — В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М.: Мир, 1971.
2. Артюшков Е.В. Образование конвективных деформаций в слабо литифицированных осадочных породах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1965, № 2.
3. Бозуш И.А. Рудокласты и аутигенные сульфиды кровли рудных залежей Урупских медноколчеданных месторождений. — Геол. рудн. месторожд., 1974, № 4.
4. Бозуш И.А., Савченко Н.А. Палеотопографический контроль в формировании стратиформной залежи медноколчеданных руд на Северном Кавказе. — Геол. рудн. месторожд., 1976, № 5.
5. Бутузова Г.Ю. Современный вулканогенно-осадочный железорудный процесс в кальдере вулкана Санторин (Фейское море) и его влияние на геохимию осадков. М.: Наука, 1969.
6. Ватанабе Т., Ивао С., Тацуми Т. Складчатые рудные тела рудника Окуки. — В кн.: Вулканизм и рудообразование. М.: Мир, 1973.
7. Вулканизм и рудообразование /Ред. Т.Тацуми; пер. с предисловием акад. В.И. Смирнова. М.: Мир, 1973.
8. Дзоценидзе Г.С. Роль вулканизма в образовании осадочных пород и руд. М.: Недра, 1969.
9. Дистанов Э.Г., Ковалев К.Ф. Текстуры и структуры гидротермально-осадочных колчеданно-полиметаллических руд Озерного месторождения. Новосибирск: Наука, 1975.

10. *Жабиц А.Г.* Гравитационные текстуры агрегатов в колчеданных месторождениях. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, вып. 5.
11. *Жабиц А.Г.* Две фации пиритов в вулканогенном колчеданном месторождении Сибай на Южном Урале. — Докл. АН СССР, 1974, т. 218, № 5.
12. *Жабиц А.Г.* Реакционное взаимодействие рудоносных (Cu + Zn + Pb) гидротерм с телами пиритов. — Докл. АН СССР, 1974, т. 125, № 3.
13. *Жабиц А.Г.* Текстуры деформации жесткого рудного тела. — Геол. и геофиз., 1975, № 2.
14. *Жабин А.Г.* Диагенетическое сульфидонакопление в аргиллитовой юре Кавказа как предистория колчеданного рудообразования. — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 2.
15. *Жабин А.Г.* Особенности рудных тел гидротермально-осадочной фации рудоотложения. — Геол. рудн. месторожд., 1977, № 1.
16. *Жабиц А.Г., Рябова Т.В.* Гетерогенное медноколчеданное месторождение Кизил-Дере в Дагестане. — Геол. рудн. месторожд., 1971, № 6.
17. *Жабин А.Г., Пирожник Н.А., Самсонова Н.С.* Рудные обломки в осадочно-вулканогенных породах месторождения Сибай на Урале. — Литол. и полезн. ископ., 1976, № 4.
18. *Жабиц А.Г., Шарфман В.С., Самсонова Н.С.* Реконструкция обстановки девонского вулканогенно-осадочного сульфидоотложения. — Геол. рудн. месторожд., 1974, № 2.
19. *Кадзивара И.* Признаки сингенетичного происхождения руд Куроко на руднике Саканаи. — В кн.: Вулканизм и рудообразование. М.: Мир, 1973.
20. *Калугин А.С.* Атлас текстур и структур вулканогенно-осадочных пород Алтая. Л.: Недра, 1970.
21. *Лонгинов В.В.* Очерки литодинамики океана. М.: Наука, 1973.
22. *Митряева Н.М.* Текстурные признаки относительного времени рудоотложения и динамометаморфизма на стратиформных свинцово-цинковых месторождениях Казахстана. — Геол. рудн. месторожд., 1977, № 4.
23. *Митряева Н.М., Каюпова М.М., Покровская И.В., Яренская М.А.* Процессы минералообразования на полигенных месторождениях Казахстана. — В кн.: Проблемы металлогении и рудогенеза. Алма-Ата: Наука, 1974.
24. *Паталаха Е.И.* Механизм возникновения структур течения в зонах смятия. Алма-Ата: Наука, 1970.
25. *Паталаха Е.И.* Гидротермально-осадочные конкреционные руды месторождения Текели. — Геол. рудн. месторожд., 1975, № 6.
26. *Паталаха Г.Б.* Рудный динамометаморфический структурный парагенезис. — Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1977, № 3.
27. *Покровская И.В., Ковриго О.А.* О вулканогенно-осадочном происхождении слоистых полиметаллических руд Риддер-Сокольного месторождения. — Геол. рудн. месторожд., 1970, № 3.
28. *Полов В.М.* Стратиформные месторождения докембрия. — В кн.: Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Наука, 1975, вып. 4, кн.2.
29. *Реслер Г.И., Бауман Л., Фандрих К., Шеффлер Х.* Геосинклинальный магматизм и подводно-гидротермальные рудные месторождения. — В кн.: Геология и геохимия рудных месторождений. М.: Мир, 1971.
30. *Романовский С.И.* Седиментологические основы литологии. Л.: Недра, 1977.
31. *Самсонова Н.С., Жабиц А.Г., Лутков Р.И.* Кольцевой тип зонального распределения металлов в колчеданном месторождении Сибай на Урале. — Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 5.
32. *Смирнов В.И.* Конвергентность колчеданных месторождений. — Вестн. МГУ. Сер. IV. Геология, 1960, вып. 2.
33. *Смирнов В.И.* Связь эндогенного и экзогенного рудообразования вулканогенных геосинклинальных формаций. — В кн.: Рудоносность вулканогенных формаций. М.: Госгеолтехиздат, 1963.
34. *Смирнов В.И.* Сульфидное рудообразование в субмаринных вулканогенных геосинклинальных комплексах. — В кн.: Рудоносность вулканогенных формаций. М.: Недра, 1965.
35. *Смирнов В.И.* Колчеданные месторождения. — В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968.
36. *Смирнов В.И.* Фактор времени в образовании стратиформных рудных месторождений. — Геол. рудн. месторожд., 1970, № 6.
37. *Смирнов В.И.* Согласные и секущие границы рудных тел стратиформных рудных месторождений. — В кн.: Минеральные месторождения. М.: Наука, 1976.
38. *Скрипченко Н.С.* Вулканогенно-осадочное рудообразование. М.: Недра, 1966.
39. *Скрипченко Н.С.* Гидротермально-осадочные сульфидные руды базальтоидных формаций. М.: Недра, 1972.

40. Скрипченко Н.С., Буадзе В.И., Тамбиев А.С. Некоторые вопросы генезиса колчеданных руд зоны Передового хребта. — В кн.: Колчеданные месторождения Большого Кавказа. М.: Недра, 1973.
41. Соловьев С.Л. Каталог цунами на западном побережье Тихого океана. М.: Наука, 1974.
42. Соловьев С.Л., Го Ч.Н. Карта очагов и высот цунами в Тихом океане. М.: Наука, 1976.
43. Твалчрелидзе А.Г., Ярошевич В.З., Аревадзе Д.В. и др. Температурные условия формирования серноколчеданных руд горной Абхазии в свете экспериментальных исследований. — Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 1.
44. Формозова Л.Н. Эксгалационнно-осадочные месторождения железных руд типа Лань-Диль и геологическая обстановка их образования. — В кн.: Вулканогенно-осадочные и терригенные формации. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
45. Чухров Ф.В. О термально-осадочных месторождениях. — В кн.: Минералогенезис. София, 1974.
46. Шепард Ф.П. Морская геология. Л.: Недра, 1969.
47. Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
48. Щерба Г.Н. Руды, связанные с палеовулканизмом, и некоторые их особенности. — Геол. рудн. месторожд., 1966, № 5.
49. Щерба Г.Н. Месторождения атасуйского типа. — Геол. рудн. месторожд., 1967, № 5.
50. Щерба Г.Н. Вулканогенная гипотеза генезиса колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая. — Сов. геология, 1974, № 9.
51. Constantinou G. Genesis of the conglomerate structure, porosity and collomorphic textures of the massive sulphide ores of Cyprus-Geol. — Ass. Can. Spec. Pap., 1976, N 14.
52. Roscoe W.E. Geology of the Caribou Lepsit, Bathurst, New Brunswick. — Canad. J. Earth Sci., 1971, vol. 8, N 9.
53. Schermerhorn L.f. Piritite emplacement by gravity flow. — Bol. geol. y minero., 1971, vol. 82, N 3—4.
54. Vokes F. M. A review of the metamorphism of sulphide Lepsits. — Earth Sci. Rev., 1969, vol. 5, N 2.

### III. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

---

УДК 550.8:549

**В.Г. Фекличев**

#### **ПРОБЛЕМА ПОСТРОЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ В ГЕОЛОГОПОИСКОВОЙ ПРАКТИКЕ**

##### **ВВЕДЕНИЕ**

Пространственно-временная инвариантность физико-химических закономерностей, т.е. независимость физико-химических реакций минералообразования от места и момента их протекания (момента в геологическом времени, а не в смысле длительности их протекания, и места в геодезическом пространстве, а не в смысле приуроченности к определенной геологической структуре), предопределяет единство закономерностей эволюции природных мультисистем и сходство в строении порождаемых ими геологических образований — геологических тел и связанных с ними месторождений. Таким образом, *эволюция минералогических процессов протекает по одинаковым законам в сходных физико-химических и структурно-геологических условиях и, следовательно, приводит к формированию месторождений со сходными чертами минералогического строения.*

На этом издавна основана типизация и классификация месторождений. Но большей частью минералогическое строение месторождений рассматривается во временном аспекте: выделяется последовательность стадий и генераций минерализации, обращается повышенное внимание на временные взаимоотношения минералов и минеральных парагенезисов. Это имеет большое научное и прикладное значение, однако при конкретной поисковой работе необходима пространственная привязка временных закономерностей, т.е. *временно-минералогические модели* ставятся в соответствие с *пространственно-минералогическими моделями.*

Важность построения пространственно-минералогических моделей является следствием того, что решение поисковой задачи завершается в пространстве.

##### **ПОНЯТИЕ О ПРОСТРАНСТВЕННО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ И ИХ ТИПАХ**

Пространственная минералогическая модель геологического образования, например месторождения, есть отражение характерных особенностей в закономерностях пространственного распределения минералов, минеральных комплексов или их свойств в месторождении. *Частная пространственно-минералогическая модель* отражает распределение какой-либо одной минералогической особенности, например содержания минерала-индикатора или величины типоморфного свойства минерала. *Общая*

*пространственно-минералогическая модель* отражает распределение совокупности главных минералогических особенностей.

Моделирование пространственных минералогических особенностей геологических тел и месторождений может выражаться в построении *площадных карт*, горизонтальных и вертикальных (разрезов), *объемных карт* и геологических моделей геологических и рудных тел, *линейных* (одномерных) моделей распределения минералогических особенностей, например вкрест простирания геологических пластов или зон, по вертикали минерализованных зон. Это объемное, площадное и одномерное минералогическое картирование является способом построения пространственно-минералогических моделей, наиболее близких по отражению учитываемых неоднородностей в изучаемых геологических объектах. Для поиска скрытых месторождений или для разведки их глубоких горизонтов особое значение имеет построение вертикальных одномерных и площадных профилей, а также объемных минералогических моделей.

Возможно построение и более схематичных пространственно-минералогических моделей, в которых в аналитической форме представлены закономерности пространственной изменчивости минералогических особенностей. Это могут быть поверхности тренда того или иного порядка, построенные статистической обработкой площадных минералогических карт, это могут быть уравнения регрессии, описывающие пространственное изменение свойств минералов. Возможно построение и динамических пространственно-минералогических моделей, которые с помощью систем дифференциальных уравнений описывают поведение и свойства минералов в пространстве в зависимости от действующих факторов и их длительности.

В геологопоисковой практике строятся модели, отражающие минералогические особенности, имеющие поисковое значение (минералогические поисковые признаки). Для возможности широкого использования при поисках и разведке полезных ископаемых строят обобщенные типы пространственно-минералогические модели.

Поскольку причиной пространственной минералогической неоднородности являются физико-химические и структурно-геологические условия, подчиняющиеся определенным закономерностям, выявление связи этих закономерностей со строящейся пространственно-минералогической моделью и их влияния на нее, с возможным выражением пространственно-минералогической модели в виде функции от них, наиболее плодотворно при минералогическом моделировании. Анализ литературы показывает, что ведущими факторами пространственного распределения минералов являются: в эндогенном процессе — летучесть компонентов, в экзогенном процессе — произведение растворимости веществ, степень истираемости минералов. Морфология минералов регулируется пересыщением.

#### **МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ КАРТИРОВАНИЕ КАК ОСНОВНОЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГЕОЛОГОПОИСКОВОЙ ПРАКТИКЕ**

Чтобы выявить пространственные изменения в распределении минералов и их свойств, необходимо провести наблюдения и сбор образцов в различных местах исследуемой территории. Собранные минералогические сведения могут быть нанесены на линейную, площадную или объемную карту. Такие карты являются первичным фактическим материалом

при минералогическом моделировании, а минералогическое картирование — основным методом построения пространственно-минералогических моделей.

Минералогическое картирование месторождений в СССР было предпринято еще до Отечественной войны. Я.Д. Готманом [6] была составлена минералогическая карта Коунрада, где было показано распределение содержания минералов в рудах. Минералогическому картированию колчеданных и золоторудных месторождений с целью поисков и разведки рудных тел посвящена серия работ Н.В. Петровской [14, 15]. По ее данным, картироваться могут типы руд, текстурные и структурные разновидности руд, "продуктивные" и "изменчивые" минеральные ассоциации. На одном из месторождений Киргизии С.Д. Туровским и В.Ф. Ким [21] разработана методика крупномасштабного минералогического картирования на основе анализа искусственных шлихов. Г.Н. Вертушков [2] предлагает заменить изучение вещественного состава руд при разрядке месторождений минералогическим картированием. Б.В. Чесноков (1975 г.) применил минералогическое картирование для оценки перспективности золотоносного оруденения на глубину на одном из рудных полей Урала.

При минералогическом картировании важно выявить особенности минералогической неоднородности и зональности. В участках со сложным строением количество точек наблюдений и взятых проб должно быть увеличено.

#### **ТИПЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ПОИСКОВЫХ ПРИЗНАКОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ**

Работа А.Е. Ферсмана [23] содержала сведения о многих минералогических поисковых признаках. После нее не было работ, где бы так подробно рассматривались все минералогические поисковые признаки. Нами проанализирована большая литература по отдельным минералогическим поисковым признакам, появившаяся после работы А.Е. Ферсмана.

За это время еще более возросла роль минералов-индикаторов. К рудным минералам шлихов и псевдоморфозам по рудным минералам прибавились другие индикаторные признаки, например выделенные Н.П. Юшкиным [27, 28] гомоморфные индикаторные свойства минералов. Сами типоморфные минералы, являющиеся минералами-индикаторами, особенно характерны для таких специфических геологических образований, как гранитные пегматиты и щелочные породы.

Среди типоморфных свойств минералов можно выделить три большие группы: 1) типоморфно-физические свойства, в том числе типоморфно-структурные, 2) типоморфно-морфологические, 3) типохимические [25, 26]. Круг специфических свойств в этих группах существенно расширен. Многие из этих свойств могут быть использованы при поисках [4].

Использование парагенезиса минералов в поисковых целях многоаспектно: использование парагенетических ассоциаций как индикаторов близкого оруденения (околорудных метасоматитов, околорудных экзогенных изменений), определение степени околорудных изменений для выявления надрудных аномалий и т.п. В табл. 1 дается функциональная классификация важнейших минералогических поисковых признаков.

Таблица 1

## Функциональная классификация минералогических поисковых признаков

Основные поисковые признаки	Минералогические индикаторные	Типоморфические			Парагенетические
		типоморфно-физические	типоморфно-морфологические	типохимические	
Разновидности поисковых признаков	1. Рудные минералы в валунах, шлихах и протолочках 2. Минералы-спутники 3. Гомоморфно-индикаторные свойства минералов 4. Псевдоморфозы по рудным минералам 5. Типоморфные минералы	1. Цвет 2. Изменчивость основных свойств, зависящих от состава (светопреломление, плотность, твердость, параметры элементарной ячейки и т.п.) 3. Тонкие структурно-чувствительные свойства (спектры ЭПР, Мессбауэра, люминесценция, термолюминесценция и т.п.)	1. Форма кристаллов (простые формы, габитус) 2. Микроструктурная морфология граней минералов 3. Внутренняя морфология — анатомия (зональность кристаллов, включения среды, мозаичность и т.п.) минералов	1. Качественный состав химических примесей в минерале 2. Отношение количеств определенных химических компонентов в минерале 3. Количественное содержание определенных химических компонентов в минерале	1. Ассоциации минералов, входящих в состав околорудных изменений 2. Минеральные ассоциации, занимающие определенное место в зональности месторождений и рудных тел 3. Продуктивные минеральные ассоциации
Непосредственное рудоуказание	+	-	-	+	+
Косвенное рудоуказание	+	+	+	+	+

## ВИДЫ ПРОСТРАНСТВЕННО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПОИСКОВОГО ЗНАЧЕНИЯ

Пространственно-минералогические модели поискового значения — это модели геологических объектов, совпадающие с рудными районами, месторождениями и рудными телами (в данном случае руда — синоним полезного ископаемого, за исключением горючих ископаемых и природных строительных материалов). В.И. Смирнов [18] выделил три порядка эндогенной рудной зональности. Пространственно-минералогические модели охватывают в основном второй и третий уровни классификации В.И. Смирнова. Мы выделяем по масштабу развития (величине) модели: 1) рудных районов (региональные), 2) месторождений и их участков (промежуточные), 3) отдельных рудных тел (локальные). Приведем характерные примеры.

**Региональные модели.** Классические примеры первичной эндогенной зональности рудных полей вокруг гранитоидных массивов собрал Эммонс [29] и дополнил В.И. Смирнов [18]. Минералогическая закономерность приводимого В.И. Смирновым примера зонального размещения месторождений вокруг гранитного массива заключается в последовательной смене считающихся высокотемпературными ассоциаций минералов низкотемпературными ассоциациями с удалением от массива: 1) гранат, везувиан, молибденит, висмутин, арсенопирит; 2) пирротин, арсенопирит, халькопирит; 3) арсенопирит; 4) галенит, сфалерит; 5) кварц, карбонаты, галенит, сфалерит; 6) кварц.

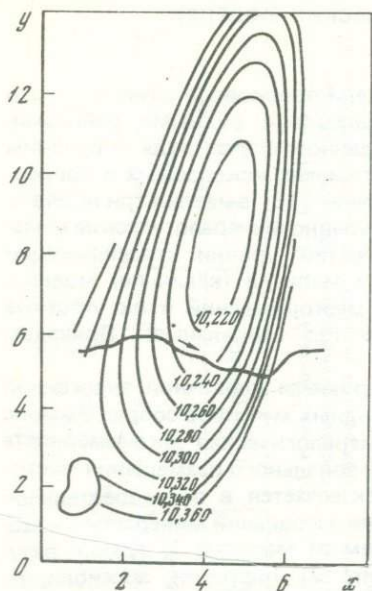
Региональная минералогическая зональность в одном из пегматитовых поясов Восточной Сибири заключается в смене с северо-запада на юго-восток: 1) основного минерального комплекса, 2) особенностей редкометальной минерализации [8].

**Модели месторождений.** Рудные месторождения занимают промежуточное положение между рудными полями и рудными телами. В одних случаях месторождение представлено одним телом, в других — в состав месторождения входит целое рудное поле. Большой же частью месторождение представляет совокупность рудных тел одинакового генетического типа, поэтому мы их и выделяем в самостоятельную группу. Месторождения, как правило, обособлены в пространстве, и редко разные месторождения переходят друг в друга постепенно.

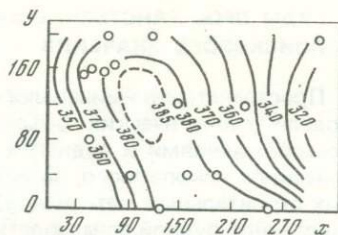
Обширная сводка по зональности эндогенных рудных месторождений (отчасти рудных полей) Д.В. Рундквиста и И.А. Неженского [16] содержит некоторые данные о минералогической зональности, но основное внимание в ней уделяется зональности рудных элементов. Имеющиеся в сводке данные демонстрируют удивительно узкий круг основных рудных минералов, создающих рудную зональность месторождений.

Направленность и распределение изменения минералогических признаков при ограниченном количестве наблюдений выявляются обработкой наблюдений методом тренда [10]. Б.В. Чесноковым (1975 г.) выявлено распределение тетраэдритовых и теннантитовых блеклых руд. Трендовая модель 3-го порядка позволила сделать вывод о генетическом единстве оруденения, о постепенном омоложении оруденения в зоне "теннантитового максимума", о перспективах глубоинной золотоносности руд (рис. 1).

Тренд-анализ применен при минералогическом картировании температурной зональности (по гомогенизации включений) одного из золоторудных месторождений. Распределение палеотемператур сложноконцентрического строения (рис. 2) подтвердило парагенетическую связь оруденения



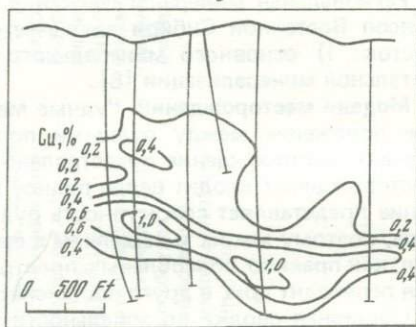
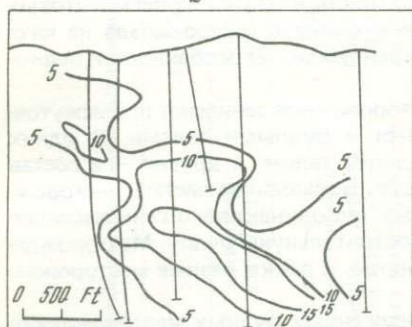
Р и с. 1



Р и с. 2

Р и с. 1. Поверхность тренда третьей степени для значений параметра  $a_0$  (Å) блеклых руд одного из рудных полей Урала (Чесноков, 1975 г.). Точки опробования не нанесены

Р и с. 2. Регрессивная поверхность третьей степени, описывающая температурное поле кварц-пиритовой ассоциации в плоскости жили одного из месторождений Забайкалья, (Пляхов, 1975 г.).

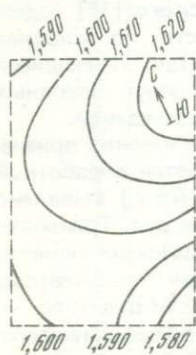


Р и с. 3

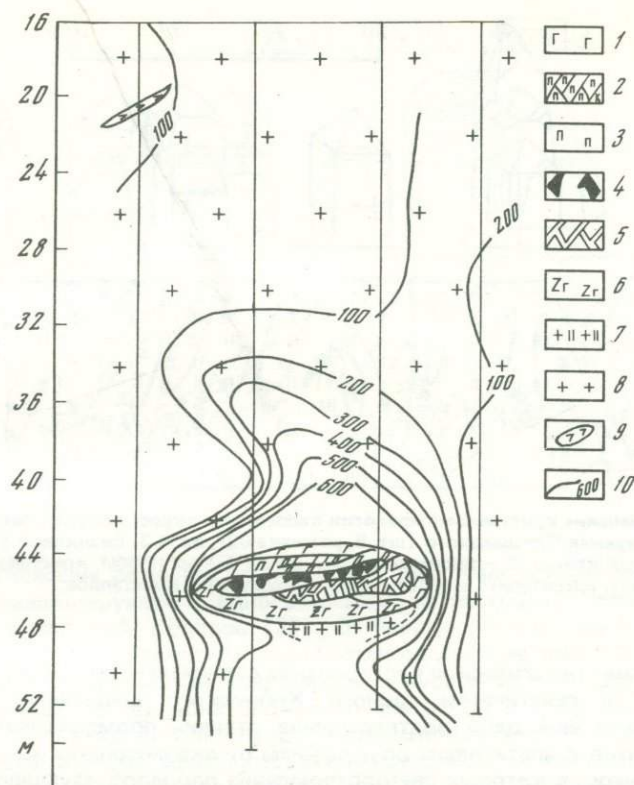
Р и с. 3. Корреляция между трендами серицитизации и распределение меди по разрезу А—D на рудопроявлении Коппер-Крик, Аризона [24]

а — серицитизация (изолинии построены по содержаниям серицита, %), б — распределение меди (содержание, %)

Р и с. 4. Карта тренда третьего порядка, характеризующая изменение среднего светопреломления породообразующего звидалита в секторе Хибинского массива [22]



Р и с. 4



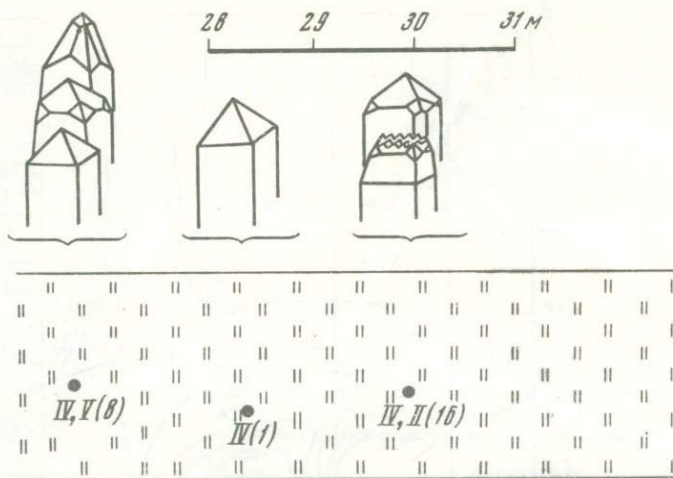
Р и с. 5. Изолинии содержания биотита в разрезе по одному из пегматитовых тел [19]

1 — зона графических структур пегматитового тела; 2 — зона блоковых структур; 3 — полевошпатовая зона; 4 — занорыш; 5 — зона выщелачивания; 6 — зона смешанных структур (графической и пегматоидной) с участками перекристаллизации и замещения (в нижней части пегматита); 7 — зона измененного гранита, обогащенного темноцветными минералами; 8 — вмещающий рапакививидный гранит; 9 — шпир пегматита; 10 — изоконцентраты минералов, г/т

со штоком юнокимммерийских плагиогранит-порфиоров, по направлению к которому и в глубину палеотемпература закономерно возрастает.

Большое значение имеет построение моделей окolorудных изменений. Карты интенсивности карбонатизации, эпидотизации, хлоритизации, серицитизации составлялись на одном из рудных полей Средней Азии [1]. Значительной в методическом плане работой является переводная статья Д.М. Хаузена и П.Ф. Керра [24]. В ней изложена методика получения карт количественной оценки окolorудных изменений при анализе на рентгеновском дифрактометре и обработке методом тренда на ЭВМ.

Получено хорошее совпадение трендов изменения пород и геохимических аномалий на нескольких рудопроявлениях (медно-молибден-порфировых), что позволило рекомендовать методику для поисков и разведки (рис. 3).



Р и с. 6. Изменение кристалломорфологии касситерита вкост простирания рудного тела месторождения Перевального (шт. 5, рассечка 62), по Н.З. Евзиковой [7]

1 — жильный кварц; 2 — пропилиты; 3 — место взятия пробы, кристалломорфологические типы касситерита в пробе, число наблюдаемых кристаллов

Оптико-минералогическое картирование с применением тренда сектора зонального и генетически единого Хибинского щелочного массива (рис. 4) дало еще одно подтверждение отличия промежуточной зоны ийолит-уртитов с апатитовым оруденением от окаймляющих зон хибинитов и фойяитов, в которых светопреломление породообразующего эвдиалита выше, чем в промежуточной зоне [22].

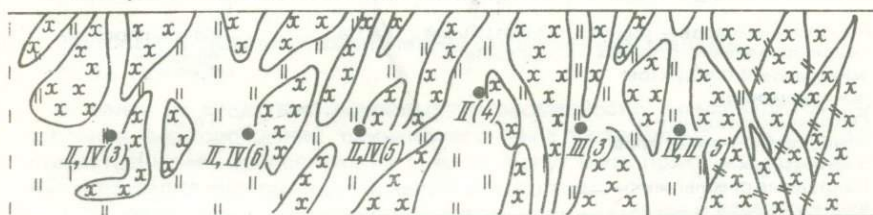
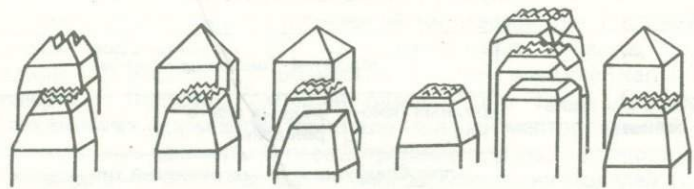
Примером одномерной пространственно-минералогической модели однотипных месторождений, получившей практическое приложение, является четкая зависимость между глубиной оруденения магно-магнетитовых месторождений Ангаро-Илимского района в Восточной Сибири и составом магно-магнетита [13]. А.И. Гинзбург [3] приводит минералогические критерии оценки уровня эрозионного среза месторождений.

**Модели рудных тел.** В связи, как правило, с четким обособлением в пространстве и относительной единичностью генетической природы пространственно-минералогические модели рудных тел имеют более простое, закономерное и единообразное строение, чем модели рудных месторождений.

Два вида вещественной зональности (стадийная и фациальная) гидротермальных рудных тел и их разновидностей, выделенные В.И. Смирновым [18], в значительной мере присущи и другим рудным телам. Существенным добавлением является то, что в пространственно-минералогическую модель рудного тела включается не только пространство самого рудного тела, но и его экзоконтактный ореол (иногда только он), симметрично к его форме построенный и заключающий индикаторные, типоморфные и парагенетические признаки.

Для некоторых гидротермальных рудных тел и особенно для некоторых пегматитов характерен эволюционный тип зональности, когда однократно поступившая порция раствора была изолирована в полости и зо-

"x" || 1   
 x x x 2   
 •IV, V(8) 3



нальное отложение вещества на ее стенках совершалось из физико-химически эволюционирующего одного и того же раствора. Пример такой зональности дает Н.А. Солодов [20]. От периферии к центру в мощном (более 100 м) теле пегматита чередуются следующие зоны: 1) вмещающее габбро, 2) графическая кварц-микроклиновная зона, 3) зона мелкозернистого альбита, 4) зона блокового микроклина I, 5) зона кварц-мусковитовых гнезд, 6) клевеландит-сподуменовая зона, 7) кварц-сподуменовая зона, 8) зона мелкопластинчатого альбита, 9) зона чешуйчатого лепидолита или зона блокового кварца, 10) зона блокового микроклина II.

Пространственно-минералогические модели рудных тел, представленные метасоматическими колонками, имеют большое поисковое значение. Ореолы распространения внешних метасоматических зон благодаря большой площади развития являются хорошим наводящим признаком. Оконтуривание нескольких внешних зон со знанием направления смены парагенезиса служит надежным указателем средоточия внутренних метасоматических зон и оруденения.

В работе О.Д. Левицкого и В.И. Смирнова [11] собраны многие интересные в практическом отношении примеры верхних безрудных зон рудных тел, в особенности верхних зон крупных крутопадающих гидротермальных рудных жил. Ореолы минералов-индикаторов (рудных минералов и их спутников в шлихах, вторичных минералов в зоне гипергенеза и т.п.) также являются пространственно-минералогическими моделями рудных тел. Выявлены ореолы темноцветных и аксессуарных минералов в гранитах около пегматитовых тел [12] (рис. 5).

Большое методическое значение для поисков и прогнозов рудных тел имеет работа Н.З. Евзиковой [7], в которой описывается распределение морфологических типов касситерита в рудных телах оловорудных месторождений Дальневосточного края (рис. 6). Это позволяет оценивать уровень эрозийного среза и прогнозировать оруденение на глубину.

**Классификация пространственно-минералогических моделей.** Анализ приведенных и других примеров показывает, что в пространственно-минералогических моделях рудных тел

Таблица 2

## Классификация пространственно-минералогических моделей

Картируемые минералогические свойства	Масштаб (величина модели)		
	рудных районов	рудных месторождений	рудных тел
	преобладающий геометрический тип модели		
1. Ореолы минералов — индикаторов оруденения (рудных минералов и продуктов их изменения)	Одномерный профиль	Карта	Карта, плоский профиль
2. Ореолы акцессорных и темноцветных минералов в интрузивах	—	”	То же
3. Надрудные ореолы жильных минералов — индикаторов оруденения	—	”	”
4. Распределение типоморфных минералов	Карта	Карта, плоский профиль	”
5. Распределение минеральных парагенезисов	—	То же	”
6. Направление смены минеральных парагенезисов	Одномерный профиль	Одномерный профиль, плоский профиль	Одномерный профиль, плоский профиль
7. Распределение продуктивных минеральных ассоциаций	—	Карта, объемная карта	Карта, объемная карта
8. Распределение типохимических свойств минералов	Одномерный профиль	Карта	Карта, плоский профиль
9. Распределение типоморфо-типоморфно-структурных свойств минералов	То же	”	То же
10. Распределение типоморфно-морфологических свойств минералов	”	”	”
11. Палеотемпературная зональность	Одномерный профиль, карта	Карта, плоский профиль	”
12. Минералогические признаки интенсивности окolorудных изменений	—	Карта	Карта, плоский профиль, объемная карта
13. Направление изменения внешней и внутренней морфологии минералов в зависимости от пересыщения	—	Одномерный профиль	Одномерный профиль, плоский профиль

ралогических моделях применялись разнообразные свойства минералов и их содержания. В классификации пространственно-минералогических моделей выделяются 13 основных минералогических свойств. В зависимости от масштаба (величины) модели меняется преобладающий геометрический тип модели. Основной геометрической формой региональных

моделей является одномерный профиль вкрест простирания линейных минерализованных зон или горизонтальная карта при концентрическом и сложном залегании минерализованных участков.

В соответствии с морфологической типизацией тел (залежей) твердых полезных ископаемых [19] на изометричные, плоские и вытянутые по одной оси выделяются объемные (карта), плоские (карта, профиль) и одномерные (профиль) модели рудных тел. Такое же разнообразие геометрических форм характерно для моделей месторождений.

Приведенные примеры и рассмотренные признаки позволили составить классификацию пространственно-минералогических моделей (табл. 2).

## ТИПОВЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И ИХ ПРИМЕРЫ

В связи со сходством основных закономерностей минералогического строения месторождений одинакового типа построенные типовые пространственно-минералогические модели могут быть применены при поисках и разведке месторождений аналогичного типа.

В типовых пространственно-минералогических моделях важно отразить взаимное расстояние между проявлением определенных минералогических особенностей, например относительную мощность разных минеральных зон, направленность и скорость изменения индикаторных и типоморфных признаков минералов по месторождению и около него.

В типовой пространственно-минералогической модели для геологического объекта определенного типа выявленные существенные минералогические особенности и их пространственное распределение должны статистически устойчиво повторяться, где бы этот объект ни находился.

Типовых пространственно-минералогических моделей не так уж много, хотя материалов для их построения накопилось достаточно. Многочисленные примеры обобщающих схем пространственного строения рудных тел, месторождений обычно лишены главного — пространственных соотношений. Имеется очень много качественных пространственно-минералогических моделей и очень мало количественных. Так, в многочисленных примерах метасоматических колонок опускаются характерные относительные мощности зон и т.п.

Пространственные количественные соотношения минералогических особенностей моделей могут найти быстрое и действенное использование в геологопоисковой практике. В работе В.А. Жарикова [9] (редкое исключение!) содержатся количественные данные о пространственных соотношениях в типовых минералогических моделях — метасоматических колонках некоторых околорудных метасоматитов; в ней приводится типовая модель березитов.

Приведенная модель березитов является примером общей и частной типовой пространственно-минералогической модели, так как в ней выражены существенные минералогические особенности, хотя и представленные небольшим числом признаков (минеральный парагенезис, качественный химический состав); а обобщающая характеристика условий минералообразования делает эту модель генетической моделью. Сравнение этой модели с моделью березитов, по В.Н. Сазонову [17], показывает, что последняя является частным случаем первой.

Примером частной типовой модели месторождения является минералогическое строение силикатно-никелевой коры выветривания по серпентинитам, построенной по материалам И.И. Гинзбурга [5].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Минералогическое картирование с построением пространственно-минералогических моделей геологических объектов в районах поисков полезных ископаемых имеет большое поисковое значение. Первоочередными задачами по решению проблемы построения и использования при поисках пространственно-минералогических моделей являются следующие: 1) сбор и обобщение сведений о поисковых признаках, совершенствование теории индикаторных, типоморфных и парагенетических свойств минералов; 2) составление типовых пространственно-минералогических моделей рудных полей, месторождений, рудных тел различных типов; 3) разработка методики и оборудования для экспрессных и автоматических минералогических определений (в том числе в полевых условиях); 4) разработка методики применения ЭВМ при построении пространственно-минералогических моделей.

Сейчас установлено, что геохимические эндогенные и экзогенные ореолы месторождений имеют большое поисковое значение. И хотя уже имеются свидетельства в пользу участия в этих ореолах тех же первичных и вторичных минералов, которые в большем количестве наблюдаются в пределах самих месторождений и рудных тел, разработка минералогической интерпретации геохимических ореолов и аномалий является первоочередной проблемой. Минералогические ореолы месторождений и рудных тел являются важным видом пространственно-минералогических моделей, имеющих непосредственное поисковое значение. Общеизвестный пример — распространение рудных индикаторных минералов в шлихах — шлиховые карты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Аралов В.А.* Роль карт послемагматического метаморфизма при детальном прогнозировании. — В кн.: Вопросы методики составления металлогенических и прогнозных карт Средней Азии. Ташкент: Наука УзССР, 1964, с. 185—203.
2. *Вертушков Г.Н.* Минералогическое картирование. — Тр. Свердлов. горн. ин-та, 1972, вып. 86, с 3—12.
3. *Гинзбург А.И.* Основные проблемы современной минералогии, связанные с практикой геолого-разведочных работ. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, ч. СУ, вып. 5, с. 513—528.
4. *Гинзбург А.И., Матиас В.В.* Использование типоморфизма минералов в поисковых целях. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972, с. 26—30.
5. *Гинзбург И.И.* Древняя кора выветривания на ультраосновных породах Урала. — Тр. ИГН АН СССР, 1946, вып. 80; 1947, вып. 81.
6. *Готман Я.Д.* Минералогическая карта Коунрада и методика ее составления. М.; Л.: ОНТИ НКТП, 1936. 64 с.
7. *Евзикова Н.З.* Практический аспект кристалломорфологии касситерита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. С1, вып. 2, с. 237—249.
8. *Емельянов Е.Л., Полетаев И.А., Вишняков Н.Н.* О региональной зональности в одном из пегматитовых поясов Восточной Сибири. — В кн.: Вопросы минералогии и геохимии пегматитов Восточной Сибири. Иркутск, 1976, с. 7—19.
9. *Жариков В.А.* Некоторые закономерности метасоматических процессов. — В кн.: Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании. М.: Недра, 1966, с. 47—63.
10. *Крамбейн У., Грейбилл Ф.* Статистические модели в геологии. М.: Мир, 1969. 397 с.
11. *Левицкий О.Д., Смирнов В.И.* Значение первичной зональности для поисков рудных тел гидротермального происхождения, не выходящих на поверхность. — Сов. геология, 1959, № 2, с. 118—131.

12. Мужановский Ф.В., Сорокин Ю.Г., Панченко В.И. и др. Особенности распределения некоторых главных и акцессорных минералов в околопегматитовых гранитах Украины. — Минер. сб. Львов. ун-та, 1970, № 24, вып. 3, с. 348—355.
13. Павлов В.Н., Чупрынина И.И. О магно-магнетитах как индикаторах глубинности оруденения. — Докл. АН СССР, 1955, т. 104, № 2, с. 298—301.
14. Петровская Н.В. Значение продуктивных минеральных ассоциаций для поисков и разведки золоторудных месторождений. — Разведка недр, 1955, № 2, с. 17—24.
15. Петровская Н.В. О минералогическом картировании при изучении колчеданных месторождений Урала. — Тр. ЦНИГРИ, 1959, вып. 29, с. 13—28.
16. Рундквист Д.В., Неженский И.А. Зональность эндогенных рудных месторождений. Л.: Недра, 1975. 224 с.
17. Сазонов В.Н. Лиственитизация и оруденение. М.: Наука, 1975. 172 с.
18. Смирнов В.И. Региональная и локальная эндогенная рудная зональность. — В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Прага, 1965, т. II, с. 35—46.
19. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1969. 687 с.
20. Солодов Н.А. Внутреннее строение и геохимия редкометалльных гранитных пегматитов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 234 с.
21. Туровский С.Д., Ким В.Ф. Методика и значение минералогической съемки. — Изв. АН КиргССР. Сер. ест. и техн. наук, 1960, т. 2, вып. 9, с. 85—106.
22. Фекличев В.Г. Оптико-минералогическое картирование в Хибинском щелочном массиве с применением тренда. — В кн.: Автоматизация в области анализа и построения геологических карт. М., 1975, с. 71—84.
23. Ферсман А.Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1953. Т. II, с. 443—747.
24. Хаузен Д.М., Керр П.Ф. Дифрактометрические методы оценки изменения силикатов калия при образовании порфировых руд. — В кн.: Геохимические поиски. М.: Мир, 1973, с. 172—180.
25. Чухров Ф.В. Типоморфизм — важнейшая проблема современной минералогии. — В кн.: Типоморфизм минералов. М.: Наука, 1969, с. 3—14.
26. Шмакин Б.М. Типоморфизм и типохимизм минералов. — В кн.: Онтогенетические методы исследования минералов. М.: Наука, 1971, с. 214—219.
27. Юшкин Н.П. Проблема типоморфизма минералов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 2, с. 223—236.
28. Юшкин Н.П. Теория и методы минералогии. Л.: Наука, 1977. 291 с.
29. Emmons W.H. Relation of metalliferous lode systems to igneous intrusives. — Trans. Amer. Inst. Met. Eng., 1927, vol. 74, p. 29—70.

УДК 54.132 : 546 : 549'550

**Н.Ф. Челищев**

## **ИОННЫЙ ОБМЕН В МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

В результате исследований последних лет, проведенных в ИМГРЭ, показано, что способность обмениваться ионами с растворами и расплавами электролитов без разрушения кристаллической структуры обнаруживает большое число каркасных и слоистых алюмосиликатов, титано- и цирконосиликатов, танталониобатов, уранофосфатов и т.д. Целый ряд минералов, не обнаруживающих ионнообменных свойств при комнатной температуре, в надкритических условиях становятся ионитами [1].

Таким образом, вопреки традиционным представлениям, ионнообменные свойства наряду с алюмосиликатами обнаруживает большое число неалюмосиликатных минералов, имеющих пористую анионную матрицу, избыточный заряд которой компенсируется обменными катионами. В связи с этим предложена классификация активных центров обмена, ос-

Таблица 1

## Типы ионообменных центров в минералах

Тип и заряд матрицы	Пример
Алюмосиликатный $(\text{SiO}_2)_n \rightarrow [(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{n-x}]^{x-}$	Натролит $\text{Na}_2 [(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Цирконосиликатный $(\text{SiO}_2)_n \rightarrow [\text{ZrO}_3]_x^{2-}(\text{SiO}_2)_{n-x}]^{2x-}$	Катаплект $(\text{Na}_2, \text{Ca}) [(\text{ZrO}_3)(\text{SiO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Уранофосфатный $(\text{PO}_2)_n^+ \rightarrow [(\text{UO}_2\text{O}_2)_x^{2-}(\text{PO}_2)_{n-x}^+]^{(3x-n)-}$	Отеит $\text{Ca} [(\text{UO}_2\text{O}_2)(\text{PO}_2)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Окисный $(\text{Mn}^{4+}\text{O}_2)_n \rightarrow [(\text{Mn}^{2+}\text{O}_2)_x(\text{Mn}^{4+}\text{O}_2)_{n-x}]^{2x-}$	Голландит $(\text{Ba}, \text{K}_2) [(\text{MnO}_2)(\text{MnO}_2)_7]$

Таблица 2

## Структурное положение ионообменных центров в минералах

Структурный мотив матрицы	Положение обменных ионов	Пример
Каркасный закрытый	В изолированных полостях	Полевые шпаты
Каркасный открытый	В открытых полостях и каналах	Цеолиты
Слоевой	Между слоями	Глинистые минералы, урановые слюдки
Цепной	В параллельных каналах	Пальгорскиты, псиломелан

нованная на различиях в характере заряженных полианионных матриц (табл. 1).

Наличие в минералах центров обмена алюмосиликатного типа связано с гетеровалентным изоморфизмом анионообразующих элементов. Такие же центры обмена наряду с алюмосиликатами характерны для бериллосиликатов, алюмофосфатов и т.д. Центры обмена цирконосиликатного типа связаны с различной координацией анионообразующих атомов и характерны также для титаносиликатов. Для уранофосфатного типа различны как валентность, так и координация анионообразующих атомов. Центры обмена окисного типа обусловлены различной степенью окисления атомов одного и того же анионообразующего элемента. Поэтому участие минералов в окислительно-восстановительных реакциях может существенно влиять на ионнообменные свойства.

Ионообменные свойства минералов в значительной степени определяются структурным положением обменных катионов (табл. 2).

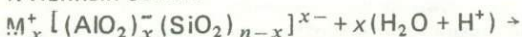
При этом, если максимальная обменная емкость зависит от заряда матрицы, то структурным положением обменных ионов определяются кинетика обмена и ионно-ситовые свойства минералов. Кроме внутрикристаллических центров обмена, в минералах существуют поверхностные центры, обусловленные некомпенсированными связями на границе

фазового раздела. Однако концентрация поверхностных центров обмена, как правило, бывает значительно ниже концентрации внутрикристаллических центров, а их вклад в общую обменную емкость пренебрежимо мал.

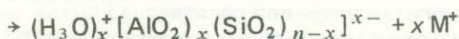
Минералы, обладающие ионообменными свойствами, можно рассматривать как трех-, двух- или одномерные матрицы, во внутрикристаллическом пространстве которых размещены ионы, компенсирующие избыточный заряд, а иногда и молекулы воды. Такие особенности структуры приводят к значительной неоднородности сил связи в ионообменных минералах, выраженной в большой термической и химической устойчивости матрицы и в слабой связи с ней обменных ионов и молекул воды или других адсорбированных жидкостей и газов.

В этом отношении характерны особенности взаимодействия ионообменных минералов с водными растворами кислот. Рассмотрим это явление на примере алюмосиликатов, для которых четко выделяются два самостоятельных процесса.

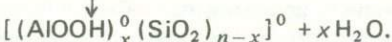
### I. Ионный обмен.



исходный минерал

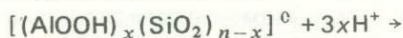


водородная форма

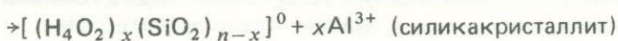


гидроксильная форма

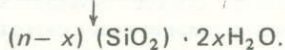
### II. Деалюминирование.



гидроксильная форма



деалюминированная форма



силикагель

Деалюминирование происходит под действием достаточно концентрированных водных растворов кислот. Промежуточными продуктами кислотной обработки ионообменных силикатов могут быть в разной степени декатионированные формы исходных минералов. Конечным продуктом кислотной обработки, как правило, является высококремнистая рентгеноаморфная матрица, отличающаяся от осажденного силикагеля своим псевдоморфным развитием по зернам исходного минерала. ИК-спектры и термограммы этих продуктов близки к таковым силикагеля. Однако другие свойства существенно отличаются. В первую очередь, это относится к тепло- и электропроводности, пористости, насыпному весу и другим физическим характеристикам. Кроме того, конечные продукты кислотной обработки силикатов обладают высокой реакционной способностью [3, 4]. Таким образом, высококремнистые рентгеноаморфные продукты, образующие псевдоморфозы по зернам исходных каркасных, слоистых или волокнистых силикатных минералов, можно рассматривать

как новые материалы; они имеют ряд специфических свойств. Однако, как уже отмечалось, основной мотив кристаллической структуры исходного минерала может сохраняться до весьма значительной степени декатионирования. Такие высококремнистые продукты кислотной обработки ионообменных силикатов, сохранившие основной мотив кристаллической структуры исходных минералов, мы предлагаем называть *с и л и к а к р и с т а л л и т а м и* в отличие от силикагелей. В соответствии со структурным мотивом исходной матрицы могут быть получены каркасные, слоистые и волокнистые силикакристаллиты [4, 5].

Рассмотренные явления достаточно широко распространены в таких природных минералах, как цеолиты, урановые слюдки, танталониобаты, цирконо- и титаносиликаты, и приводят к значительным отклонениям от стехиометрии. При разложении такого сложного цирконосиликата, как эвдиалит, возникает целый ряд более простых каркасных цирконосиликатов, которые также обнаруживают способность к ионному обмену и декатионированию.

Систематическое изучение равновесий ионного обмена позволило выявить значительную селективность ионообменных минералов, обусловленную особенностями кристаллической структуры минералов и состоянием обменных катионов во внешнем растворе или расплаве [1].

Селективность характерна для всех ионообменных минералов, но особенно резко она проявляется у высококремнистых природных цеолитов.

Для всех высококремнистых природных цеолитов при обмене щелочных металлов имеют место изотермы первого типа, характеризующиеся постоянной избирательностью к противоionsу для  $K^+$ ,  $Rb^+$  и  $Cs^+$  и постоянной избирательностью к основному иону для  $Li^+$ . Характерной чертой этих цеолитов является высокая их селективность к крупным катионам щелочных металлов. Однако по избирательности эти цеолиты значительно различаются [1, 6, 7].

Расчетные значения термодинамических параметров [6, 7] показывают, что клиноптилолит селективен к группе крупных катионов ( $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ), а внутри этой группы избирательность незначительна. Для морденита и эрионита селективность сильно зависит от радиуса обменивающегося иона. Сопоставление полученных значений термодинамических параметров обмена позволяет составить ряд селективности высококремнистых цеолитов к катионам щелочных металлов в следующем виде:  $Cs > Rb > K > Na > Li$ . Этот ряд указывает на возрастание селективности с увеличением ионного радиуса противоionsа.

Изотермы, полученные при изучении характера распределения обменивающихся ионов между высококремнистыми природными цеолитами и хлоридными растворами щелочноземельных металлов, характеризуются сменой избирательности при достижении определенной концентрации противоionsа в фазе цеолита. Причем в области низких концентраций противоionsа в растворе высококремнистые цеолиты проявляют отчетливую селективность к катионам щелочноземельных металлов. Термодинамические параметры ионного обмена щелочноземельных металлов показывают, что высококремнистые цеолиты обладают близкими ионообменными свойствами, причем наиболее селективным является клиноптилолит.

Сопоставление полученных значений термодинамических параметров обмена позволяет наметить ряд селективности высококремнистых цеолитов к щелочноземельным металлам в следующем виде:  $Ba > Sr > Ca$ .

Этот ряд также указывает на возрастание избирательности с увеличением ионного радиуса противоиона.

Как и для щелочноземельных, для переходных металлов имеют место изотермы второго типа. Однако по своим свойствам эти катионы можно разделить на две группы. Так, для клиноптилолита и морденита наблюдается селективность к  $Pb^{2+}$  в широком интервале концентраций, тогда как  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  селективно поглощаются этими цеолитами только при достаточно низких концентрациях этих катионов в фазе цеолита. Приведенные значения термодинамических параметров обмена показывают, что селективность клиноптилолита и морденита к иону  $Pb^{2+}$  выше, чем селективность по  $Na^+$ , тогда как для катионов  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  она ниже, чем для иона  $Li^+$  [1, 6].

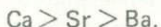
Термодинамические параметры обмена позволяют наметить ряд селективности морденита и клиноптилолита к изученным переходным металлам в следующем виде:  $Pb \gg Cd > Cu > Zn$ . Этот ряд также указывает на возрастание избирательности с увеличением ионного радиуса противоиона.

Выявлены основные особенности кинетики ионного обмена с участием минералов переменного состава. Показано, что ионообменные реакции характеризуются значительно большими скоростями и меньшими энергиями активации, чем реакции рекристаллизации и синтеза минералов.

Нами проведено детальное изучение кинетики ионного обмена на природном клиноптилолите [8]. Анализ кинетических кривых ионного обмена щелочных и щелочноземельных металлов на Na-форме клиноптилолита показал, что время достижения равновесия уменьшается с уменьшением размера зерна. Причем для щелочноземельных металлов оно примерно на порядок больше, чем для щелочных. Было установлено, что процесс ионного обмена реализуется по двум механизмам: внешне- и внутридиффузионному. Доля обменной емкости, реализованной по быстрому внешнедиффузионному механизму, составляет 60–80% и незначительно возрастает с увеличением концентрации исходного раствора и с уменьшением зерен цеолита.

Также было найдено, что эффективный коэффициент диффузии линейно зависит от радиуса входящего иона и обратной температуры и не зависит от концентрации внешнего раствора. Полученные значения энергии активации характерны для обмена на высококремнистых цеолитах. Причем для обмена  $Na^+ - 1/2 Sr^{2+}$  энергия активации примерно в 2 раза больше, чем для обмена  $Na^+ - Cs^+$ , что указывает на более сильную температурную зависимость кинетических параметров ионного обмена щелочноземельных металлов по сравнению с щелочными. Весьма низкие значения предэкспоненциального множителя указывают на то, что скорость ионного обмена определяется главным образом величиной энергии активации, и в процессе обмена не наблюдаются какие-либо значительные изменения в алюмокремнекислородном каркасе клиноптилолита.

Сопоставление полученных значений кинетических параметров обмена щелочных и щелочноземельных катионов на клиноптилолите позволяет наметить ряды подвижности ионов в фазе цеолита в следующем виде:



Эти ряды указывают на уменьшение подвижности ионов с увеличением их радиуса.

Данные по эффективным коэффициентам диффузии щелочных металлов в мордените, полученные радиохимическим методом, показывают, что намеченная для клиноптилолита тенденция уменьшения подвижности катионов с возрастанием их ионного радиуса сохраняется и для морденита.

Таким образом, систематическое изучение равновесий и кинетики ионного обмена на природных высококремнистых цеолитах позволяет сделать вывод о достаточной близости ионообменных свойств клиноптилолита, морденита и эрионита. Для этих цеолитов характерно низкое содержание алюминия в тетраэдрических позициях, определяющее общую невысокую максимальную обменную емкость. При этом получение различных катионных форм связано, как правило, с возникновением значительного дефицита обменных катионов. Особенно это относится к катионам щелочноземельных и цветных металлов. Ионообменные свойства высококремнистых цеолитов характеризуются резко выраженной селективностью к крупным катионам щелочных, щелочноземельных и цветных металлов. При этом, если для клиноптилолита характерна групповая селективность к крупным катионам со слабо выраженными различиями в избирательности в зависимости от размеров обменных катионов, то для морденита и особенно эрионита наблюдается значительное различие в средстве для катионов разного размера.

В результате изучения ионообменных свойств минералов показана важная роль ионного обмена как одного из возможных механизмов установления равновесия в земной коре, а также как важного фактора геохимической дифференциации элементов в процессах минералообразования.

Наличие ионообменных свойств у большого числа важных породообразующих и рудных минералов, а также особенности кинетики ионного обмена позволяют отводить ионообменным реакциям весьма важное место в природных процессах минералообразования. Особенно это относится к эндогенным процессам, так как с повышением температуры значительно расширяется круг минералов, обладающих ионообменными свойствами, увеличивается обменная емкость, а также значительно возрастают скорости ионообменных реакций. Поэтому естественно отводить значительное место ионообменному механизму установления равновесия при гранитизации, метаморфизме, аутометасоматических процессах, связанных с интрузиями, и т.д.

Кинетические особенности ионообменных реакций позволяют рассматривать ионный обмен как один из важных механизмов установления равновесия в пределах земной коры. Уже при комнатной температуре целый ряд важных породообразующих и рудных минералов переменного состава (глины, слюды, цеолиты, некоторые сульфиды и окислы) проявляет ионообменные свойства. С повышением температуры (особенно в надкритических условиях) число минералов, обнаруживающих ионообменные свойства, значительно увеличивается. В этих условиях ионообменные реакции проходят с участием таких важных породообразующих минералов, как полевые шпаты, нефелин, значительно увеличивается обменная емкость слюд и ряда других минералов. Очевидно, что в присутствии растворов эти минералы будут реагировать на изменение внешних условий и состав минералов будет непрерывно меняться. Поэтому ионообменные равновесия будут фиксировать не начальные условия минералообразования, а момент "закалки", связанный либо с резким понижением температуры, либо, скорее всего, с уходом активных растворов.

Так, например, для вулканогенно-осадочных образований характерна

ассоциация цеолитов (клиноптилолита, морденита, эрионита, филлипсита, шабазита) с другими ионообменными минералами (монтмориллонитом, палыгорскитом, сепиалитом, глауконитом, марганцевыми минералами группы псиломелана) и гидратированным вулканическим стеклом, также обладающим ионообменными свойствами. При этом, несмотря на слабую кристалличность и значительное распространение метастабильных фаз, ионообменные равновесия, как правило, достигаются.

Ионообменная селективность цеолитов и кислого вулканогенного стекла приводит к избирательному извлечению калия из морской воды на стадии осадконакопления. В качестве примера можно указать на значительное обогащение калием филлипсита из глубоководных океанических осадков. На стадии диагенеза такое повышенное содержание калия способствует образованию клиноптилолита за счет филлипсита и активного кремнезема. Селективность высококремнистых цеолитов к крупным катионам щелочных и щелочно-земельных металлов позволяет рассматривать цеолитсодержащие породы как геохимический барьер.

Гидратированное кислое вулканическое стекло по своим ионообменным свойствам и составу весьма близко к высококремнистым цеолитам и является готовой аморфной матрицей для цеолитообразования на стадии диагенеза и раннего метаморфизма. При этом цеолитизацию туфогенного материала различного состава (от риолитового до андезитового) можно объяснить различиями в составе вкрапленников при постоянном достаточно кислом составе стекла.

Наряду с кремний-алюминиевым отношением исходного стекла вид цеолита определяется катионным составом поровых растворов. При преобладании в поровом растворе щелочных металлов образуется клиноптилолит, а при преобладании кальция — гейландит. Ионный обмен с поровым раствором определяет катионный состав ранее сформировавшегося каркаса. Так, например, кальциевый клиноптилолит может возникать только путем ионного обмена, так как при избытке кальция в условиях кристаллизации будет образовываться гейландит. Состав обменных катионов цеолита с учетом экспериментальных данных может быть использован для оценки состава равновесных поровых растворов.

Изучение состава обменных катионов высококремнистых цеолитов различных туфогенно-осадочных месторождений позволяет сделать вывод о наличии катионной специфики. По преобладающему содержанию обменного катиона могут быть выделены месторождения с преимущественно натриевым, калиевым или кальциевым катионным составом цеолитов. При этом в зависимости от катионного состава содержание цеолитной воды увеличивается от калиевых цеолитов к кальциевым.

Состав обменных катионов в цеолитах определяется не условиями кристаллизации, а составом поровых растворов в момент "закалки". Характер распределения обменных катионов между цеолитами и растворами слабо зависит от температуры. Поэтому данные о составах сосуществующих цеолитов малопригодны для геотермических оценок.

Как уже отмечалось, с повышением температуры значительно возрастают скорости ионного обмена и увеличиваются максимальные обменные емкости минералов переменного состава. Возрастание давления, наоборот, значительно снижает обменную емкость большинства минералов. Поэтому следует ожидать, что ионообменный механизм установления равновесия будет иметь существенное значение только в определенной зоне земной коры. По характеру ионообменных реакций могут быть выделены поверхностная зона, где в ионообменных реакциях могут

участвовать глинистые минералы, слюды, цеолиты, некоторые окислы и сульфиды, и зона малых и средних глубин (первые километры), где в связи с возрастанием температуры ионообменные свойства обнаруживают все породообразующие алюмосиликаты и целый ряд других важных породообразующих и рудных минералов. С дальнейшим увеличением глубины следует ожидать затухания ионообменных реакций.

Наличие ионообменных свойств у большого числа важных породообразующих и рудных минералов дает возможность предполагать, что при фильтрации минералообразующих растворов через толщи пород будет иметь место ионообменное хроматографическое разделение элементов, обусловленное их различным сродством к минералам вмещающих пород. Примером может служить разделение щелочных металлов на калиевом полевоом шпате в динамических условиях [1]. Анализ фронтов вытеснения показывает, что процесс альбитизации микроклина, связанный с гранитами и гранитными пегматитами, должен сопровождаться достаточно широкими ореолами рассеяния натрия. То же самое относится и к ореолам рассеяния лития, рубидия и цезия, которыми сопровождается спудуменовая и поллукитовая минерализация.

Наряду с ионообменным хроматографическим эффектом, соответствующим протеканию ионообменных реакций в динамических условиях, необходимо учитывать также возможность осадочно-хроматографического разделения элементов, обусловленного протеканием реакций обменной рекристаллизации и контролируемого различиями в произведениях растворимости или рН гидролиза замещаемого и осаждающегося минералов. Различия этих процессов будут сказываться в том, что при ионообменном вытеснении на фронте обмена будет наблюдаться плавное изменение концентраций обменивающихся ионов, а при осадочно-хроматографическом разделении образуются последовательные мономинеральные зоны постоянного состава, соответствующие последовательности возрастания величины произведения растворимости или рН гидролиза образующихся минералов.

Ионообменное разделение элементов может проявляться на всех этапах минералообразования — от магматического до гипергенного. При этом с понижением температуры эффект разделения будет усиливаться. Если, кроме того, с понижением температуры связывать еще и разбавление растворов, обусловленное уменьшением растворимости, то со сравнительно низкотемпературными растворами можно связывать явления ионообменной очистки и декатионирования минералов переменного состава. Этот процесс, которому отводится большая роль при образовании гидротермальных месторождений, может иметь важное значение при извлечении рудных веществ из вмещающих пород. Наибольшее значение ионообменное декатионирование, предшествующее гидролитическому разложению минералов, приобретает в гипергенных условиях. Особенностью гипергенного процесса является также резкое возрастание роли адсорбированных явлений, связанное с широким распространением глинистых и слюдopodobных минералов.

Установлены широкие возможности использования ионообменного вытеснения и кислотного декатионирования в гидрометаллургии редких элементов как на стадии вскрытия минерального сырья, так и на стадии концентрирования редких элементов из технологических растворов (табл. 3). Особое значение методы ионообменного вытеснения и кислотного декатионирования приобретают при извлечении редких элементов из новых типов сырья и бедных руд, когда методами обогащения не удастся получить кондиционные концентраты [5].

Таблица 3

## Технологическое значение ионообменных свойств минералов

Технологический процесс	Основное преимущество	Пример
Ионообменное вытеснение	Извлечение полезных компонентов без разрушения кристаллической структуры исходного минерала	Ионообменное вытеснение цезия из кислых вулканических стекол
Кислотное декатионирование	Возможность получения в качестве побочного продукта новых материалов	Кислотное декатионирование цезийсодержащего биотита с попутным получением сверхлегкого высококремнистого слоистого материала
Концентрирование	Высокая селективность	Концентрирование крупных катионов редких щелочных металлов на природном клиноптилолите

В ряде случаев отказ от полного разложения рудных минералов позволяет по-новому подходить к решению сложных технологических проблем. Так, например, вместо вскрытия танталониобатов может быть применено кислотное декатионирование с переводом редких земель и других катионов группы "А" в раствор и использованием декатионированной матрицы минерала непосредственно в качестве сырья на феррониобий. Тот же подход возможен и для эвдиалита, когда после извлечения редких земель цирконосиликатный остов может быть непосредственно использован в термостойкой керамике.

В связи с проблемами комплексного использования сырья и охраны окружающей среды важное значение приобретает промышленное освоение природных цеолитов, которые с успехом могут быть использованы как для концентрирования редких элементов из технологических растворов и природных высокоминерализованных вод, так и для очистки сбросных вод от аммония, тяжелых металлов, радиоактивных продуктов, а также для удаления из промышленных газов таких токсичных соединений, как сернистый и угарный газ. Низкая стоимость природных цеолитов позволяет рекомендовать их применение в технологических процессах, не предусматривающих регенерацию. Поэтому могут быть значительно расширены области применения природных цеолитов по сравнению с синтетическими.

В заключение необходимо подчеркнуть, что ионообменные свойства цеолитов изучаются в последние годы достаточно широко, в то время как эти свойства других важных минералов, таких как цирконо- и титаносиликаты, боро- и бериллосиликаты, окислы тяжелых металлов и т.д., еще слабо изучены. Много нового обещают также исследования ионообменных свойств минералов при повышенных температурах и давлениях. Особое значение изучение ионообменных свойств минералов приобретает в связи с проблемами комплексного использования минерального сырья, создания безотходной технологии и охраны окружающей среды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Челищев Н.Ф.* Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973, с. 41—43, 142—189.
2. *Chelishev N.F.* Ion exchang Centers in Minerals. Phys. Chem. Miner., 1978, N 3, p. 62—63.
3. *Челищев Н.Ф., Капитонова Т.А., Крачак А.Н.* Кинетика кислотного декатионирования Cs-содержащего биотита. — Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 3, с. 658—660.
4. *Челищев Н.Ф.* Продукты кислотного декатионирования силикатных минералов. — Неорг. материалы, 1980, т. 16, № 7.
5. *Челищев Н.Ф.* Основные направления технологической минералогии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 11, с. 86—93.
6. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф.* Ионный обмен на природном мордените. — Геохимия, 1978, № 11, с. 1661—1670.
7. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф.* Ионный обмен щелочных металлов на природном эрионите. — Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 122—125.
8. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф.* Кинетика ионного обмена щелочных и щелочноземельных металлов на природном клиноптилолите. — Геохимия, 1976, № 12, с. 1803—1812.

УДК 549.08.086

**Т.Н. Чвилева, М.С. Безсмертная, Д.К. Щербачев**

### **СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В МИКРОВЫДЕЛЕНИЯХ**

При возникновении и оформлении минераграфии в самостоятельное направление последняя представлялась многим узкоспециализированной методикой, способной решать лишь чисто диагностические задачи. Однако в последнее время диагностика приобретает более широкий смысл, чем простое определение минерала. Современный прогресс, затронувший все области науки и техники, внес большие изменения и в минераграфию. Усложняющиеся требования промышленности и большие успехи, достигнутые за последние годы в области теории современной химии, физики твердого тела, физической химии, кристаллохимии, прикладной оптики, способствовали обновлению арсенала технических средств и создали предпосылки для резкого расширения аналитических возможностей, а также применения многих новых прецизионных методов и приборов [13, 17].

Практическое освоение тонких локальных методов позволило более глубоко проникнуть в кристаллическое вещество и привело к раскрытию нового микромира природных образований.

Особенно много новой информации получено в рудной минералогии. Ежегодно открываются новые минеральные виды, уточняются и конкретизируются старые определения, выявляются связи между составом, структурой и свойствами. В связи с новыми открытиями пересматриваются ранее сложившиеся представления о формах нахождения рассеянных элементов, изоморфизме, а также номенклатурные вопросы и систематика минералов, пересматривается промышленная оценка различных типов минерального сырья. Таким образом, в настоящее время в мине-

ралогии происходит по существу качественный переворот, который еще в 50-х годах предвидел К.А. Власов, предлагая выделить микроминералогии в самостоятельное научное направление.

Стремительное развитие микроминералогии определяет наиболее актуальные задачи и в методических исследованиях рудных минералов. В рудной минералогии, особенно в минераграфии, возникли следующие важные задачи: 1) разработка количественных методик оценки свойств вещества; 2) выявление корреляционных зависимостей в изменениях свойств и состава; 3) повышение локальности методов до микронного уровня; 4) расширение спектрального диапазона измерений, особенно в ультрафиолетовую область; 5) автоматизация приемов исследования.

Современные количественные методы в минераграфии основаны на исследовании отражения. Согласно теоретическим разработкам, в частности созданию зонной модели строения твердого тела, применимой к рудным минералам (полупроводникам), отражение, измеренное в широком диапазоне спектра, дает полную информацию о всех свойствах и параметрах кристаллического вещества, таких как показатели преломления и коэффициенты поглощения, диэлектрическая проницаемость, проводимость, ширина запрещенной зоны [16].

К сожалению, в настоящее время из-за технических несовершенств приборов исследование отражения, особенно микрообъектов, практически ограничивается только узким интервалом видимой области спектра ( $\lambda = 400-700$  нм).

Но и в этом, сравнительно узком интервале в большинстве случаев, как показывает опыт, кривые дисперсии  $R$  достаточно индивидуальны и позволяют решать следующие практические задачи.

1. Надежно диагностировать микровыделения (порядка 10 мкм) большей части рудных минералов [4, 11, 12, 19, 20, 6, 39].

2. Количественно характеризовать главные оптические свойства — отражение, эффекты анизотропии, цвет в отраженном свете; для ряда минералов рассчитывать показатели преломления и коэффициенты поглощения ( $n$ ,  $k$ ) и выявлять характер изменения этих параметров по спектру [11, 13, 28, 29, 32, 35, 37]. Количественная форма выражения основных диагностических свойств представляет реальную базу для осуществления машинной диагностики.

3. Для групп минералов с изоморфными замещениями получать информацию о вариациях в химическом составе; из этих материалов можно извлечь и очень интересные сведения об изменениях физико-химических условий рудоотложения [5, 15, 26, 27].

Остановимся коротко на тех приборах<sup>1</sup>, которые обеспечивают достижения современной минераграфии [2, 6, 11, 28].

Для микрофотометрирования в СССР с 1963 г. серийно выпускаются насадки: ПООС, ФМЭП и с 1977 г. — микроспектрофотометр МСФП; локальность этих приборов (световой зонд) — 10 мкм.

Лучшие из микроспектрофотометров зарубежных фирм имеют в комплекте автоматические узлы, сканирующие устройства, приспособления для измерения в иммерсии; размер светового зонда — 5 мкм; кварцевая

<sup>1</sup> Книга Л.С. Агроскина и Г.В. Папаяна [2], хотя и адресована главным образом биологам, может быть полезна и минералагам. В ней подробно рассматриваются свойства микроскопа как фотометрического прибора, анализируются источники погрешностей, приводится описание отечественных и зарубежных микроскопов-фотометров, а также способов их настройки и проверки.

оптика позволяет расширить диапазон измерений в ближнюю ультрафиолетовую (УФ) область ( $\sim 230$  нм).

В СССР лучшим прибором для микрофотометрирования является двухлучевой микроспектрорефлектометр "Блеск" [1], точность которого на уровне мировых стандартов; к сожалению, этот прибор существует только в единственном авторском экземпляре (Ленинград, ГОИ). Недостатки прибора: отсутствие кварцевой оптики и невозможность измерений в иммерсии.

Для минералогов главным практическим использованием исследований отражения в настоящее время является диагностика микровыделений. Международная минералогическая ассоциация рекомендует эти исследования в качестве основного средства идентификации светопоглощающих микрообъектов. Поэтому все большее число лабораторий и оптических фирм различных стран работают над совершенствованием этой методики. К настоящему времени значения отражения (в воздухе) в интервале видимого спектра получены для  $\sim 300$  минеральных видов [4, 12, 36, 39].

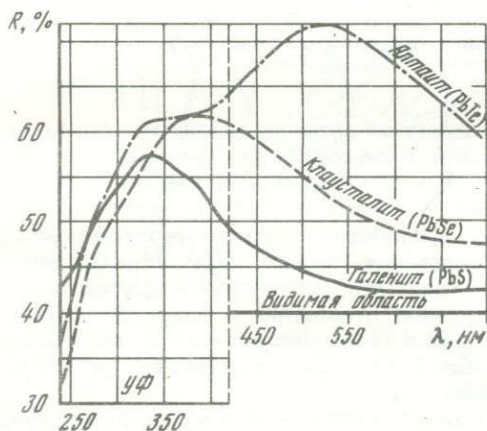
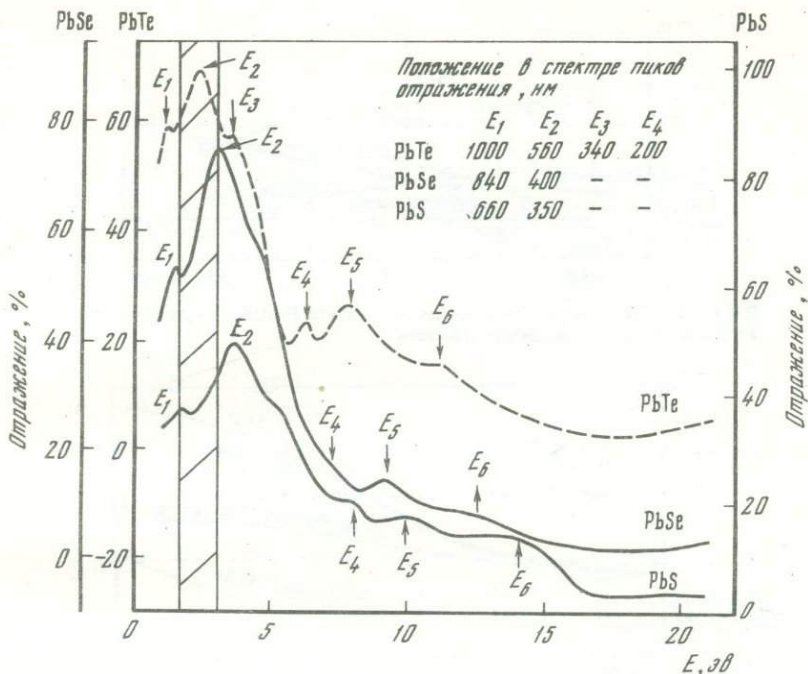
В СССР основоположником исследований отражения по спектру был И.С. Вольнский, посвятивший развитию оптического метода диагностики микровыделений всю жизнь [8, 9, 10]. В 1956 г., т.е. более 20 лет назад, в ИМГРЭ им был организован кабинет минераграфии; в ИМГРЭ и до сих пор продолжается традиционное направление И.С. Вольнского — разработка и совершенствование оптических приемов исследования светопоглощающих рудных объектов. В итоге проведения тематических исследований в ИМГРЭ были получены следующие основные результаты.

На приборе "Блеск" исследовано отражение более 200 минеральных видов на большом количестве образцов рудных минералов, предварительно детально изученных различными современными методами — рентгеноструктурным и химическим анализами, микрорентгеноспектральным и др. Среди изученных минералов — шесть новых минеральных видов: купростибит и халькоталлит [21, 40], вольнскит [3]; билибинскит [22], богдановит [23], безсмертновит [24]. Для подавляющего большинства из 200 минералов спектры были получены впервые. Результаты (в соавторстве с Л.С. Агроскиным, С.И. Лебедевой и Л.И. Бочек) были опубликованы в виде справочника<sup>1</sup> [4] и положены в основу цветной таблицы [5, 28], которую мы рекомендуем в качестве простого наглядного определителя.

По результатам измерения отражения в воздухе и иммерсии для некоторых минералов могут быть рассчитаны значения показателей преломления ( $n$ ) и коэффициентов поглощения ( $k$ ). Определению этих величин начали уделять большое внимание за рубежом [13, 29, 34, 35, 41].

Использование отражения для определения состава отдельных членов изоморфных рядов в рудной минералогии является новой проблемой. Ее разрешение основывается на фундаментальных работах физиков, которые на макрообъектах искусственных объектов показали, что структуры спектров родственных изоструктурных соединений подобны. Подобие спектров хорошо видно на примере халькогенидов свинца [25]. В широком спектральном диапазоне сходство кривых более очевидно (рис. 1, 2). На фоне общего "фамильного" сходства спектры

<sup>1</sup> В 1975 г. материалы измерений отражения минералов, выполненные в ИМГРЭ [4] и ИГЕМ АН СССР [12], были опубликованы также в приложении к четвертому изданию монографии Рамдора [39].

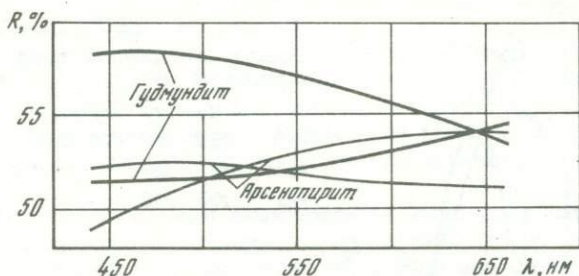


Р и с. 1. Спектры отражения халькогенидов свинца в диапазоне 1–20 эВ (~1500–60 нм), по Д. Филиппу [24]. Интервал видимой области (410–700 нм) заштрихован

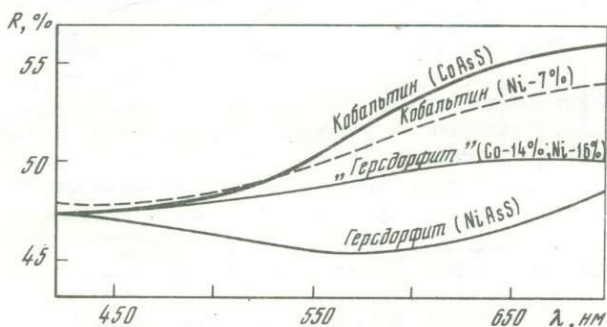
Р и с. 2. Спектры отражения галенита PbS, клаусталита PbSe, алтита PbTe в интервале видимой и ближней УФ-области

конкретных членов групп имеют индивидуальные черты, которые выражаются в различии уровней отражения и величин энергий соответствующих максимумов.

Для природных объектов до сих пор сходство и отличие спектров в изоструктурных группах были выявлены только для минералов ряда вазсит – пирит [30] и природных золото-серебряных сплавов. На этой основе был разработан оптический метод определения пробыности золота Фриком [31], Э.М. Муратовым [18], П.С. Бернштейном [7].



Р и с. 3. Спектры отражения арсенопирита  $\text{FeAsS}$  и гудмундита  $\text{FeSbS}$  в интервале видимой области

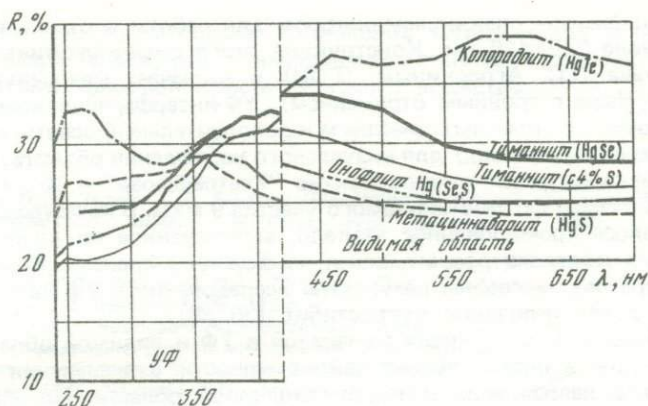


Р и с. 4. Спектры отражения кобальтина  $\text{CoAsS}$ , кобальтина с 6,7 вес. %  $\text{Ni}$ , герсдорфита  $\text{NiAsS}$ , герсдорфита с 14 вес. %  $\text{Co}$

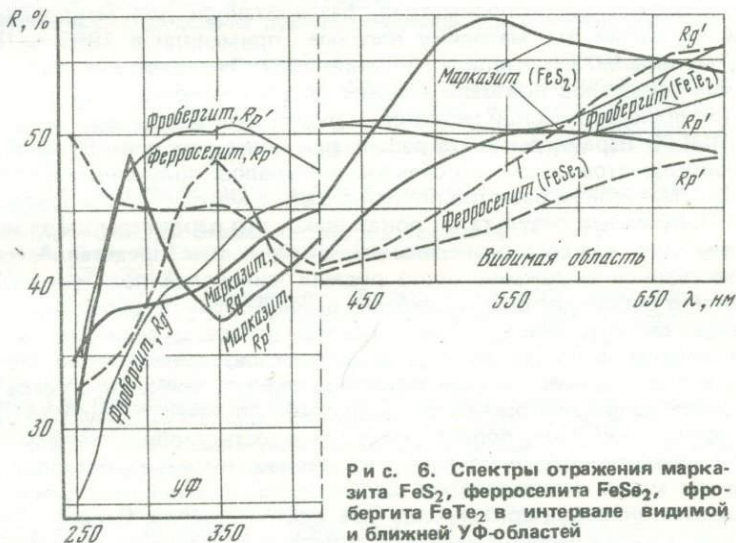
Закономерные изменения в структурах спектров в зависимости от изменений в химическом составе нами были обнаружены во многих структурно родственных группах [5]. Эти зависимости наиболее четко проявлены в следующих группах: блеклых рудах, минералах железа, никеля и кобальта (группы кобальтина-герсдорфита, пирита-бравойта-вазита), гудмундита-арсенопирита, дихалькогенидах железа, халькогенидах ртути и свинца. Общие закономерности, выявленные для этих и других групп, выражаются в смещении максимумов отражения в более длинноволновую область при замене  $\text{S}$  на  $\text{Se}$  и  $\text{Te}$  и в снижении интенсивности отражения при замене  $\text{Sb}$  на  $\text{As}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$  на  $\text{Ni}$ . На графиках (рис. 1–6) эти зависимости достаточно наглядны.

При детальном исследовании зависимостей свойств и состава в группе блеклых руд были получены материалы, которые оказалось возможным использовать в более широком геологическом плане. Переменный состав блеклых руд, чутко реагирующий на изменение физико-химических условий минералообразования, находит отражение в свойствах минералов, характере профиля кривых, общем уровне отражения. Эти тонкости в изменениях оптических свойств вместе с общегеологическими критериями были использованы для анализа стадийности процесса рудообразования на полиметаллических месторождениях Рудного Алтая [15].

Закономерности в изменении структур спектров более отчетливо проявляются, как было отмечено выше, в широком спектральном диапазоне, в первую очередь в УФ-области. Это видно на графиках халько-



Р и с. 5. Спектры отражения метациннабарита  $\text{HgS}$ , тиманнита  $\text{HgSe}$ , тиманнита с 5 вес. % S, онофрита  $\text{Hg}(\text{Se}, \text{S})$ , колорадоита  $\text{HgTe}$  в интервале видимой и ближней УФ-областей



Р и с. 6. Спектры отражения марказита  $\text{FeS}_2$ , ферроселита  $\text{FeSe}_2$ , фробергита  $\text{FeTe}_2$  в интервале видимой и ближней УФ-областей

генидов свинца (см. рис. 1, 2), железа (см. рис. 6), спектрах золота и серебра. Исследования в УФ-диапазоне для минераграфии тоже новая, еще менее разработанная методика, чем расчеты  $n$  и  $k$ . Основная проблема здесь — создание соответствующих приборов, оснащенных кварцевой оптикой и специальным поляризатором. За рубежом рядом фирм приборы с кварцевой оптикой начали выпускаться серийно [36]. В СССР изготовлено несколько опытных экземпляров приборов.

Работая в постоянном тесном контакте с ГОИ и ЛОМО, мы имели возможность впервые в СССР провести исследования спектров отражения 50 минералов в УФ поляризованном свете. Измерения проводились на микроспектрофотометре SMP-0,5 (фирма "Оптон", ФРГ), оборудован-

ном специальным opak-иллюминатором для работы в отраженном свете в диапазоне 240—420 нм. Конструкция этого opak-иллюминатора была разработана Л.С. Агроскиным (ГОИ) и включает кварцевую призму (призму Наше с тройным отражением), УФ-интерференционный поляризатор, комплект точечных диафрагм и дополнительный осветитель (лампа накаливания и поляриод) для визуального наблюдения объекта. При измерениях использовался микрообъектив "Ультрафлюар" — 10 x 0,2; минимальный размер фотометрируемого участка 9 мкм. В качестве эталона использовалось хромированное зеркало, аттестованное по кварцу, спектр отражения которого рассчитывался по формуле Френеля. В зарубежной литературе опубликованы результаты исследования в УФ всего нескольких минералов (ковеллин, купростибит [35, 38]).

Изучение большого числа минералов в УФ и видимой областях дало возможность выявить общие закономерности в изменении структур спектров в направлении к коротковолновой области. Получены интересные материалы для изоструктурных групп; халькогенидов железа, ртути и свинца, золота.

Для минераграфии весьма интересно и перспективно количественное выражение цвета минералов в отраженном свете. Оно основано на методике классической колориметрии, разработанной для макрообъектов. В минераграфии эту методику впервые применили в 1966 г. Пиллер [37], затем в 1973 г. Хтейн и Филлипс [33]. Эти авторы на примере нескольких минералов показали возможность и целесообразность использования колориметрической методики в рудной микроскопии.

В ИМГРЭ параметры цвета рассчитаны более чем для 160 минералов. В основу расчетов положены спектры минералов, полученные на приборе "Блеск". Материалы расчетов опубликованы в методическом руководстве [28]. Полученные результаты показывают, что параметры цвета индивидуальны для каждого минерального вида, и нам представляется, что количественное выражение цвета рудных минералов под микроскопом является в настоящее время наиболее важным практическим выходом в исследовании отражения. Три характеристические величины, которые мы получаем в результате обчета спектров, вносят очень весомый вклад в современную минераграфию: во-первых, они дают строгое количественное выражение одного из главных диагностических свойств рудных минералов, во-вторых, появляется возможность удобно систематизировать и каталогизировать спектры, и, наконец, в-третьих, цветовые коэффициенты могут использоваться для перехода к машинной диагностике.

В заключение подчеркнем еще два обстоятельства. Первое — роль и значение минераграфии в широком комплексе методов, которыми сейчас располагают минералоги при изучении руд. Какие бы самые прецизионные методы не использовал минералог при изучении руд, неотъемлемой частью любого исследования является непосредственное наблюдение и изучение объекта под микроскопом. Поэтому при любых минералогических исследованиях ведущее место остается за традиционным микроскопическим методом, совершенствование которого расширяет возможности нашего визуального видения, а следовательно, и контроля исследуемого объекта. Второе — количественные характеристики, которые мы сейчас имеем для рудных минералов, могли быть получены только при изучении закономерностей отражения. Поэтому последнее сейчас и в ближайшем будущем остается самым важным предметом исследования в минераграфии. Основные усилия конструкторов, оптиков и минералогов должны быть направлены на то, чтобы освободить эту

важную физическую категорию от внешних методических и технических "наслоений" и вскрыть ее внутреннюю истинную сущность, определяемую только природой кристаллического вещества.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Агроскин Л.С., Папаян Г.В., Раутиан Л.П.* Регистрирующий абсолютный микроспектрорефлектор "Блеск". — Геол. рудн. месторожд., 1972, т. 14, № 3, с. 81—90.
2. *Агроскин Л.С., Папаян Г.В.* Цитофотометрия. М.: Наука, 1977. 295 с.
3. *Безсмертная М.С., Логинова Л.А., Соболева Л.Н.* Определение теллуридов под микроскопом. М.: Наука, 1969. 175 с.
4. *Безсмертная М.С., Чвилева Т.Н., Агроскин Л.С., Бочек Л.И., Лебедева С.И., Логинова Л.А.* Определение рудных минералов в полированных шлифах по спектрам отражения и твердости. М.: Недра, 1973. 222 с.
5. *Безсмертная М.С., Чвилева Т.Н.* Определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра, 1976. 69 с.
6. *Безсмертная М.С., Чвилева Т.Н.* О новых прогрессивных методах и аппаратуре для исследования оптических свойств рудных минералов. — В кн.: Методические, минералогические исследования. М.: Наука, 1977, с. 3—16.
7. *Бернштейн П.С., Козак С.С.* Определение пробы золота оптическим методом. — Тр. ЦНИГРИ, 1970, вып. 87, с. 247—254.
8. *Волынский И.С.* Определение рудных минералов под микроскопом. М.: Гостеолиздат, 1947. Т. 1. 267 с.
9. *Волынский И.С.* Измерение оптических постоянных рудных минералов с помощью фотометрического окуляра ОКФ-1. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 87 с.
10. *Волынский И.С., Яснопольский С.Л.* Определение  $n$ ,  $K$  светопоглощающих минералов по измеренным значениям  $\bar{A}$ . — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии, генезиса месторождений редких элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 215—226.
11. *Вяльсов Л.Н.* Оптические методы диагностики рудных минералов. М.: Недра, 1976. 375 с.
12. *Вяльсов Л.Н.* Спектры отражения рудных минералов. М., 1973.
13. *Галопен Р., Генри Н.* Исследование непрозрачных минералов под микроскопом. М.: Мир, 1975. 363 с.
14. *Гуревич М.М.* Цвет и его измерение. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 268 с.
15. *Исакович И.З., Чвилева Т.Н., Щербачев Д.К.* Об исследовании блеклых руд алтайских месторождений. — Изв. вузов. Геол. и разв., 1974, № 9, с. 99—103.
16. *Кизель В.А.* Отражение света. М.: Наука, 1973. 351 с.
17. *Марфунин А.С.* Введение в физику минералов. М.: Недра, 1974. 324 с.
18. *Муратов Э.М.* Определение пробы золота по показателю отражения в фиолетовой части спектра. — Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1966, № 1, с. 88—92.
19. *Муратов Э.М.* Экспериментальные исследования типоморфных особенностей оптических свойств рудных минералов. — Тр. ИГН АН КазССР, 1978, № 36, с. 116—123.
20. *Ракчеев А.Д.* К методике получения эталонных значений отражательной способности рудных минералов. — Геол. рудн. месторожд., 1964, № 1, с. 88—92.
21. *Соренсен Х., Семенов Е.И., Безсмертная М.С.* Купростибит — новое природное соединение меди и сурьмы. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1969, ч. 98, вып. 6, с. 716—724.
22. *Спиридонов Э.М., Безсмертная М.С., Чвилева Т.Н., Безсмертный В.В.* Билибинскит  $Au_3Cu_2PbTe_2$  — новый минерал золото-теллуридных месторождений. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, № 8, с. 100—115.
23. *Спиридонов Э.М., Чвилева Т.Н.* Богдановит  $Au_4(Cu, Fe)_3PbTe$  — новый минерал из группы интерметаллических соединений золота. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, № 12, с. 120—130.
24. *Спиридонов Э.М., Чвилева Т.Н.* Безсмертновит  $Au_4Cu(Te, Pb)$  — новый минерал из зоны окисления месторождения Дальнего Востока. — Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 1, с. 185—189.
25. *Филипс Д.* Оптические спектры твердых тел в области собственного поглощения. М.: Мир, 1968.
24. *Чвилева Т.Н.* К оптической характеристике гудмундита и арсеоипирита. — В кн.: Исследования в области рудной минералогии. М.: Наука, 1973, с. 61—67.

27. Чвилева Т.Н. Влияние примесей на оптические и некоторые другие свойства блеклых руд. — В кн.: Исследования в области рудной минералогии. М.: Наука, 1973, с. 67—76.
28. Чвилева Т.Н., Клейнбок В.Е., Безсмертная М.С. Цвет минералов в отраженном свете. М.: Недра, 1977. 100 с.
29. Cervell B. Reflectance, constantes optiques et microdureté de PbSe (clausthalite). — Bull. Soc. franc. Mineral. Cristallogr., 1976, vol. 99, N 1, p. 26—28.
30. Demirsoy S. Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die spektralen Reflexionsfunktionen und Mikroindurkthärten. — Neues Jahrb. Min. Monatsh., 1969, H. 7, S. 323—333.
31. Frick H. Reflexionsmessungen an Erz und Metallschliffen mit Hilfe eines Reflexions-Photometrokulars. — Neues Jahrb. Beil. Bd. 61a, 1930, S. 31—86.
32. Hardy A.C. Handbook of colorimetry. Cambridge: Technol. Press; Massachusetts Inst. Technol., 1936.
33. Htein W., Phillips R. Quantitative specification of the colours of opaque minerals. — Mineral and Mater. Neues Bull., 1973, N 1, p. 2—3.
34. Lopez-Soler A., Bosch-Figueroa J.M., Karup-Muller S., Besteiro J., Font-Altaba M. Estudio de la cuproestibita (Cu<sub>2</sub>Sb). — Estud. geol., 1974, vol. XXX, p. 441—445.
35. Lopez-Soler A., Bosch-Figueroa J.M. Etude optique de la zinkennite. — Bull. Soc. franc. mineral., cristallogr., 1970, vol. 93, N 1, p. 83—88.
36. Piller H. Microscope photometry. B.; NY: Springer-Verlag., 1977, p. 400.
37. Piller H. Colour measurements in ore. — Microsc. miner. depos., 1966, vol. 1, N 3, p. 175—192.
38. Piller H., Prager H. Use of a computer in the measurement of spectral reflectances. — In: Mineralogy and materials. News Bull. Quant. Microsc. Methods, Cambridge: Polyhedron Printers, 1972, p. 14—15.
39. Ramdohr P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, 4. Aufl. B.: Akad.-Verl., 1975. 1277 S.
40. Semenov E.I., Sorensen H., Bessmertnaja M.S., Novorossova L.E. Chalcocallite — a new sulphide of copper and thallium from the Ilimaussagalkaline intrusion, South Greenland. — Meddel. Grønland, 1967, bd. 181, N 5, s. 13—26.
41. Vierne R., Brunel R. Constantes optiques de la clausthalite PbSe dans le visible. — Bull. Soc. franc. mineral., cristallogr., 1977, vol. 100, N 2, p. 110—113.

УДК 552.125

Е. Г. Прощенко, И. Д. Беляева

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ МЕТАМИКТНОСТИ

Среди природных редкометалльных соединений загадочной "terra incognitus" и едва ли не самой интересной в научном и практическом отношении представляется группа метамиктных минералов. Главная особенность последних состоит в том, что эти минералы изотропны и рентгеноаморфны, несмотря на то, что большинство из них имеет облик хорошо ограненных кристаллов. Природа и физическая сущность этого явления до сих пор остаются неразгаданными и с давних времен составляют одну из проблем минералогии.

Истоками возникновения проблемы следует считать открытие в минералах качественно нового, ранее неизвестного физического явления — эффекта рекалесценции, открытого Шеррером в 1840 г. [28]. Это свойство, присущее незначительной части природных соединений, побудило Шеррера, а за ним и Розе [41] впервые условно выделить эти соединения в особую группу и назвать пирогномическими (pyrognome) минералами. Позднее Бреггер [26] ввел новый термин "метамиктные минералы", который подчеркивал их особую природу и прочно вошел в минералогическую литературу.

Прошло почти полтора столетия со времени открытия феномена рекалесценции, и в течение всего этого периода проблема метамиктности привлекает внимание минералогов.

В последние несколько десятилетий в связи с появлением новых методов исследований и в связи с наметившейся тенденцией использования атомной энергии в народном хозяйстве интерес к проблеме изотропизации минералов вышел за рамки собственно минералогии. Проблема стала предметом усиленных исследований радиационной физики и химии, физики твердого тела, металловедения. Таким образом, к многочисленным природным фактам присоединился не менее крупный поток информации экспериментальной и теоретической физики.

За этот же период существенно расширился список метамиктных минералов. Сейчас их насчитывается 56 (см. список).

Минералы, встречающиеся в метамиктном или частично метамиктном состоянии

### Сложные окислы

Иринит  $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Th})[\text{Ti}, \text{Nb}]\text{O}_{3-x}(\text{OH})_x?$

Фергусонит  $\text{Y}[\text{Nb}, \text{Ta}]\text{O}_4$

Форманит  $\text{Y}[\text{Ta}, \text{Nb}]\text{O}_4$

Иттротанталит  $(\text{Y}, \text{Fe})[\text{Ta}, \text{Nb}]\text{O}_4$

Самарскит  $(\text{Y}, \text{TR}, \text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+})[\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}]\text{O}_4$

Приорит  $\text{Y}[\text{Nb}, \text{Ti}]_2\text{O}_6$

Ферсмит  $(\text{Ca}, \text{TR})[\text{Nb}, \text{Ti}]_2(\text{O}, \text{OH})_6$

Эвксенит  $\text{Y}[\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta}]_2(\text{O}, \text{OH})_6$

Тантэвксенит  $\text{Y}[\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}]_2(\text{O}, \text{OH})_6$

Поликраз  $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{U}, \text{Th})[\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}]_2(\text{O}, \text{OH})_6$

Танталполикраз  $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{U}, \text{Th})[\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb}]_2(\text{O}, \text{OH})_6$

Эшинит  $(\text{Ce}, \text{Th})[\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}]_2\text{O}_6$

Полимигнит  $(\text{Ca}, \text{TR})[\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Nb}]_2\text{O}_6$

Браннерит  $\text{UTi}_2\text{O}_6$

Торутит  $\text{ThTi}_2\text{O}_6?$

Иттрокразит  $(\text{Y}, \text{Th})\text{Ti}_2(\text{O}, \text{OH})_6?$

Колумбит-танталит  $(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{Nb}, \text{Ta}]_2\text{O}_6 - (\text{Fe}, \text{Mn})[\text{Ta}, \text{Nb}]_2\text{O}_6$

Пирохлор  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{U}, \text{TR})_{2-m}[\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}]_2\text{O}_6(\text{OF})_{1-n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Бетафит  $(\text{Ca}, \text{U}, \text{TR})_{2-m}[\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}]_2\text{O}_6(\text{OF})_{1-n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Микролит  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{U})_{2-m}[\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}]_2\text{O}_6(\text{OF})_{1-n}$

Циркелит  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$

Кобеит  $\text{Y}[\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Fe}, \text{Nb}]_3(\text{O}, \text{OH})_7$

Давидит  $(\text{Fe}^{2+}, \text{La}, \text{Ce}, \text{U})_2[\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}]_5\text{O}_{12}$

### Фосфаты

Ксенотим  $\text{YPO}_4$

Монацит  $\text{CePO}_4$

### Силикаты

Циркон  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$

Торит  $\text{Th}[\text{SiO}_4]$

Стиллуэллит  $\text{CeB}[\text{SiO}_4]\text{O}$

Фторсиликат  $\text{TR} \text{Y}[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$

Томбартит  $\text{TR}_2[\text{SiO}_4](\text{O}, \text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
 Смирновскит  $(\text{Th}, \text{Ca}, \text{Ce})[(\text{Si}, \text{P})/(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_4] ?$   
 Церит  $\text{Ce}_3[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})$   
 Гадолинит  $\text{Y}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2$   
 Ненадквит  $(\text{U}^{4+}, \text{Y}, \text{Ce}, \text{Th})\text{U}^{6+}(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Pb})[\text{SiO}_4]_2(\text{O}, \text{H})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 Бритолит  $\text{Ca}_2\text{TR}_3[\text{SiO}_4]_3\text{F}$   
 Стенструпин  $(\text{TR}, \text{Th}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Na})_3[(\text{Si}, \text{P})\text{O}_4]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 Торостенструпин  $(\text{Ca}, \text{Th}, \text{Mn})_3[\text{Si}_4(\text{O}, \text{F})_{12}] \cdot 5, 6\text{H}_2\text{O} ?$   
 Таленит  $\text{Y}[\text{Si}_2\text{O}_7]$   
 Иттриалит  $(\text{Y}, \text{Th})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$   
 Мозандрит  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Y})_3(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ce})[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{F}, \text{OH}, \text{O})_2$   
 Роуландит  $\text{Y}_4\text{Fe}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{F}_2$   
 Чевкинит  $\text{Ce}_4(\text{Fe}, \text{Ti})_3(\text{TiO}_4)_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$   
 Перрьерит  $(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Th})_4(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Sc})_3(\text{TiO}_4)_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$   
 Ринкит  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Ca}, \text{TR})_4(\text{Ti}, \text{Nb})[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{C}, \text{F})_2\text{F}_2$   
 Ортит  $(\text{Ca}, \text{TR})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$   
 Эпидот  $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$   
 Везувиан  $\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]_5[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH}, \text{F})_4$   
 Эвдиалит  $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe})_6\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]_2(\text{OH}, \text{Cl})$   
 Спенсит  $(\text{TR}, \text{Ca})_3(\text{Al}, \text{Fe})\text{B}_2[(\text{Si}, \text{Al})_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{15}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 Каппеленит  $\text{Ba}(\text{Y}, \text{Ce}, \text{La})_6\text{B}_6[\text{Si}_3\text{O}_{24}](\text{OH})_2$   
 Илимауссит  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Fe})\text{Nb}[\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2 - 1/2\text{H}_2\text{O}$   
 Меланоцерит  $(\text{TR}, \text{Ca}, \text{Na})_{10}(\text{Fe}, \text{Ta})\text{B}_{1,8}[(\text{Si}, \text{P})_5\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_{14}] ?$   
 Кариоцерит  $(\text{TR}, \text{Ca}, \text{Th})_{10}(\text{Fe}, \text{Ta})\text{B}_{2,8}[(\text{Si}, \text{Al}, \text{P})_5\text{O}_{23}](\text{OH}, \text{F})_{12} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$   
 Тритомит  $(\text{TR}, \text{Ca}, \text{Th})_{10}(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Ta})\text{B}_4[(\text{Si}, \text{Al})_5\text{O}_{26}](\text{OH}, \text{F})_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 Гелландит  $\text{Ca}_3\text{TR}_4\text{B}_4[\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 Эканит  $\text{K}(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{Th}[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$

Среди них описан ряд кристаллических аналогов и частично метамиктных образцов, в связи с чем наметились естественные ряды одноименных минералов с различной степенью деструкции решетки. Появилась возможность провести систематические исследования не на одном-двух минералах, а на целой серии минералов, проследить изменение структурно-чувствительных свойств не только в крайних — кристаллических и аморфных, но и в промежуточных членах. Сопоставление свойств в таких рядах приближает понимание основных закономерностей, характеризующих явление аморфизации кристаллов, позволяя проследить переходы от упорядоченного к неупорядоченному состоянию атомов, установить характер неупорядочения. До сих пор нет четкого представления о сущности различий кристаллических и аморфных тел. Этот очень важный для физической химии вопрос может успешно решаться на метамиктных минералах.

Анализ фактического материала позволил представить схематически структуру проблемы метамиктности. Эта схема дает наглядное представление о состоянии проблемы в целом, показывает, в каком направлении развивались исследования, облегчает систематизацию материала.

Со времени открытия метамиктных минералов ученые стремились к познанию трех основных явлений: природы (генезис, причина метамиктизации), сущности метамиктного состояния и механизма его возникновения. Раскрытие природы и сущности явления метамиктности связы-

вают с большим кругом теоретических и практических вопросов. Обобщение наиболее важных и принципиальных вопросов позволит понять значение проблемы в целом. По признанию исследователей [21, 22], изучение радиоактивных минералов и явления метамиктности может пролить дополнительный свет на особенности процессов формирования пород и руд, в состав которых они входят. Наличие этих минералов позволяет достаточно обоснованно устанавливать парагенетический характер связи между оруденением и массивами гранитоидных пород, судить о рудогенерирующей способности магмы, более достоверно определять источник пути сноса вещества, проводить корреляцию разрезов.

С геохимической точки зрения, изучение процесса метамиктизации позволяет уточнить некоторые аспекты изменений, происходящих в земной коре при распаде радиоактивных элементов. С кристаллохимической точки зрения, изучение природной и искусственной метамиктизации поможет установить природу связи, которая обеспечивает сцепление между атомами в кристалле, а также понять видоизменения энергии кристаллической решетки под воздействием различных внешних и внутренних факторов. Интересно, являются ли метамиктные превращения только следствием специфических особенностей строения и состава минералов или на эти процессы оказывают влияние и внешние факторы?

Не менее важен и тот практический интерес, который представляют эти исследования с позиций возможности износа материалов в ядерных реакторах. Так, все неполадки в одном из первых французских реакторов были вызваны аморфизацией и последующим разрушением графитовой футеровки. Изучение особенностей физических свойств и свойств поверхности аморфных кристаллов крайне важно для разработки рациональных схем обогащения и химической переработки. Как было показано [20], метамиктные разности минералов хуже флотируются, в результате чего понижается степень их извлечения.

В практике геологических исследований метамиктные минералы все чаще используют в качестве индикаторов геологического возраста: по характеру плеохроичных двориков [37], по методу "общего свинца" [5, 7], метод термолюминесценции [29], а также  $\alpha$ -методом и по степени структурных изменений, происходящих в минерале [33, 34]. Имеются попытки использовать последний метод для характеристики степени проявления метаморфизма и термального воздействия на минералы [23].

Сопоставление данных, полученных различными методами, приводит к весьма противоречивым результатам [32]. Очевидно, до тех пор, пока не будет решен вопрос о причине и о сущности метамиктного состояния, все перечисленные способы определения возраста будут оставаться лишь желаемой попыткой.

В настоящее время делаются попытки подобрать условия для создания микрокристаллов, так необходимых электронной промышленности. Не исключено, что ответ на этот вопрос кроется в механизме раскристаллизации метамиктных минералов, нагревание которых приводит к образованию агрегатов хорошо ограненных кристаллов, нередко более простого состава. Они могли бы быть использованы в электронике при условии решения проблемы отделения единичных микрокристаллов от общей массы.

Как видно из краткого перечня вопросов, изучение метамиктного состояния минералов имеет не только научное, но и практическое значение.

Свойства метамиктных минералов были определены еще Брегером и более полно конкретизированы в наше время [1, 2, 8]. Тем не менее

некоторые исследователи при отнесении минералов к этой группе отдают предпочтение результатам рентгенометрического исследования, не принимая во внимание всего комплекса характерных свойств. А.И. Гинзбург писал: "Многие исследователи относят к метамиктным минералам такие рентгеноаморфные разности, которые при нагревании не подвергаются рекристаллизации с выделением энергии" [8, с. 13]. Это предостережение вызвано тем, что рентгеноаморфность появляется не только при метамиктизации, но и при окислении, при гидратации, при воздействии ударной волны, при диспергации и облучении минералов. Отсутствие строгой формулировки привело к тому, что к метамиктным стали относить минералы, имеющие хотя бы один из признаков, характеризующих метамиктный минерал. Так произошло с рентгеноаморфными настуранами из Канады [30], изотропизированными кристаллами ферробрусита, вивианита и продуктами изменения ловозерита [18]. Бруккер и Наффилд [27] показали, что отсутствие линий на дебаеграммах не является основанием для отнесения настуранов к метамиктным минералам, поскольку оно вызвано окислением урана с переходом  $UO_2$  в  $UO_3$ .

На том же основании ни ферробрусит, ни вивианит, аморфизация которых обусловлена окислением  $Fe^{2+}$ , ведущим к изменению первичного химического состава, ни тем более ловозерит, превращающийся в охру, не могут быть отнесены к группе метамиктных минералов.

По-видимому, необходимо более четко сформулировать понятие "метамиктные минералы", выделив их в особую группу твердых тел.

Со времени открытия метамиктных минералов исследователи стремились выяснить причины, вызывающие разрушение кристаллической решетки. Существует множество различных гипотез, но все они сводятся к основному вопросу: первично или вторично метамиктное состояние.

Сторонники первичности явления считают, что эти минералы изначально были аморфными [24] и являются природными неорганическими полимерами [17]. Взгляды последних авторов основываются на способности Ta, Nb, Zr, Hf, Ti, Th, Sc, Ce, U к полимеризации при гидролизе. Как известно, большинство из перечисленных элементов является главной составной частью метамиктных минералов. Несмотря на возможность полимеров образовывать рентгеноаморфные кристаллы [34], все же некоторые особенности внутреннего строения метамиктных монокристаллов не поддаются объяснению даже с этих позиций. Прежде всего это наличие прямой и обратной зональности в метамиктных минералах, обусловленной чередованием аморфной и кристаллической фаз; пересечение кристаллических ядер аморфным веществом периферической зоны монокристалла; различные реликтовые блоковые и другие структуры.

Следует сказать, что эти представления не получили должного признания, хотя к самой идее полимеризации и роли этого процесса в рудообразовании исследователи все чаще обращаются в последние годы.

Большинство исследователей придерживаются точки зрения вторичности явления: метамиктные минералы с момента выделения их из растворов или расплавов существовали в виде обычных кристаллических тел. И лишь позднее в результате воздействия на эти минералы побочных факторов они подверглись аморфизации. Широкому признанию этого представления способствуют находки хорошо ограненных рентгеноаморфных кристаллов.

Единодушно признавая вторичность явления метамиктизации, исследователи этой многочисленной группы придерживаются различных мнений относительно источников и факторов метамиктизации. К настоя-

щему времени главной причиной принято считать наличие радиоактивных элементов. О связи метамиктности с наличием радиоактивных элементов свидетельствуют радиографические исследования и воспроизведение изотропизации минералов в лабораторных условиях облучением. Как бы ни проявлялась морфологически изотропизация в природных кристаллах (зональная, ритмически-зональная, блочная и т.п.), она всегда сопровождается максимальным количеством радиоактивных элементов в этих зонах и блоках по сравнению с кристаллическими участками.

Несмотря на то, что положение о связи метамиктности с присутствием радиоактивных элементов соответствует большей части природных объектов и согласуется с экспериментальными данными, оно все же не увязывается с другого рода фактами. Существуют минералы, более богатые радиоактивными компонентами (собственно урановые и ториевые), тем не менее они не известны в метамиктном состоянии. С другой стороны, наиболее бедный радиоактивными элементами гадолинит чаще всего встречается в метамиктном состоянии.

Радиографические исследования показывают, что в метамиктных минералах радиоактивные элементы распределяются весьма неравномерно, в то время как в кристаллических собственно урановых или ториевых минералах U и Th распределяются равномерно. Этот факт позволяет предполагать наличие связи между количеством накопленной свободной энергии в метамиктных минералах и содержанием урана и тория. Замеры тепла при эффекте рекалесценции на 29 минералах устанавливают достаточно четкую прямую связь только между суммарным содержанием U, Th, TR и степенью метамиктности, выраженную в данном случае количеством выделившегося тепла.

Анализ показывает, что в природных условиях метамиктными являются минералы, содержащие в своем составе одновременно U, Th и TR.

Вероятно, только это сочетание элементов создает благоприятные условия для метамиктизации. Подтверждением являются находки метамиктных редкоземельных эпидотов, везувианов, известных ранее только в кристаллическом состоянии. Все они содержат упомянутые элементы, и увеличение их содержания сопровождается более глубокой метамиктизацией. За небольшим исключением, требующим еще своего объяснения, некоторые из них очень редко обнаруживаются в метамиктном состоянии. К ним относятся монацит и ксенотим, установленные лишь однажды в частично метамиктном состоянии [42, 39]. Как было показано, монацит в этом случае содержал тория больше обычного. Возможно, что избыточный торий, который не вошел в решетку минерала, был принесен позже и привел к частичному нарушению структуры.

Геологические условия нахождения метамиктных минералов, особенности их внутреннего строения дают основание говорить о связи этого явления с поздними наложенными процессами, сопровождающимися притоком радиоактивных элементов. Более того, там, где таковые отсутствуют, процесс метамиктизации не проявляется. Таким образом, вхождение Th и U изначально в решетку минерала, где они занимают положение упорядоченных кристаллообразующих частиц, не влечет за собой изотропизации, хотя от этого они не становятся менее радиоактивными. Попытки синтезировать подобные соединения заканчивались получением только кристаллических форм.

Как показали эксперименты по искусственному облучению твердых тел [6, 13, 15], все виды излучений действуют разрушающе на кристаллическую структуру. Степень разрушения зависит от интенсивности и

дозы облучения. Но наиболее эффективным способом создания радиационных нарушений в искусственных условиях является облучение нейтронами и осколками деления в ядерном реакторе [11, 38].

До 60-х годов было известно, что в природе существует  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -радиоактивность. Несколько лет назад в природных радиоактивных минералах были установлены нейтронное излучение [10] и  $\alpha$ -радиоактивность неизвестного происхождения [31]. Это открытие приводит к мысли о существовании в радиоактивных минералах более сложных ядерных реакций. Следует отметить, что в ряде случаев иттриевые аналоги минералов предпочтительнее изотропизируются, чем цериевые. Какая роль в этих процессах отводится отдельным элементам редких земель, еще предстоит решить.

Вопрос о сущности метамиктного состояния нередко сводится к вопросу об аналогии метамиктных минералов с формами нахождения аморфных тел. Их отождествляют со стеклами, с полимерами, с коллоидами или с облученными кристаллами. Действительно, сравнивая отдельные свойства, мы находим некоторое подобие между названными типами твердых аморфных тел и метамиктными минералами. Но если рассматривать физическую сущность стекол, полимеров, коллоидов и облученных кристаллов, то видно, что все они представляют собой конкретные состояния твердых тел, различающиеся между собой отклонением от идеальной решетки. Эти отклонения относятся к разным категориям (отклонения в размере — коллоиды; отклонения в степени — облученные кристаллы; отклонения в жесткости — стекла), и каждое из них характеризует промежуточное состояние между идеальным кристаллическим телом и жидкостью [25, 36].

Метамиктные минералы, являясь, по-видимому, одной из ступеней в этом промежуточном ряду состояний, несомненно, будут иметь признаки сходства с ближайшими "соседями". Именно поэтому одни исследователи отождествляют метамиктные минералы со стеклами, другие — с полимерами и т.п. Между тем эта группа минералов характеризуется определенным, только им свойственным комплексом физико-химических свойств. И ведут они себя иначе, чем стекла и полимеры. Так, в отличие от стекол, в метамиктных минералах всегда сохраняются стехиометрические соотношения главных компонентов, как бы глубоко они ни были метамиктизированы; эти минералы обладают фиксированными точками плавления; при нагревании до некоторого определенного момента остаются индифферентными.

От полимеров, кроме перечисленных выше признаков, их отличает полярность в изменении объемов. Так, полимеризация протекает обычно с уменьшением объема, в то время как метамиктизация приводит к увеличению объема и, соответственно, к уменьшению плотности. Для гадолинита и циркона плотность уменьшается на 15,5%, вероятно, и другие минералы изменяются в тех же пределах.

По характеру изменения свойств к метамиктным минералам очень близки облученные кристаллы и материалы. Они также изотропизируются, показатель преломления и плотность в них уменьшается, решетка теряет способность к дифракции рентгеновских лучей. Так же, как и в ряду различно метамиктизированных минералов, при искусственном облучении в первую очередь исчезают плоскости с наименьшей ретикулярной плотностью и остаются диффузные линии или галло, отвечающие плоскостям с наибольшей ретикулярной плотностью. Однако существуют и отличия между искусственной и природной изотропизацией: искус-

ственным облучением можно довести вещество до появления новых фаз и, в конечном счете, разрушить вещество. В природных условиях процесс до такого состояния не доходит. Является ли это результатом интенсивности процесса или величины дозы облучения, остается пока неясным. Имеющиеся в литературе попытки рассчитать возможные дозы облучения, которые эти минералы получили со времени их формирования, показывают, что этих доз вполне достаточно для полного разрушения минерала. Так, циркон при искусственном облучении в одних случаях становится изотропным при дозах  $3 \cdot 10^4$   $\alpha$ -частиц/атом, а в других — при дозах  $5 \cdot 10^{19}$  нейтр/см<sup>2</sup> [4], в то время как общая доза  $\alpha$ -излучения в кристаллических цирконах в природных условиях варьирует от  $n \cdot 10^{13}$  до  $2,3 \cdot 10^{15}$   $\alpha$ -частиц/мг, а в полностью метамиктных — от  $4 \cdot 10^{15}$  до  $1,4 \cdot 10^{17}$   $\alpha$ -частиц/мг [16]. Как видно, разница в дозах облучения кристаллических и метамиктных цирконов невелика.

В механизме процесса облучения, предполагающего образование вакансий и внедрение ионов в межузловые пространства решетки, также много допущений. Рассматривая кристаллы с позиций плотнейшей упаковки, такая трактовка удовлетворительно объясняет ряд свойств, сопровождающих облучение. Однако в настоящее время наблюдается стремление к пересмотру классического электростатического учения об ионных структурах кристаллов и молекул.

Статические модели систем взаимодействующих шариков определенного радиуса и заряда постепенно уступают место квантово-механической молекулярно-орбитальной точке зрения; формальное понятие об эффективном ядерном заряде и экранировании ядра электронами и о потенциале сил отталкивания, по Борну, уступает место более сложным логическим построениям и, в частности, учету кинетической энергии электронов, полной энергии взаимного отталкивания, влияния на него корреляции электронных движений и релятивистских поправок.

Это существенно меняет наши взгляды на природу химических связей. В частности, сейчас возникают большие сомнения относительно многочисленных соображений о доли ионности и ковалентности в тех или иных связях, о роли электроотрицательности элементов в определении энергии связи и даже относительно самого существования ионных кристаллических, в особенности молекулярных структур.

Слэтэр показал, что атомы, рождающие анионы (O, Cl), при зарядении электронами почти совсем не увеличивают своих размеров (не на  $0,85 \text{ \AA}$ , как полагали до сих пор, а всего на  $0,01-0,04 \text{ \AA}$ ), а атомы-катионогены при переходе от нейтрального в заряженное состояние уменьшают свой радиус гораздо больше, чем думали до сих пор. Поэтому в ионных кристаллах межъядерные расстояния оказываются в 2 раза большими, чем сумма радиусов ионов, и почти пустое пространство между ионами достигает линейных размеров порядка  $1-1,5 \text{ \AA}$ .

Таким образом, в кристаллах существует значительно больший объем свободного пространства (коволум), чем предполагалось ранее. С этих позиций, внедрение ионов в межузловое пространство не должно сказываться на увеличении объема решетки, так как они свободно могут размещаться в упомянутом пространстве.

Если это справедливо для обычных кристаллов, то какой же коволум может иметь место при метамиктизации, которая сама по себе сопровождается существенным увеличением объема решетки, и что собой представляет в таком случае аморфное состояние?

Указанные факты и предпосылки явились основанием рассматривать метамиктизацию не как результат радиационного влияния, а как результат комплексного химического состава метамиктных минералов. А сам механизм представляется в виде выпадения субмикроскопических областей побочных фаз [19, 40]. Однако такие чувствительные методы, как ИК-спектрометрия и электронография, не только не устанавливают образование новых фаз, а, напротив, улавливают элементы первичной структуры в субмикроскопических блоках. Более того, исследование рентгеновских спектров поглощения кристаллических и метамиктных фергусонитов, эшинитов, эвксенитов и цирконов [14] подтвердило предположение Г.А. Сидоренко [12] о сохранении первой координационной сферы в метамиктных минералах, а также выявило неизменность заряда и сохранение симметричности полиэдров для трех первых минералов. Для цирконов в ряде экспериментов устанавливалась только деформация тетраэдра. Никаких признаков наличия окислов в метамиктных минералах не выявилось, что согласуется с высказыванием Н.В. Белова [2].

Имеются также попытки рассматривать метамиктизацию как процесс диспергации минерала на субмикроскопические блоки. Но и в этом случае факты не подтверждаются экспериментом. Исследования показали, что измельчение кварца [43] и циркона [16] до рентгеноаморфного состояния в первом случае не дало на электронограммах характерных эффектов, сопровождающих аморфизацию, а во втором случае циркон проявил себя на ИК-спектрограмме как полнокристаллическое тело.

Сказанное свидетельствует, что для понимания сущности метамиктного состояния наиболее важным является изучение структурно-чувствительных свойств, к которым относятся твердость, прочность, пластичность, оптическое поглощение, теплопроводность, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, парамагнитные свойства.

Кристаллическое и аморфное состояние представляют условные полюса внутренней структуры твердых тел. Между ними лежит множество структур, характеризующих переход из одного состояния в другое. Метамиктные минералы — одна из таких переходных структурных форм. Естественные ряды минералов с различной степенью метамиктности, обладающие одновременно свойствами кристаллических и аморфных тел, представляют исключительный объект для поисков основного закона, регулирующего аморфизацию кристаллов в природе.

Реальная возможность проследить всю совокупность свойств, характеризующих постепенный переход кристалла в аморфное тело, имеется на существующих природных рядах с различной степенью деструкции решетки. Сейчас уже описано достаточно много минералов, имеющих кристаллические промежуточные и метамиктные разности. Наличие принципиально разных толкований сущности механизма и природы метамиктности заставляет внимательно разобрать, насколько каждое из них соответствует накопленным фактическим знаниям по метамиктным минералам.

Многолетние исследования авторов и приведенные выше факты дают основание высказать свое суждение о механизме метамиктизации. Как нам представляется, оно наиболее удачно согласуется с фактическим материалом.

Метамиктность минералов есть особое возбужденное состояние кристаллической решетки, переход ее на более высокий энергетический уровень, обусловленный и поддерживаемый наличием радиоактивных

элементов, привнесенных в минерал. Это состояние ближе всего напоминает неупорядоченное тепловое движение атомов, и оно находит свое вполне определенное место в переходном ряду от кристаллов к жидкостям. Радиоактивные элементы, проникая в решетку, воздействуют своим излучением на атомы, раскачивая их хаотически близ узловых точек. Амплитуда этих (механических) колебаний должна быть больше тепловых, так как метамиктные минералы до определенного момента остаются индифферентными к нагреванию, в то время как кристаллические тела сразу реагируют на нагрев. Однако полного разрыва связей в природе не наступает, о чем свидетельствует отсутствие побочных фаз, отсутствие фаз окислов в метамиктных минералах, а также достижение определенной величины плотности.

Модель такой решетки представляется в виде ангармоничных несинхронных колебаний ионов с различными амплитудами и частотами. Все тело представляет собой единую трехмерную, с наличием химических связей решетку с различной степенью нарушения дальнего порядка: от областей с упорядоченным строением (кристаллические реликты) до очагов полной аморфизации вещества. Между этими двумя крайними состояниями имеется гамма промежуточных состояний. Отражающие плоскости напоминают волнистую поверхность, приводящую к снижению интенсивности отражений рентгеновских лучей и их диффузности. Рентгеновские лучи реагируют в этом случае приблизительно так же, как радарный луч, отраженный от волнующейся водной поверхности. Очевидно, что в этих условиях плоскости с большой ретикулярной плотностью будут дольше сохранять способность отражать рентгеновские лучи при повышении степени метамиктизации, а плоскости с малой плотностью будут быстро терять эту способность.

Отсутствие метамиктности в собственно урановых и ториевых минералах можно объяснить изначально упорядоченным расположением в решетке названных элементов. В этом случае элементы-излучатели, равномерно распределенные во всем объеме решетки, будут воздействовать на соседние атомы, закономерно раскачивая их относительно среднего положения, но сохраняя в каждый данный момент свойство отражающих плоскостей, т.е. здесь имеется известная аналогия с обычными тепловыми колебаниями, что не противоречит законам дифракции рентгеновских лучей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Барсанов Г.П. Структурные особенности строения метамиктных ниоботанталатов. — Тр. Минер. музея АН СССР, 1957, вып. 8.
2. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. — Минер. сб. Львов. ун-та, 1975, вып. 3, № 29.
3. Биллингтон Д.С. Радиационные повреждения в материалах, применяемых в ядерных реакторах. — В кн.: Материалы Междунар. конфер. по мирному использованию атомной энергии. М., 1955, т. 7.
4. Будылин Б.В., Воробьев А.А. Действие излучений на ионные структуры. М.: Госатомиздат, 1962.
5. Боровский И.Б., Блохин М.А. Рентгенометрические исследования метамиктного состояния цирконов. — Тр. Ломоносовского ин-та АН СССР, 1936, вып. 7.
6. Будс, Бонн, Флетчер. Радиационное повреждение в искусственном графите. — В кн.: Материалы Междунар. конфер. по мирному использованию атомной энергии. М., 1955, т. 7.
7. Владимиров М.Е. Возраст минералов Ильменских гор по радиоактивным данным. — Тр. Радиового ин-та АН СССР, 1957, вып. 6.
8. Гинзбург А.И. Метамиктные минералы. — В кн.: Лекции для студентов ВЗПИ. М., 1956.

9. Гинзбург А.И., Горжевская С.А., Ерофеева Е.А., Сидоренко Г.А. О химическом составе тетрагональных титано-тантало-ниобатов. — Геохимия, 1960, № 1.
10. Горшков Г.В., Цветков О.С. Нейтронное излучение природных образований. — В кн.: Химия земной коры. М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 1.
11. Курдюмов Г.В., Осипьян Ю.А. Физика твердого тела. — Вестн. АН СССР, 1963, № 5.
12. Кривоколева Г.К., Сидоренко Г.А. О сущности метамиктного превращения пирохлора. — Геохимия, 1971, № 2.
13. Юников Б.А., Овчинников Л.Н. О природном исправлении радиоактивных искажений структуры циркона и его геологическое значение. — Геохимия, 1964, № 7.
14. Куликова И.М., Баринский Р.Л., Александров В.Б., Проценко Е.Г. Исследования рентгеновских спектров поглощения ниобия в некоторых метамиктных минералах. — Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 6.
15. Ластман Б. Радиационные явления в двуокиси урана. М., 1964.
16. Липова И.М. Природа метамиктных цирконов. М.: Атомиздат, 1972.
17. Пагаджанов Д.Н., Бандуркин Г.А. К вопросу о полимерной природе метамиктных минералов. — Изв. АН ТаджССР. Сер. геол. и техн. наук, 1963, вып. 1 (10).
18. Поляков А.И. Геохимия тория в щелочных породах Кольского полуострова: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. М., 1967.
19. Пятенко Ю.А. Кристаллохимическое исследование минералов редких элементов: Автореф. дис. ... докт. геол.-минер. наук. М., 1968.
20. Плаксин И.Н., Барышева К.Ф., Солнышкин В.И., Хвостова В.А. Влияние метамиктного распада ортита на его флотировуемость. — В кн.: Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых. Новосибирск: Наука, 1970, вып. 4.
21. Руденко С.А. Явление метамиктного распада минералов и его место в процессах минералообразования. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1968, ч. ХСVII, вып. 5.
22. Смороков И.Е., Цейтлин С.Г., Батырева Н.Н. О формах нахождения урана в гранитоидных породах Кураминской зоны (Средняя Азия). — Тр: ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 5.
23. Чесноков Б.В., Еремеев С.П. Раскristаллизация метамиктного пирохлора в природных условиях. — Докл. АН СССР, 1962, т. 146, № 3.
24. Berman J. Identification of metamict minerals by X-ray diffraction, 1955.
25. Bernal Y.D. Order and disorder and their expression in diffraction. — Ztschr. Krist. a. log. Miner., 1959, Bd. 112, N 4(21).
26. Brögger V. Die Mineralien der Svenit-pegmatitgänge der südnorwegischen Augitund Nephelinsyenite. — Ztschr. Kristallogr. Miner., 1890, Bd. 16.
27. Brooker E.J., Nuffield E.W. Studies of radioactive compounds Pitchblende from Athabaska, Canada. — Amer. Miner., 1952, vol. 35, N 5, 6.
28. Scherrer T.H. Untersuchung des Allanit Orthit, Cerin und Gadolinit. — Ann. Phys., 1840, Bd. 51.
29. Daniels F., Boyd C. — Science, 1949, vol. 109.
30. Conybeare C.E., Ferguson R.B. Metamict pitchblende from goldfields, Sackatchewan and observations on some ignited pitchblendes. — Amer. Min., 1950, vol. 35, N 5/6.
31. Gentry R. Alpha radioactivity of unknown origin and the discovery of a new pleochroic kalo. — Earth and Planet. Sci. Lett, 1966, vol. 1, N 6.
32. Chessex R., Delaloue M., Vuagnat M. — Rend. Soc. miner., 1968, vol. 24, N 1.
33. Harly P.U., Fairbairn H.W. Radiation damage in zircon a possible age metod. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1959, vol. 64.
34. Keller A., Basset D.C. Complementary light and electron microscope investigations on the habit and structure of crystals. — J. Roy. Microsc. Soc., 1960, N 79.
35. Holland H., Kulp. L. Geologic age from metamict minerals. — Science, 1950, III, 312.
36. Herrmann K., Krummacher A.H. Röntgenuntersuchungen an kristallinischen Flüssigkeiten IV. — Zt. schr. Kristallogr., 1932, Bd. 81.
37. Henderson G. Proc. Roy. Soc. A, 1934, vol. 145.
38. Primak W. The metamict state. — Phys. Rev., 1954, vol. 95.
39. Karkhanavala M.D., Shankar J. An x-ray study of natural monazite, I. — Proc. Indian Acad. Sci., 1954, 40, A, 67.
40. Graham J., Thornber M.R. The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxide. IV. The metamict state. — Amer. Miner., 1974, vol. 59, N 9, 10.
41. Rose H. Über die Lichterscheinung beim Glühen des Chromoxyds und Gradolinit. — Ann Phys. Chem., 1843, N 59.
42. Vegard L. The structure of xenotime and the relation between chemical constitution and crystal structure. — Phil. Mag., 1927, 4(7).
43. Talbot J.H., Kempis E.B. Finely ground quartz: evidence against a disturbed layer. — Nature, 1960, vol. 188, N 4754.

Ю.А. Пятенко

## УСПЕХИ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ ВОДОРОДА

Огромная и многообразная роль водорода в природе общеизвестна, как известно и то, что примерно половина природных неорганических соединений содержит водород в качестве необходимого (или обычного) атрибута кристаллической постройки; последнее находит свое отражение в стандартных химических формулах минералов [26]. Если перевести обычные, "весовые", кларки наиболее распространенных элементов в соответствующие "атомные количества" (кларк/ат. вес), можно получить следующий ряд, подчеркивающий отмеченную роль рассматриваемого элемента в земной коре: O—Si—Al—H—Na—Fe—Ca...

Сказанного достаточно, чтобы обосновать необходимость углубленного изучения структурных функций атомов H в минералах, т.е. исследований в области "минералогической кристаллохимии" водорода.

Серьезное изучение указанной области кристаллохимии стало возможным лишь в настоящее время. Экспериментаторам хорошо известно, что еще 10—15 лет назад было практически бесполезно пытаться определить положение (координаты) атомов H в ходе рентгеноструктурного анализа — основного, широко распространенного метода кристаллохимии. В последние годы положение существенно изменилось. На помощь наиболее надежному, но, к сожалению, по-прежнему имеющему ограниченное применение к минералогическим объектам методу структурной нейтрографии монокристаллов пришли различные развитые спектральные методики (ИК, ЯМР и др.), а самое главное — прецизионный рентгеноструктурный анализ, основанный на использовании совершенных автоматических дифрактометров. В результате применения комплекса современных экспериментальных методик положение протонов было надежно определено в значительном числе структур минералов. Кроме того, в течение последнего десятилетия были предложены весьма плодотворные методы теоретического анализа структурных функций атомов H.

Остановимся на основных достижениях и ряде нерешенных вопросов кристаллохимии водорода.

Прежде всего теперь стало совершенно очевидным (особенно в отношении минералогических объектов), что перспективным является лишь тот подход, при котором протоны рассматриваются как "обычные" катионы, обладающие, однако, одной уникальной характеристикой, а именно — исчезающе малым радиусом. Все главные особенности поведения атомов водорода в кристаллических структурах оказываются в конце концов "производными" указанной характеристики: и низкая координация протонов, и образование водородных связей, и наличие особых форм существования атомов разбираемого элемента — молекул  $H_2O$ , гидроксильных групп  $(OH)^-$ , ионов гидроксония  $(H_3O)^+$ , а также некоторых других, значительно менее стабильных ассоциаций. Важно подчеркнуть, что поскольку молекулы  $H_2O$  — лишь одна из форм существования водорода в кристаллической структуре, общая проблема водорода не может и не должна отождествляться с более узкой проблемой "воды в минералах".

Таблица 1

Условное разделение водородных связей по их прочности

Группа связей	Расстояние, Å	
	H ... O	O - O
Сильные	1,20—1,60	2,40—2,60
Средние	1,60—1,70	2,60—2,70
Слабые	1,70—2,40	2,70—3,1 (редко 3,2)

Одним из следствий ничтожно малого радиуса протона является его максимальная координация, равная 2. Это наивысшее координационное число (сокращенно — к.ч.,  $Q$ ) протона фиксируется всякий раз, когда, помимо формирования основной ковалентной связи O—H, он вступает в более слабое (существенно ионное) взаимодействие со вторым анионом, т.е. образует водородную связь (в.с., H связь). Важное достижение последних лет состоит в надежном определении геометрических характеристик указанной специфической связи.

Во-первых, было установлено, что в подавляющем большинстве кристаллических структур водородные связи асимметричны и нелинейны. Это означает, что в системе D—H ... A, где D — донор, а A — акцептор водородной связи, расстояния D—H и H ... A не равны друг другу, а угол D—H ... A не равен  $180^\circ$ . С помощью комплексных экспериментальных исследований была уточнена, далее, максимальная величина расстояния протон — акцептор, при которой еще возможно формирование в.с. В случае наиболее важной для минералогии системы протон — кислород (H ... O) эта величина составляет  $2,4 \text{ \AA}$  [9]. Расстояние H ... O — наиболее показательная характеристика в.с., и с ней в прямой зависимости находится величина донор — акцептор, т.е. расстояние между атомами кислорода, ввлеченными в в.с. На этом основании все в.с. по прочности могут быть условно разделены на три группы (табл. 1).

Было также установлено, что в области слабых и средних по силе в.с. величина расстояния O—H изменяется незначительно. Статистический материал показывает [16], что при увеличении расстояния H ... O от  $1,70$  до  $2,20 \text{ \AA}$  величина O—H уменьшается от  $0,98$  до  $0,93 \text{ \AA}$ , т.е. существует слабая отрицательная корреляция между названными параметрами; аналогичная зависимость наблюдается также между величинами O—O и O—H. Однако отмеченная корреляция существенно нарушается в группе сильных связей, что вызывается резким увеличением расстояний O—H (до  $1,2 \text{ \AA}$ ).

Существует общая тенденция к уменьшению угла O—H ... O с увеличением расстояния H ... O (O—O). Попытка статистической обработки соответствующих данных [11] не привела к установлению сколь угодно четкой зависимости. По-видимому, угловая характеристика в.с. в сильной степени зависит от конкретной структурной обстановки с ее многочисленными взаимными влияниями и компромиссами. Хорошую иллюстрацию находим в уже цитированной работе [9], где на примере структуры  $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  показано, что предполагаемое условие линейности H связи оказывается значительно "слабее", чем стремление протонов к максимально возможному удалению от "прочих" (M) катионов

структуры и условие сохранения молекулой  $H_2O$  ее характерной конфигурации. Тем не менее можно констатировать, что при сильных в.с. величина указанного угла обычно заключена в интервале  $180-170^\circ$ , при средних по силе в.с. этот угол может уменьшиться до  $160^\circ$ , а при слабых — даже до  $130^\circ$ . Иными словами, чем слабее Н связь, тем больше вероятность ее значительной нелинейности в кристаллической постройке.

Сравнительно недавно общепринятым было ортодоксальное положение, что между двумя атомами кислорода, входящими в координационную сферу некоторого "обычного" катиона М, в.с. невозможна<sup>1</sup>. Однако исследования последних лет показали [10], что названное положение не распространяется на координационные полиэдры, заполненные очень крупными низковалентными катионами. В работе [10] в качестве одного из примеров используется структура водного сульфата цезия и меди. В этой структуре катионы  $Cs^+$  занимают десятивершинники, причем один из шести кристаллографически независимых атомов Н образует в.с. "на ребре"  $Cs$ -полиэдра, характеризующегося средним расстоянием  $Cs - O$  3,21 Å. В названной структуре в.с. имеет следующие параметры:  $O - H$  0,99 Å,  $H ... O$  1,80 Å,  $O - O$  2,78 Å и угол  $O - H ... O$   $173^\circ$ . Данный пример можно считать вполне убедительным еще и потому, что координационная сфера  $Cs^+$  фиксируется однозначно, а оба расстояния от  $Cs^+$  до атомов О, вовлеченных в Н связь, не являются самыми длинными<sup>2</sup>.

В стехиометрических соединениях атомы Н, как правило, размещены упорядоченно, подчиняясь законам пространственной симметрии, лежащей в основе той или иной кристаллической структуры. Высокая точечная симметрия гидроксильной группы ( $C_{\infty v}$ ) принципиально разрешает обоим ее атомам находиться в кристаллической структуре одновременно либо на поворотных осях любого порядка, либо в "зеркальных" плоскостях  $m$ . Указанная возможность реализуется достаточно часто, например в кристаллических постройках цоизита, тремолита и ряда других амфиболов, тетрагональной модификации  $YbOОН$  [12], в которых ось  $O - H$  лежит в плоскости  $m$ . Примером совпадения оси гидроксильной группы с поворотной осью 3 может служить структурный тип турмалина. Одновременно нельзя не отметить, что в очень многих структурах (ОН)-ион занимает кристаллографический комплекс общего положения.

Соответствующий анализ данных, относящихся к молекулам  $H_2O$ , показал [15], что из 663 учтенных кристаллографически неэквивалентных молекул только в 11 случаях реализуется максимальная симметрия  $C_{2v}$ . Кроме того, для 34 молекул обнаружена симметрия  $C_2$  и для 46 —  $C_s$ . Если теперь отбросим две молекулы  $H_2O$ , которые за счет неупорядоченности протонов имеют высокую "эффективную" симметрию, включающую ось 4, придем к остальным 570 случаям (86%) — примерам асимметричных ( $C_1$ ) молекул  $H_2O$ .

В течение последнего десятилетия при кристаллохимических исследованиях большое внимание уделяется изучению роли протонов в механизме локального баланса валентностей. Начало было положено работой [14], в которой излагается метод, основанный на идее локального баланса

<sup>1</sup> Обычную формулировку этого утверждения (невозможность Н связи на ребре координационного полиэдра) приходится считать недостаточно точной, поскольку теперь известно, что в.с., как правило, нелинейны.

<sup>2</sup> В противном случае могло появиться сомнение в справедливости включения указанных атомов О в координационную сферу катионов  $Cs^+$ , а отсюда — и в надежности примера.

и позволяющий уверенно дифференцировать ионы  $O^{2-}$ ,  $(OH)^-$  и молекулы  $H_2O$  в тех еще, к сожалению, многочисленных случаях, когда положение протонов экспериментально не установлено. Современная трактовка соответствующих функций протонов состоит в следующем.

Атомы водорода наравне с прочими катионами структуры участвуют в механизме локального баланса валентностей. Однако в этом механизме протон играет специфическую роль. Последняя определяется тем, что при минимальном положительном заряде протон передает свои валентные усилия анионам в высшей степени концентрированно. При к.ч. протона, равном 1, весь его положительный потенциал передается соответствующему атому кислорода, а при  $Q(H^+) = 2$  часть этого потенциала расходуется на погашение отрицательных валентностей другого атома  $O$  — акцептора в.с. Других катионов, подобных протону в указанном отношении, в природных условиях не существует. В этом одна из причин того, что атомы  $H$  в значительной степени определяют многообразие кристаллических построек вообще и структурных типов минералов в частности. Нельзя не указать на то, что существуют такие сочетания химических элементов, при которых в отсутствие водорода формирование устойчивых природных соединений весьма затруднено. Так, например, минералогически маловероятными следует считать "безводные" силикаты натрия и других крупных "щелочных" катионов. И поэтому среди минералов известен только один силикат указанного типа — натросилит  $Na_2Si_2O_5$  [8], но, однако, существует достаточно представительная группа водородсодержащих аналогов — минералы канемит, кенияит, магадитт, макатит и др. [2].

Важность анализа локального баланса валентностей при исследовании кристаллохимии водорода проиллюстрируем на примере гиббсита (гидраргиллита)  $\gamma-Al(OH)_3$ . Структура этого минерала подверглась тщательному рентгенографическому уточнению ( $R = 0,032$ ), в итоге которого были определены координаты протонов [25]. Структура гиббсита построена по "диоктаэдрическому" плану; лежащие в основе этой структуры октаэдрические слои плотнейшей упаковки ионов кислорода заполнены на  $2/3$  атомами  $Al$  по "корундовому" мотиву. Эти частично заполненные катионами слои чередуются с "пустыми", однако последние образованы не октаэдрами, а тригональными призмами, что обусловлено последовательностью размещения атомов кислорода:  $AB - BA - AB -$ .

При анализе локального баланса в структуре гиббсита распределение валентных условий атомов  $Al$  было определено нами по методу [6], а величина пая, передаваемого протоном акцептору в.с., установлена по [11]. В табл. 2 отражено заключение авторов, уточнивших структуру, об отсутствии "внутрислоевых" в.с. — на ребрах основания пустых призм; поэтому протоны  $H(1)$ ,  $H(2)$  и  $H(4)$  связаны каждый только со "своим" атомом  $O$ . Из рассматриваемой таблицы, однако, следует величина<sup>1</sup>  $D = 5,6\%$ , которая плохо согласуется с очень хорошим значением  $R$ -фактора (0,032). Для разрешения возникшего противоречия нами были вычислены длины тех ребер основания призмы, вблизи которых локализованы протоны  $H(1)$ ,  $H(2)$  и  $H(4)$ : 3,15, 3,05 и 2,99 Å. Затем был сделан вывод, что последние величины допускают существование трех ранее не учтенных слабых  $H$  связей. Справедливость такого вывода подтверждается табл. 3, из которой следует, что величина  $D$  резко уменьшается и достигает 1,4%.

<sup>1</sup>  $D = \sum |\Delta| / \sum V_a$ , где  $V_a$  — валентность аниона [6].

Таблица 2

Баланс валентностей в структуре гиббсита (учтены только водородные связи между октаэдрическими слоями)

	Al(1)	Al(2)	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	$\Sigma V_i$	$ \Delta $
O (1)	0,49	0,47	1,00				0,18		2,14	0,14
O (2)	0,47	0,48		1,00				0,13	2,08	0,08
O (3)		0,53+ +0,52			0,84				1,89	0,11
O (4)	0,49+ +0,47				0,16	1,00			2,12	0,12
O (5)	0,60	0,56					0,82		1,98	0,02
O (6)	0,48	0,45						0,87	1,80	0,20
$\Sigma$									12,01	0,67

Таблица 3

Баланс валентностей в структуре гиббсита (учтены все водородные связи)

	Al(1)	Al(2)	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	$\Sigma V_i$	$ \Delta $
O (1)	0,49	0,47	0,93				0,18		2,07	0,07
O (2)	0,47	0,48		0,91				0,13	1,99	0,01
O (3)		0,53+ +0,52		0,09	0,84				1,98	0,02
O (4)	0,49+ +0,47				0,16	0,90			2,02	0,02
O (5)	0,60	0,56					0,82		1,98	0,02
O (6)	0,48	0,45	0,07			0,10		0,87	1,97	0,03
$\Sigma$									12,01	0,17

Разбираемый пример интересен и по другой причине: в структуре гиббсита каждая группа OH принадлежит двум Al-октаэдрам, и поэтому на каждой такой группе формально сходится по +1,0 валентностей ( $2 \cdot 3/6 = 1$ ). Несмотря на точный формальный баланс, который, казалось бы, не требует формирования H связей, последние все же существуют, что значительно укрепляет структуру минерала в целом.

Выше было сказано о симметрии молекул  $H_2O$  и групп OH в кристаллических постройках. Обратимся к другим характеристикам этих ассоциаций.

Первая важная черта структурных функций молекулы  $H_2O$  в кристаллах состоит в том, что за очень редкими исключениями, оба ее протона формируют в.с., причем близкие по силе<sup>1</sup>. Однако существование этих связей еще не может удовлетворительно объяснить тот факт, что молекулы  $H_2O$  в структурах многих кристаллогидратов удерживаются весьма прочно и при нагревании удаляются с разрушением атомной постройки. Такая относительно прочная связь воды определяется прежде всего тем,

<sup>1</sup> Редкий пример, когда один из протонов молекулы  $H_2O$  не участвует в в.с., находим в кристаллической постройке минерала терургита [13].

что обычно молекулы  $H_2O$  на равных правах с анионами структуры входят в координационную сферу катионов. В результате атом кислорода молекулы оказывается "пересыщенным" положительными валентными усилиями. Величина этого пересыщения зависит от числа катионов, с которыми непосредственно связана молекула  $H_2O$ , валентности катионов, координации последних, а также конкретного распределения межатомных расстояний в соответствующих полинговских полиэдрах. Нетрудно видеть, что если  $H_2O$  входит к координационную сферу хотя бы одного катиона, формирование  $H$  связей становится совершенно обязательным, так как последнее оказывается для молекулы  $H_2O$  единственным способом "освободиться" от локальной перегрузки. Очевидно также, что образование в.с. дополнительно укрепляет положение молекулы в кристаллической постройке: Статистика показывает [15], что более  $3/4$  общего числа (663) учтенных кристаллографически неэквивалентных молекул  $H_2O$  из различных соединений входит в координационную сферу одного или двух катионов. При этом пересыщение "нейтральных"  $H_2O$  обычно составляет 0,40–0,50 положительных единиц. Отметим, что указанный излишек примерно эквивалентен тому положительному потенциалу, который переносится двумя "нормальными" [11]  $H$  связями. Противоположное утверждение, что поскольку протоны молекулы  $H_2O$  образуют в.с., эта молекула обязательно должна входить в координационную сферу катиона, не всегда справедливо. Фактический материал показывает, что альтернативным источником "пересыщения" могут быть также  $H$  связи, исходящие от других молекул  $H_2O$  или групп  $OH$ ; в этом случае атом  $O$  некоторой данной молекулы одновременно является и донором, и акцептором в.с. Соответствующим примером может служить одна из молекул  $H_2O$  в структуре минерала рёслерита  $MgHAsO_4 \cdot 7H_2O$  [17].

Исходя из предыдущего, можно сделать еще один вывод, а именно: прочность, с которой молекула  $H_2O$  удерживается в структуре, прямо пропорциональна величине "пересыщения" этой молекулы или, что то же, пропорциональна сумме положительных усилий, отдаваемых молекулой за счет  $H$  связей.

Очевидно, что проведенное выше формальное рассмотрение использовано исключительно в целях удобства изложения. В действительности вхождение  $H_2O$  в координационную сферу катионов и образование в.с. — две стороны одного и того же явления, между которыми едва ли можно искать причинно-следственные зависимости.

Важно также указать, что молекулы  $H_2O$  никогда не вовлекаются в сильные в.с. Последнее означает, что взаимодействие обоих протонов со "своим" атомом  $O$  неизмеримо сильнее формируемых в.с. Очевидно, что указанный факт не лишает рассматриваемую группировку своей индивидуальности. Статистика показывает [15, 16], что параметры  $H$  связей, в которых участвуют молекулы  $H_2O$ , обычно укладываются в следующие пределы:  $O - H < 1 \text{ \AA}$ ,  $H \dots O$  1,75–2,00  $\text{ \AA}$ ,  $O - O$  2,70–2,90  $\text{ \AA}$ .

Обращаясь к гидроксильным группам, нельзя сразу не подчеркнуть, что протон последний может либо вообще не образовывать в.с. (и тогда имеем дело с "истинными" гидроксильными группами), либо формировать в.с. различной прочности — и слабые, и средние, и очень сильные, вплоть до симметричных. Естественно, что при симметричных и близких к ним связях становится неоправданным представление о гидроксильной группе как самостоятельном анионе. Иными словами, гидроксильная группа нередко теряет свою индивидуальность, свое "лицо". Отсюда

достаточно часто возникает неопределенность в написании соответствующей химической формулы соединения. Можно, например, взять минерал уссингит, в структуре которого расстояние между атомами О, вовлеченными в Н связь, равно  $2,51 \text{ \AA}$ , что говорит о высокой прочности этой связи. Поэтому формула  $\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$ , приводимая в оригинальной структурной работе [24], не имеет особого преимущества перед альтернативной записью  $\text{HNa}_2\text{AlSi}_3\text{O}_9$ , которая не отдает предпочтения взаимодействию  $\text{H}^+$  с каким-нибудь одним атомом кислорода.

Чтобы объяснить специфику окружения группы ОН катионами, привлечем такую чрезвычайно важную характеристику, какой является минимальное расстояние от протона до прочих (М) катионов структуры. К сожалению, в настоящее время недостает статистического материала, относящегося к минимальным и средним расстояниям Н — М в кристаллических структурах<sup>1</sup>. Однако из имеющихся в литературе пока еще разрозненных данных можно заключить, что минимальное расстояние Н — М, во всяком случае для средних и крупных М-катионов, находится вблизи значения  $2,5 \text{ \AA}$ .

Примем условно, что последняя величина — это минимально допустимое для устойчивых структур расстояние протон — катион. Из кристаллохимии, кроме того, известно, что в то же значение  $2,5 \text{ \AA}$  "укладывается" и большинство средних расстояний М — О: исключение составляют лишь соответствующие величины, отвечающие очень крупным М-катионам (К, Ва и др.). Следовательно, для наглядности можно представить себе две равные по радиусу ( $2,5 \text{ \AA}$ ) сферы; центр одной из них совпадает с центром тяжести атома О, причем внутри этой сферы должна оказаться большая часть катионов, которые окружают атом кислорода в кристаллической структуре; в центре второй сферы находится протон, причем пространство, которое сфера ограничивает, наоборот, оказывается для М-катионов запрещенным. Если теперь сблизить центры указанных сфер на расстояние в  $1 \text{ \AA}$  — некоторое среднее расстояние О — Н в гидроксильной группе, то эти сферы пересекутся, как это показано на рисунке<sup>2</sup>. Очевидно, что разрешенной для размещения катионов оказывается лишь та (заштрихованная) часть пространства, которая заключена между пересекающимися сферами. Из рисунка одновременно следует, что непосредственно связанные с гидроксильной группой М-катионы могут располагаться лишь в одном "полушарии", тогда как другое "полушарие" занято протоном. Теперь можно прийти к заключительным выводам.

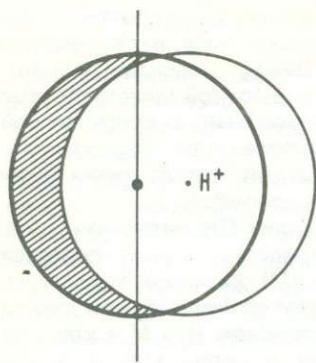
1. Поскольку для "минералогически вероятных" структур максимальное к.ч. атома О равно 6 [3], то для группы  $(\text{OH})^-$  оно равно 3: специфическое положение  $\text{H}^+$  вблизи  $\text{O}^{2-}$  приводит к своеобразной эквивалентности одного протона трем М-катионам. Указанное  $Q(\text{OH}) = 3$  подтверждается, в частности, результатами систематического анализа структур водных фосфатов и арсенатов [21].

2. Для гидроксилсодержащих соединений должны быть характерными слоистые структуры как предельный случай "полярности" ближайшего окружения гидроксил-иона.

<sup>1</sup> Величина  $1,5 \text{ \AA}$  — расстояние Н — Н в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , а также среднее расстояние между протонами, входящими в две различные группировки ( $\sim 2,0 \text{ \AA}$ ), пожалуй, не вызывают сомнений [9].

<sup>2</sup> Замена сфер окружностями не влияет принципиально на наши рассуждения.

Р и с. Схема, поясняющая полярный характер окружений группы  $(OH)^-$  катионами М



3. Координационная сфера группы  $OH$  не может быть составлена исключительно одновалентными  $M$ -катионами; в противном случае эти катионы должны иметь почти невероятную для них тройную координацию.

4. Во избежание пространственно-энергетических затруднений, легко возникающих в "полушарии", содержащем  $M$ -катионы, в случае максимального  $Q(OH) = 3$ , гидроксильная группа стремится быть свя-

занной хотя бы с одним "кристаллохимически сильным" катионом, т.е. таким, который характеризуется относительно высоким значением отдаваемого им формального валентного пая ( $V/Q$ ). При  $\Sigma V/Q$ , существенно превышающей  $+1$ , для группы  $OH$  типично формирование в.с., часто очень сильных, вплоть до симметричных или почти симметричных. Примером могут служить кристаллические постройки кислых солей — фосфатов, арсенатов, карбонатов.

Теперь у нас достаточно материала, чтобы вкратце рассмотреть минералогически важную проблему структурных взаимоотношений  $(OH)^-$  и  $F^-$ . Несмотря на сходство ряда формальных характеристик этих анионов, их структурные функции существенно различны. Главная причина в том, что ион фтора требует симметричного, а гидроксил — полярного окружения катионами. В частности, рассмотренная выше структура гиббсита, а также атомные постройки гидроокисей  $Mg$ ,  $Ca$  и др., как известно, имеют слоистый характер, когда одна "полусфера" непосредственного окружения ионов  $(OH)^-$  (заполненный слой) неэквивалентна другой (пустой слой). Фториды тех же элементов обычно построены по координационному принципу, обеспечивающему более или менее равномерное окружение ионов  $F^-$  катионами, как, например, в структурном типе рутила, в котором кристаллизуется соединение  $MgF_2$ . Названный фактор "полярности" оказывается очень сильным, и он препятствует изоструктурности  $(OH)^-$  и  $F^-$ -аналогов.

Хорошую иллюстрацию индивидуальности рассматриваемых анионов дают кристаллические постройки минералов тихоненковита  $Sr_2[A_2F_8(OH)_2] \cdot 2H_2O$  [4] и прозопита  $Ca[A_2F_4(OH)_4]$  [19, 5]. Наиболее примечательная особенность названных структур в упорядоченном размещении ионов  $OH^-$  и  $F^-$ . Так, в обеих структурах  $Al$ -октаэдры связаны по ребрам, причем "мостиками" являются группы  $OH$ , а "свободные" вершины октаэдров представлены ионами  $F^-$ . Таким образом, во-первых, группы  $OH$  связываются с максимальным числом кристаллохимически сильных катионов, а во-вторых, при этом реализуется указанная выше тенденция к полярности ближайшего окружения атома кислорода гидроксил-иона: оба атома  $Al$  находятся в одной "полусфере". Ионы  $F^-$ , напротив, связаны только с одним  $Al$ , а их окружение остальными катионами значительно более равномерно.

Интересно отметить далее, что группы  $OH$  вообще "избегают" находиться на мостиках между  $M$ -октаэдрами, связанными не по ребру, а по вершинам. Нетрудно видеть, что в подобном случае окружение аниона перестает быть полярным. Правда, указанная тенденция часто сглажи-

вается, например, в силу резкого изгиба октаэдрической цепочки, подобно тому, который мы наблюдаем в структуре сфена  $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$ . Как противоположность, ионы  $\text{F}^-$  обычно занимают мостики между октаэдрами, соединенными по вершинам; соответствующие примеры — кристаллические постройки “безводных” фторалюминатов [23].

Обращаясь к изоморфным (неупорядоченным) замещениям  $\text{OH} \rightleftharpoons \text{F}$ , нельзя не учитывать то обстоятельство, что пределы замещения разных ионов зависят от “сложности” кристаллической постройки [7]. Поэтому в сложной структуре, когда “удельный вес” замещаемых атомов невелик, при прочих равных условиях можно ожидать относительно далеко идущих взаимозамещений  $\text{OH} \rightleftharpoons \text{F}$ , вплоть до неограниченных.

Специфическим фактором, определяющим вероятность (легкость, простоту) изоморфной замены  $(\text{OH})^-$  на  $\text{F}^-$ , является сила (прочность) в.с., в которые вовлечены группы  $\text{OH}$  исходной структуры. Очевидно, что чем сильнее  $\text{H}$  связь, тем большее нарушение локального баланса вызовет лишь формально эквивалентная замена  $\text{OH} \rightarrow \text{F}$ . Таким образом, из сказанного следует, что с наибольшей легкостью рассматриваемое замещение будет осуществляться в тех сложных структурах, в которых присутствуют “истинные”, т.е. не участвующие в  $\text{H}$  связях, гидроксильные группы. Иллюстрацию широких замещений  $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$  дают кристаллические постройки амфиболов, слюд, турмалина и ряда других минералов, в которых в.с. практически отсутствуют. Наоборот, подобные замещения трудно ожидать, например, в структурах афвиллита [22], ильваита [1, 20] и уссингита [24], где в.с. очень сильны.

Обратному замещению ( $\text{F} \rightarrow \text{OH}$ ) должны, по-видимому, благоприятствовать следующие два специфических фактора. Во-первых, структура исходного  $\text{F}^-$ -аналога потенциально не должна содержать условий для возникновения сколько-нибудь сильных  $\text{H}$  связей и, во-вторых, должна положительно разрешаться “проблема свободного места для протона”.

При формальном подходе, ссылаясь на исчезающе малый радиус протона, можно прийти к выводу о его “бестелесности”, что ставит протон особняком по отношению к  $\text{M}$ -катионам. Однако правильность такого вывода лишь относительна. Действительно, с одной стороны, достаточно очевидно, что “выход”  $\text{H}^+$  из структуры, приводящий к образованию своеобразной вакансии<sup>1</sup> ( $\text{H}^+ \rightarrow \square$ ), минимально влияет на стабильность кристаллической постройки, что конечно, не идет ни в какое сравнение, например, с формально эквивалентной заменой  $\text{Na}^+ \rightarrow \square$ . С другой стороны, нетрудно увидеть, что при внедрении примесных атомов  $\text{H}$  в “чужую” структуру представление о “бестелесности” протона совершенно неосновательно.

В атомных постройках, по очевидным причинам, протоны должны располагаться на максимально возможном удалении как друг от друга, так и от  $\text{M}$ -катионов. Отталкивание  $\text{H}^+ - \text{M}^+$  настолько сильно, что обычно протон не может находиться не только внутри полингового (заполненного)  $\text{M}$ -полиэдра, но, как отмечалось выше, даже на его ребре. Поэтому без особых натяжек справедливым будем считать утверждение, что для  $\text{H}^+$ , как и для любого  $\text{M}$ -катиона, необходим “пустой” кислородный полиэдр. Уникальная особенность протона состоит лишь в том, что он размещается не вблизи центра этого полиэдра, а резко смещен

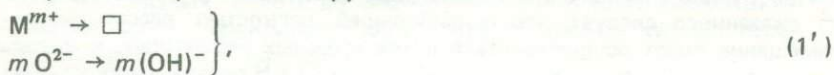
<sup>1</sup> Например, в структуре гумита при изоморфном замещении титаном двухвалентных катионов [7].

в сторону одной из его вершин, находясь от последней на расстоянии  $\sim 1,0 \text{ \AA}$ . Поэтому почти любое вхождение  $H^+$  в некоторую структуру сталкивается с определенными затруднениями — возникает "проблема свободного места". За исключением частного случая замещения протонном одновалентного катиона, например  $Na^+ \rightarrow H^+$ , указанная проблема должна возникать постоянно при вхождении примесных атомов водорода в структуры номинально "безводных" минералов. Указанное внедрение протонов в "чужую" кристаллическую постройку будет происходить по следующим, по-видимому, весьма распространенным схемам:



где  $m > n$ .

Очевидно, что приведенные схемы могут быть записаны и в другом виде, отвечающем обычным представлениям об изоморфной замене ионов кислорода на гидроксильные группы:



В кристаллохимии водорода наименее изученным и, возможно, самым важным, является комплекс вопросов, относящихся к неупорядоченному распределению  $H^+$  в кристаллических структурах. С проблемой порядка-беспорядка сталкиваются уже и в стехиометрических соединениях, в частности при анализе "истинности" симметричных в.с. Опыт последних лет показал, что надежное доказательство наличия симметричной в.с. очень сложно и требует привлечения различных методов. Например, положительный и корректный ответ был получен в результате тщательного исследования структуры  $Ca (H_2 AsO_4)_2$  [18], в которой 2 из 5 независимых  $H$  занимают "настоящие" центры инверсии. Однако в большинстве случаев возникает неоднородность, раскрывая которую необходимо проанализировать следующие варианты: а) атомы  $H^+$  размещены упорядоченно, но при этом несколько смещены со своих идеальных положений — симметрия кристалла в целом оказывается ниже предполагаемой; б) протоны размещены "статически неупорядоченно" (обычный тип неупорядоченности), при этом протоны также смещены со своего идеального положения, но по закону случая располагаются на равных расстояниях от него, то с одной, то с противоположной стороны — "эффективная" симметрия кристалла сохраняется; в) протоны "динамически" неупорядочены, т.е. каждый из них осциллирует между двумя "ямами" потенциальной энергии вблизи идеального положения.

Подвижность протонов, выражающаяся в их способности осциллировать между двумя (или несколькими) положениями, хорошо известна, например, для структуры льда, а также в случае кристаллических построек, в которых гидроксильная группа находится в непосредственном контакте с ионом гидроксония; последнему случаю соответствует уравнение  $(H_3O)^+ + (OH)^- \rightleftharpoons H_2O + H_2O$  [27]. Главными сейчас являются, по-видимому, вопросы о масштабах (распространении) динамической неупорядоченности протонов в кристаллических структурах и о величине тех расстояний, на которых возможна указанная осцилляция.

Вопросы, связанные с неупорядоченностью протонов, становятся особо важными, когда речь идет о нестехиометрических примесях водорода в структурах формально "безводных" минералов. Первое, на что предстоит здесь дать ответ в будущем, — могут ли играть примесные атомы водорода особую, "нормализующую" роль в механизме локального баланса валентностей. Если допустить, что для протонов характерна главным образом неупорядоченность обычного (статического) типа, на поставленный вопрос, по-видимому, будет дан отрицательный ответ. Поясняя, предположим, что внедрение протонов в исходную локально сбалансированную структуру происходит по схеме (1), например,  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ . Известно, далее, что валентные усилия  $\text{Na}^+$  (и вообще М-катиона) распределяются в определенной пропорции между всеми атомами О его координационной сферы. Однако приходящий на смену протон связывается только с одним анионом. В итоге последний оказывается резко пересыщенным, а остальные атомы кислорода оказываются заметно недосыщенными положительными валентными усилиями: локальный баланс нарушается. Нетрудно понять, что статическая неупорядоченность не снимает указанных локальных напряжений. Таким образом, нельзя не прийти к выводу о большем нарушении баланса, чем то, которое возникает при гетеровалентной замене одного М-катиона другим. Однако если допустить реальность широко развитой осцилляции протона (а еще лучше — принять квантово-химическую концепцию резонанса) между всеми анионами координационной сферы, протон оказывается труднозаменяемым компенсатором дефектов локального баланса валентностей. Очевидно, что от того, как будет разрешена эта центральная проблема, зависят ответы на другие важные вопросы кристаллохимии водорода: а) каково наиболее вероятное структурное положение примесных  $\text{H}^+$  в конкретных структурах минералов, б) когда внедряющиеся в кристаллическую постройку минерала протоны являются "случайной" примесью, а когда "желательной" или даже обязательной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В., Можева В.И. Кристаллическая структура ильваита. — Докл. АН СССР, 1951, т. 81, № 4, с. 581—584.
2. Бонштедт-Куплетская Э.М., Арбузова О.А. Новые минералы. М.: Наука, 1974. 103 с.
3. Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. М.: Наука, 1978, с. 13.
4. Пудовкина З.В., Черницова Н.М., Пятенко Ю.А. Уточнение кристаллической структуры тихоненковита  $\text{Sr}_2[\text{Al}_2\text{F}_8(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Ж. структур. хим., 1973, вып. 14, № 3, с. 487—491.
5. Пудовкина З.В., Черницова Н.М., Пятенко Ю.А.; Уточнение кристаллической структуры прозопита  $\text{CaAl}_2\text{F}_4(\text{OH})_4$ . — Ж. структур. хим., 1973, т. 14, № 2, с. 380—382.
6. Пятенко Ю.А. О едином подходе к анализу локального баланса валентностей в неорганических структурах. — Кристаллография, 1972, т. 17, № 4, с. 773—779.
7. Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Пудовкина З.В. Минералогическая кристаллохимия титана. М.: Наука, 1976, с. 107—112.
8. Тимошенко И.М., Меньшиков Ю.П., Ганнибал Л.Ф., Буссен И.В. Природный силикат натрия — натросилит — из Ловозерского массива. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 3, с. 317—321.
9. Baur W.H. Prediction of hydrogen bonds and hydrogen atom positions in crystalline solids. — Acta crystallogr., 1972, vol. B28, N 5, p. 1456—1465.
10. Baur W.H. Criteria for hydrogen bonding. II. A hydrogen bond in the edge of a coordination polyhedron around a cation. — Acta crystallogr., 1973, vol. B29, N 1, p. 139—140.
11. Brown I.D. On the geometry of O—H ... O hydrogen bonds. — Acta crystallogr., 1976, vol. A32, N 1, p. 24—31.

12. *Christensen A.N., Hazell R.G.* The crystal structure of the tetragonal modification of YbOOH. — Acta chem. scand., 1972, vol. 26, N 3, p. 1171—1176.
13. *Dal Negro A., Kumbasar I., Ungaretti L.* The crystal structure of teruggite. — Amer. Mineral., 1973, vol. 58, p. 1034—1043.
14. *Donnay G., Allmann R.* How to recognize  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ , and  $H_2O$  in crystal structures determined by x-rays. — Amer. Mineral., 1970, vol. 55, N 5/6, p. 1003—1015.
15. *Falk M., Knop O.* Water in stoichiometric hydrates. — In: Water: A comprehensive treatise. N.—Y; L.: Plenum Press, 1973, vol. 2, p. 55—113.
16. *Ferraris G., Franchini-Angela M.* Survey of the geometry and environment of water molecules in crystalline hydrates studied by neutron diffraction. — Acta crystallogr., 1972, vol. B28, N 12, p. 3572—3583.
17. *Ferraris G., Franchini-Angela M.* Hydrogen bonding in the crystal state. Crystal structure of  $MgHAsO_4 \cdot 7H_2O$ , roesslerite. — Acta crystallogr., 1973, vol. B29, N 2, p. 286—292.
18. *Ferraris G., Jones D.W., Yerkess J.* A neutron diffraction study of the crystal structure of calcium bis (dihydrogen arsenate),  $Ca(H_2AsO_4)_2$ . — Acta crystallogr., 1972, vol. B28, N 8, p. 2430—2437.
19. *Giacovazzo C., Menchetti S.* The crystal structure of prosopite. — Atti Accad. naz. Lincei rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1969, vol. 47, N 1/2, p. 55—68.
20. *Haga N., Takéuchi Y.* Neutron diffraction study of ilvaite. — Ztschr. Kristallogr., 1976, Bd. 144, s. 161—174.
21. *Keller P.* Die Kristallchemie der Phosphat- und Arsenatminerale unter besonderer Berücksichtigung der Kationen- Koordinationspolyeder und des Kristallwassers. Teil IV: Die Bedeutung der Wasserstoffbrückenbindungen für die Phosphat- und Arsenatminerale. — Neues Jahrb. Miner. Abh., 1974, Bd. 120, N 3, s. 229—269.
22. *Malik K.M.A., Jeffery J.W.* A re-investigation of the structure of awillite. — Acta crystallogr., 1976, vol. B32, N 2, p. 475—480.
23. *Pabst A.* A structural classification of fluoaluminates. — Amer. Mineral., 1950, vol. 35, N 3/4, p. 149—165.
24. *Rossi G., Tazzoli V., Ungaretti L.* The crystal structure of ussingite. — Amer. Mineral., 1974, vol. 59, N 3/4, p. 335—340.
25. *Saalfeld H., Wedde M.* Refinement of the crystal structure of gibbsite,  $Al(OH)_3$ . — Ztschr. Kristallogr., 1974, Bd. 139, N 1/2, s. 129—135.
26. *Strunz H.* Mineralogische Tabellen. 5. Aufl. Leipzig. 1970.
27. *Wilkins R.W.T., Mateen A., West G.W.* The spectroscopic study of oxonium ions in minerals. — Amer. Mineral., 1974, vol. 59, N 7/8, p. 811—819.

УДК 552.322.2:549

А.П. Хомяков

## ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ УЛЬТРААГПАИТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ

Среди дериватов нефелиновых сиенитов особое минералогическое разнообразие имеют пересыщенные щелочами, летучими и редкими элементами пегматоидные образования (уссингитовые, содалитовые и др.), выделяемые как ультраагпаитовые (ультращелочные) пегматиты и гидротермалиты [3, 14, 15]. На Кольском полуострове, в Ловозерском и Хибинском массивах, они образуют самостоятельные штоки и пластоподобные тела.

Типоморфными минералами этих образований являются малостойкие щелочные титано-ниобо-цирконосиликаты (цирсиналит, казаковит, паракелдышит, хибинскит, вуоннемит и др.), а также воднорастворимые соединения натрия (натросилит, натрофосфат). Все они распространены ниже зоны поверхностного выветривания и были известны лишь в единичных находках.

В 1976 г. автором были сделаны многочисленные повторные находки указанных минералов, причем цирсианлит и натрофосфат, первоначально

описанные в Хибинах [5, 7], обнаружены в Ловозерском массиве, а казаковит и натисит, описанные в Ловозере [3, 16], встречены в Хибинском массиве. Установлено, что натросилит и натрофосфат, рассматривавшиеся как минералогическая редкость, местами выполняют роль породообразующих минералов. В их присутствии эвдиалит и другие умеренно щелочные соединения Ti, Nb и Zr, устойчивые в парагенезисе с виллиомитом и характерные для более распространенных типов агапитовых ассоциаций, становятся неустойчивыми и разлагаются с образованием высокощелочных соединений тех же элементов:

Изучение новых находок позволило существенно углубить представления о соотношениях между различными минералами ультраагапитовых пегматитов, построить естественные эволюционные ряды для некоторых групп минералов. Наиболее полные данные получены для рассматриваемых ниже минералов групп ловозерита, келдышита и ломоносавита. При их сопоставлении в качестве показателя щелочности минералов использована величина  $K_{Alk}$  — отношение  $Na(+K)$  к сумме катионов в химической формуле [11].

#### МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЛОВОЗЕРИТА

Группа объединяет цирсиалит  $Na_6CaZr[Si_6O_{18}]$ , ловозерит  $Na_3H_3CaZr[Si_6O_{18}]$ , казаковит  $Na_6MnTi[Si_6O_{18}]$  и коашвит  $Na_6CaTi[Si_6O_{18}]$ . Величина  $K_{Alk}$  для трех высокощелочных и одного гидратированного члена группы составляет 43 и 21% соответственно. Наиболее распространенными среди них являются цирсиалит и ловозерит.

Согласно нашим наблюдениям, цирсиалит не является первичным минералом, как считалось ранее [7]. В Ловозерском и Хибинском массивах он избирательно развивается по менее щелочному цирконосиликату — эвдиалиту  $Na_4Ca_2FeZrSi_8(O, OH, Cl)_{24}$  ( $K_{Alk} = 25\%$ ) с образованием по нему каемочных и полных псевдоморфоз. Изменение состава твердой фазы при таком замещении сводится в основном к привносу дополнительных количеств Na и частичному выносу Ca и Fe. Соотношение Zr:Si в цирсиалите (1:8) точно соответствует их соотношению в эвдиалите и не соответствует отношению в ранее предложенной для цирсиалита идеализированной формуле (1:6). С этой точки зрения, широкое распространение псевдоморфоз цирсиалита по эвдиалиту можно рассматривать как результат оптимального соответствия между составами исходной и новообразованной фаз. Возможность же образования цирсиалита как первичного минерала менее вероятна.

Цирсиалит крайне неустойчив. В эпитегрмальных и гипергенных условиях он замещается ловозеритом, представляющим собой продукт гидратации и декатионирования цирсиалита. При хранении образцов в обычных условиях цирсиалит самопроизвольно переходит в ловозерит и обильно покрывается содой — продуктом взаимодействия вытесненного из минерала избытка натрия с атмосферными углекислотой и водой.

Выявленные соотношения приводят к выводу, что оторочки ловозерита вокруг кристаллов эвдиалита, описанные многими исследователями, следует рассматривать как вторичные, первоначально представленные цирсиалитом. Данные о соотношениях минералов в естественном эволюционном ряду эвдиалит—цирсиалит—ловозерит позволяют предложить новую трактовку генезиса ловозеритовых луювритов как пород, образовавшихся путем переработки эвдиалитовых луювритов под влиянием ультращелочных расплавов-растворов.

Казаковит [16] и коашвит [6] представляют собой соответственно титан-марганцевый и титан-кальциевый аналоги цирсиналита. К этой же группе принадлежат исследуемые нами в настоящее время железистый и гидратный аналоги казаковита, имеющие состав  $\text{Na}_6\text{FeTi}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  и  $\text{Na}_3\text{H}_3\text{MnTi}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ . Последний минерал можно рассматривать как титан-марганцевый аналог ловозерита. Казаковит и коашвит наряду с псевдоморфозами по ломоносовиту, эвдиалиту и др. часто образуют самостоятельные выделения, в том числе хорошо ограненные кристаллы. Казаковит значительно менее устойчив, чем коашвит. В эпитермальных и гипергенных условиях, а также при хранении образцов на воздухе казаковит, подобно цирсиналиту, легко гидратируется, переходя в соединение  $\text{Na}_3\text{H}_3\text{MnTi}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , изоструктурное ловозериту.

### ГРУППА КЕЛДЫШИТА

Группа объединяет хибинскит  $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , паракелдышит  $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]$  и два гидратированных цирконосиликата натрия состава  $\text{Na}_3\text{HZr}_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (келдышит) и  $\text{NaHZr}[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ("фаза IV")<sup>1</sup>. Общая формула  $\text{A}_2^+\text{Zr}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ . Показатели щелочности  $K_{\text{Alk}}$  следующие: у хибинскита и паракелдышита 40%, келдышита 33, "фазы IV" 25%. Среди минералов данной группы более широко распространены натриевые представители, обнаруженные в Ловозерском и Хибинском массивах, а также в нефелин-сиенитовых пегматитах Южной Норвегии [21]. Естественный эволюционный ряд минералов отвечает последовательности: паракелдышит → келдышит → "фаза IV". Паракелдышит — первичный минерал высокоагпаитовых пород и пегматитов, кристаллизующийся вместо эвдиалита либо совместно с эвдиалитом. Келдышит и "фаза IV" — продукты стадийного изменения паракелдышита в эпитермальных и гипергенных условиях. Из двух гидратированных фаз более устойчивой и широко распространенной в природе является "фаза IV". Келдышит образуется при изменении паракелдышита в условиях высокой щелочности среды. Он известен в некоторых породах Ловозерского массива и является минералогической редкостью.

Хибинскит [17] — типоморфный минерал ультраагпаитовых ассоциаций калиевого типа. Он встречен в пегматоидных образованиях комплекса рисчорритов и ийолит-уртитов Хибинского массива. В этих же породах описаны такие необычные калиевые минералы, как расвумит, джерфшерит, вадеит, воднокалиевый эвколит.

### ГРУППА ЛОМОНОСОВИТА

Группа объединяет фосфорсодержащие и водные титано-ниобосиликаты натрия и бария с общей формулой  $\text{A}_2\text{B}_2\text{Si}_2(\text{O}, \text{F})_9 \cdot (n\text{Na}_3\text{PO}_4, m\text{H}_2\text{O})$ : ломоносовит  $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ , беталомоносовит  $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18} \cdot 2(\text{Na}, \text{H})_3\text{PO}_4$ , вуоннемит  $\text{Na}_5\text{TiNb}_2\text{Si}_4\text{O}_{17}\text{F} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4$ , борнеманит  $\text{Na}_4\text{BaTi}_2\text{NbSi}_4\text{O}_{17}\text{F} \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$ , мурманит  $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и эпистолит  $\text{Na}_5\text{TiNb}_2\text{Si}_4\text{O}_{17}\text{F} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Показатель щелочности  $K_{\text{Alk}}$ : у вуоннемита 55%, ломоносовита 50, борнеманита, беталомоносовита и эпистолита 40, мурманита 33%.

<sup>1</sup> "Фаза IV" — первоначально принятое условное обозначение минерала, исследование которого еще не закончено [18].

Особенностью конституции рассматриваемых минералов является резкое различие в прочности связи между группировками атомов в слюдоподобных титано-ниобосиликатных пакетах, составляющих основу структуры, и натрофосфатными или гидратными сетками межпакетного слоя. Эта особенность объясняет способность минералов данной группы терять фосфат натрия при обработке водой [1]. В лабораторных условиях наиболее легко, при комнатной температуре, выщелачивается не растертый вуоннемит, несколько медленнее — ломоносовит, значительно медленнее (при кипячении растертого материала) — беталомоносовит и борнеманит.

Экспериментальные данные показывают, что минералы типа вуоннемита и ломоносовита могли кристаллизоваться лишь в специфической высокощелочной обстановке из недосыщенного водой расплава или высококонцентрированной солевой жидкости — гидротермальной рапы. Это подтверждается их постоянной ассоциацией с вилломитом, натросилитом, цирсиалитом и другими малоустойчивыми и легкорастворимыми в воде соединениями.

При гидротермальном и гепергенном изменении пород и пегматитов фосфорсодержащие минералы оказываются неустойчивыми и замещаются гидратными аналогами: ломоносовит — мурманитом или беталомоносовитом, вуоннемит — эпистолитом. Характерно образование неполных псевдоморфоз вторичных минералов по первичным. Подобные псевдоморфозы с переменным содержанием фосфора и воды долгое время рассматривались как гомогенные образования и как пример минералов с непрерывным замещением фосфата натрия водой. Однако их двухфазность легко устанавливается рентгенографическим и другими методами [12, 13]. При стадийном изменении мурманита и эпистолита происходит их дальнейшая гидратация. Образуются гидромурманит и гидроэпистолит. Конечными продуктами изменения этих минералов являются гидроокислы титана и ниобия — белянкинит (по мурманиту) и герасимовскит (по эпистолиту).

До открытия вуоннемита [2, 19] эпистолит рассматривался в основном как самостоятельный, первичный минерал, высказывались предположения о существовании в природе первичного мурманита. По нашим данным, эти минералы могут иметь только вторичное происхождение. При допущении обратной возможности следовало бы ожидать, что, например, мурманит, отличающийся от других представителей группы минимальным значением  $K_{AlK}$  (33%), окажется характерным для многих агпаитовых комплексов умеренной щелочности, однако за пределами Ловозерского, Хибинского и Илимаусакского массивов этот минерал не известен.

С этой точки зрения интересен и распространенный во многих массивах рамзаит  $Na_2Ti_2Si_2O_9$  ( $K_{AlK}=33\%$ ) — безводный аналог мурманита. По особенностям химизма рамзаит мог бы служить идеальным субстратом для образования мурманита, однако развитие мурманита в виде псевдоморфоз по рамзаиту не характерно. Значительно более "технологичным" и, вероятно, единственным возможным является процесс образования мурманита по высокощелочной протофазе — ломоносовиту, не только химическую, но и структурную основу которого наследует новообразованный минерал.

Аналогами пары ломоносовит—мурманит являются эволюционные пары вуоннемит—эпистолит, цирсиалит—ловозерит, паракелдышит—келдышит и др. Многочисленные данные, свидетельствующие о непосредственном развитии протонных форм по соответствующей высокощелочной фазе, а также данные о распространенности этих форм только в пределах

Таблица 1

Ряды щелочности титано-ниобо- и цирконосиликатов (показаны примерные границы, разделяющие минералы ультраагпаитовых, агпаитовых, промежуточных и миаскитовых ассоциаций)

Ti-Nb-силикаты	$K_{Alk}, \%$	Zr-силикаты	$K_{Alk}, \%$
Вуоннемит	55	Цирсиналит	43
(эпистолит)	42	(ловозерит)	30
Ломоносовит	50	Хибинскит	40
(мурманит)	33	Паракелдышит	
Борнеманит	50	(келдышит)	33
Натисит		Вадеит	33
Казаковит	43	Катаплеит	
Коашвит		Гедоннейт	
Иннеилит	40	Сейдозерит	29
		Власовит	
		Эвдиалит	25
Лампрофиллит	38		
Рамзаит	33	Ловенит	25
Нарсарсукит	29	Эльпидит	20—22
Лейкосфенит	26	Розенбушит	
Нептунит	25	Согдианит	
		Лемуанит	
Бафергисит	17	Велерит	17
Ринколит			
Астрофиллит	15	Циркон	0
Сфен	0		

Примечание. Для минералов Li, Sr и Ba величина  $K_{Alk}$  рассчитана с включением этих элементов в группу щелочных катионов.

массивов, где известны их высокощелочные аналоги, позволяют в настоящее время отказаться от идеи самостоятельного (первичного) образования мурманита, эпистолита, ловозерита и келдышита. Развитие перечисленных вторичных минералов по соответствующим первичным происходит с образованием гомоосевых псевдоморфоз. В этом находит одно из своих ярких выражений универсальный принцип симметрии П. Кюри [20]. Получить искусственные аналоги подобных минералов, минуя стадию образования высокощелочного прототипа, непосредственно из чистых компонентов затруднительно или принципиально невозможно.

Исходя из выявленных соотношений, можно утверждать, что эпистолитовые породы и пегматиты Илимаусакского массива [4, 10] первоначально сформировались как вуоннемитовые, хотя собственно вуоннемит там пока не описан. Подобным же образом мурманитовые, ловозеритовые и келдышитовые породы и пегматиты следует рассматривать как первоначально ломоносвитовые, цирсиналитовые и паракелдышитовые. Явление спонтанного замещения ультращелочных титано-, ниобо- и цирконосиликатов более устойчивыми в зонах изменения гидратированными структурными аналогами обуславливает минералогическую зональность фосфатных и редкометалльных месторождений в массивах агпаитовых нефелиновых сиенитов и может найти широкое практическое применение при поисках и освоении этих месторождений.

Распространенность и типохимические особенности минералов отражают геохимическую специфику отдельных массивов. Так, в прямой связи с относительной распространенностью Ti и Nb в Илимаусакском массиве резко преобладают минералы ниобия (эпистолит), а в Хибинском — титана (ломоносовит, беталомоносовит, мурманит). В Ловозерском массиве более или менее равнозначно представлены и те, и другие. Здесь в глубоких горизонтах нами встречены сростки ломоносовита с вуоннемитом, аналогичные сросткам мурманита с эпистолитом, описанным ранее в естественных обнажениях. Одноименные ловозерские минералы относительно обогащены ниобием, танталом и цирконием, а хибинские — кальцием. Отметим, что в Ловозерском и Илимаусакском массивах ультраагпаитовые минералы, включая группу ломоносовита, распространены как в породах, так и в пегматитах, а в Хибинском массиве они характерны лишь для пегматитов. Это согласуется с общепринятыми представлениями о том, что в процессе дифференциации щелочная магма, породившая Ловозерский и Илимаусакский массивы, достигла более высокой эволюционной ступени.

В табл. 1 характерные для щелочных пород минералы из класса титано-ниобо- и цирконосиликатов расположены в порядке понижения величины  $K_{Alk}$ . Все минералы ультраагпаитовых ассоциаций находятся в верхней части таблицы. В фациях одинаковой щелочности титано-ниобосиликаты имеют в целом более высокие значения  $K_{Alk}$ , чем цирконосиликаты. Это, вероятно, отражает известное правило полярности связей — сочетание более кислотного аниона с более основным катионом.

Среди минералов, перечисленных в табл. 1, группа ломоносовита, включающая наиболее щелочные из всех известных в природе соединения титана и ниобия ( $K_{Alk}$  до 55%), является, пожалуй, самой характерной и наиболее важной группой типоморфных минералов. Это определяется сравнительно широкой распространенностью этих минералов в ультраагпаитовых комплексах, легкостью их диагностики в полевых условиях, однозначностью связи между щелочными и гидратными аналогами, относительно высокой устойчивостью последних.

Что касается общей распространенности (частоты встречаемости) титано-ниобо-цирконосилкатов в щелочных массивах, то в целом она увеличивается по мере снижения величины  $K_{Alk}$  в минералах. Отсюда следует, что чем выше эволюционная ступень в процессе дифференциации щелочной магмы, тем реже эта ступень достигается. Действительно, если массивы с минерализацией агпаитового типа весьма редки на фоне миаскитовых, то массивы с ультраагпаитовой минерализацией представляют собой исключительную редкость, но именно с этим последним типом, а не со всеми массивами агпаитовых пород связаны крупнейшие в мире месторождения ниобия, тантала, циркония, редких земель, фосфатного и других видов минерального сырья. Поражает минералогическое разнообразие этих объектов, число минеральных видов и разнородностей в которых достигает 300. Только за период с 1970 по 1975 г. список новых минералов Ловозерского и Хибинского массивов пополнился 20 наименованиями (табл. 2).

Как отмечает Е.И.Семенов [9], успех минералогических работ в Ловозере и Хибинах давал гелогам-щелочникам надежду на открытие высоких концентраций редких элементов в новых массивах нефелиновых сиенитов, однако в большинстве случаев эти ожидания не оправдались. Е.И.Семенов выделил пять типов нефелиновых сиенитов по содержанию Na, Ca и F в амфиболах и подчеркнул собую металлогеническую (рудогене-

Таблица 2

Новые минералы Ловозерского и Хибинского массивов, открыты сотрудниками ИМГРЭ и Геологического института КФ АН СССР в 1970—1975 гг.

№ пп	Минерал	Формула	№ пп	Минерал	Формула
1	Натрофосфат	$\text{Na}_6\text{H}(\text{PO}_4)_2\text{F} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	11	Хибинскит	$\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$
2	Ильмайокиит	$\text{Na}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12	Паракелдышит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$
3	Зорит	$\text{Na}_2(\text{Ti},\text{Nb})\text{Si}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13	Сажинит	$\text{Na}_3\text{CeSi}_6\text{O}_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4	Пенквилксит	$\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14	Лапландит	$\text{Na}_4\text{CeTiPSi}_7\text{O}_{22} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
5	Натисит	$\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$	15	Фосинаит	$\text{Na}_3(\text{Ce},\text{Ca})\text{SiPO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
6	Борнеманит	$\text{Na}_7\text{BaTi}_2\text{NbPSi}_4\text{O}_{21}\text{F}$	16	Витусит	$\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$
7	Вуоннемит	$\text{Na}_{11}\text{TiNb}_2\text{P}_2\text{Si}_4\text{O}_{25}\text{F}$	17	Умбозерит	$\text{Na}_3\text{Sr}_4\text{ThSi}_8\text{O}_{23}(\text{OH})$
8	Казаковит	$\text{Na}_6\text{MnTiSi}_6\text{O}_{18}$	18	Ловдарит	$\text{Na}_3\text{KBe}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
9	Ковшвит	$\text{Na}_6\text{CaTiSi}_6\text{O}_{18}$	19	Натросилит	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
10	Цирсиалиит	$\text{Na}_6\text{CaZrSi}_6\text{O}_{18}$	20	Раит	$\text{Na}_2\text{MnSi}_4\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

рирующую) роль совместной концентрации щелочей и летучих в поздних дифференциатах, в которых одновременно накапливаются все присутствующие в расплаве редкие и второстепенные элементы, имеющие сродство к щелочам и летучим.

По данным Л.Н. Когарко [8], генезис эвдиалитовых и апатитовых месторождений, связанных с агпаитовыми нефелиновыми сиенитами, определяется процессами кристаллизационной и гравитационной дифференциации. Необходимым условием для возникновения подобных месторождений является насыщение магматического расплава в отношении рудных минералов на достаточно ранней стадии кристаллизации, до затухания конвективных процессов, способных обеспечить сортировку кристаллов.

Соглашаясь в принципе с таким механизмом, мы считаем, однако, что при формировании подобных месторождений момент насыщения расплава в отношении рудных минералов играл подчиненную роль, а главным фактором сортировки кристаллов явилась исключительно низкая вязкость расплава, сохранившаяся вплоть до появления пересыщенных щелочами, летучими и редкими элементами остаточных силикатно-солевых жидкостей. Ультраагпаитовые пегматиты и гидротермалиты, возникшие при кристаллизации этих жидкостей, мы рассматриваем как индикаторы особых условий дифференциации агпаитовой магмы, при которых вязкость расплава не возрастает, а, наоборот, вероятно, понижается в ходе процесса и на определенных его стадиях становится наиболее оптимальной для сепарации кристаллов, различающихся плотностью, флотационными и другими свойствами. При данных условиях концентрации рудных элементов в исходном расплаве перестают быть решающим лимитирующим фактором рудообразования. Этим можно, например, объяснить связь апатитовых месторождений с Хибинским массивом, среднее содержание фосфора в породах которого соответствует кларковому уровню, и отсутствие таковых в других массивах с более высоким средним содержанием этого элемента. Наличие ультраагпаитовых пегматитов и гидротермалитов можно рассматривать, таким образом, как важнейший критерий перспективности щелочных массивов на обнаружение в них крупных фосфатных и редкометалльных месторождений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Борнеман-Старынкевич И.Д. О химической природе мурманита. — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946.
2. Буссен И.В., Денисов А.П., Забавникова Н.И. и др. Вуоннемит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1973, ч. 102, вып. 4, с. 423—426.
3. Буссейн И.В., Еськова Е.М., Меньшиков Ю.П. и др. Основные черты минералогии и геохимии ультращелочных пегматитов и гидротермалитов. — В кн.: Материалы по минералогии и геохимии щелочных комплексов пород Кольского полуострова. Апатиты, 1975, с. 102—117.
4. Герсимовский В.И. Геохимия Илимаусакского щелочного массива. М.: Наука, 1969, 174 с.
5. Капустин Ю.Л., Быкова А.В., Букин В.И. Натрофосфат — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 1, с. 80—86.
6. Капустин Ю.Л., Пудовкина З.В., Быкова А.В., Любомилова Г.В. Коашвит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 5, с. 559—566.
7. Капустин Ю.Л., Пудовкина З.В., Быкова А.В. Цирсиналит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, ч. 103, вып. 5, с. 551—558.
8. Козарко Л.Н. Проблемы генезиса агапитовых магм. М.: Наука, 1977. 294 с.
9. Семенов Е.И. Минералого-геохимические типы нефелин-сиенитовых дериватов. — В кн.: Минералогия пегматитов и гидротермалитов щелочных массивов. М.: Наука, 1967, с. 52—71.
10. Семенов Е.И. Минералогия щелочного массива Илимаусак. М.: Наука, 1969. 165 с.
11. Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 с.
12. Соколова М.Н., Забавникова Н.И., Рудницкая Е.С., Органова Н.И. Об особенностях состава и степени однородности минералов группы ломоносовита из Хибинского массива. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука, 1972.
13. Хомяков А.П. Конституция и типохимические особенности минералов группы ломоносовита. — В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова думка, 1976, с. 96—104.
14. Хомяков А.П. Новое в минералогии группы ловозерита. — Докл. АН СССР, 1977, т. 237, №1.
15. Хомяков А.П. Типоморфизм минералов группы ловозерита и их соотношение с эвдиалитом. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций (Тез. докл. на II совещ. по проблеме "Типоморфизм минералов"). М., 1977.
16. Хомяков А.П., Семенов Е.И., Еськова Е.М., Воронков А.А. Казаковит — новый минерал из группы ловозерита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 3, с. 342—345.
17. Хомяков А.П., Воронков А.А., Лебедева С.И., Быков В.П., Юркина К.В. Хибинскит  $K_2ZrSi_2O_7$  — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 1, с. 110—116.
18. Хомяков А.П., Воронков А.А., Казакова М.Е., Власова Е.В., Смольянинова Н.Н. Исследование минералов группы келдышита. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975, вып. 24, с. 120—131.
19. Хомяков А.П., Семенов Е.И., Еськова Е.М., Казакова М.Е., Шумяцкая Н.Г., Рудницкая Е.С. Вуоннемит из Ловозера. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, №8, с. 78—87.
20. Шафрановский И.И., Плотников Л.М. Симметрия в геологии. Л.: Недра, 1975. 144 с.
21. Raade G., Mladeck M.H. Parakeldyshite from Norway. — Can. Miner., 1977, vol. 15, N 1, p. 102—107.

## IV. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

---

УДК 553.493.042

К.Ф. Кузнецов, Н.В. Нечелюстов,

Н.Ф. Венглинская

### ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ МЕТОДИКИ УЧЕТА ЗАПАСОВ ПОПУТНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В соответствии с требованиями ГКЗ СССР, к попутным металлическим компонентам на разведываемых месторождениях относится весь комплекс элементов, которые при переработке основного полезного ископаемого могут быть рентабельно извлечены и использованы в промышленности.

Научно-технический прогресс в отечественной редкометалльной промышленности и резкое увеличение сырьевых источников, технологически освоенных для извлечения попутных компонентов, диктуют настоятельную необходимость улучшения учета запасов элементов-примесей в различных промышленно-важных и перспективных видах минерального сырья.

Главной задачей совершенствования методики опробования и подсчета запасов попутных компонентов на современном этапе является не пересмотр существующих методов их учета, а создание более рациональной и экономически эффективной методики, способствующей выявлению достоверных запасов попутных компонентов при минимальных затратах на опробование и аналитические работы.

В соответствии с новыми положениями требований ГКЗ СССР, основными направлениями совершенствования методов опробования и подсчета запасов попутных компонентов должны являться: 1) создание рациональной промышленной группировки попутных компонентов и типичных для них месторождений; 2) конкретизация методов учета извлекаемых запасов попутных компонентов, переходящих в процесс переработки руд в товарные концентраты; 3) установление норм и требований к детальности опробования на попутные компоненты применительно к отдельным промышленно-генетическим типам месторождений ископаемых.

Промышленная группировка попутных компонентов и их месторождений. В отличие от многих основных металлов, обладающих стабильными, традиционно сложившимися источниками сырья, минерально-сырьевая база попутных компонентов динамично меняется в зависимости от степени изученности и промышленной освоенности различных видов полезных ископаемых.

За последние 15 лет, в связи с улучшением комплексности использования уже выявленных минеральных ресурсов и освоением новых сырьевых источников попутных компонентов, структура сырьевого баланса многих из них принципиально изменилась. Кардинальные изменения

произошли в сырьевой базе германия, основой извлечения которого во многих странах стали не только руды цветных металлов, но и каменные угли. Резко расширены возможности промышленного извлечения галлия в связи с вовлечением в сферу промышленного производства нефелиновых сиенитов и алунитов. Новые тенденции наметились в сырьевой базе скандия, в современное производство которого вовлечены титановые руды и пр. В настоящее время становится реальным промышленное извлечение редких земель, стронция, рубидия и цезия из апатитов, рения из горючих сланцев, нефти и отходов переработки свинцово-цинковых руд, скандия и галлия из золы бурых и каменных углей и т.д.

Таким образом, расширение круга сырьевых источников попутных компонентов привело к резкому увеличению числа элементов, поддающихся попутному извлечению в промышленных масштабах, помимо таких попутных компонентов, как золото, серебро, платиноиды, рений, селен, теллур, висмут и др., для которых руды цветных металлов всегда являлись монопольным источником их промышленного производства.

Очевидно, что в связи с этим едва ли следует унифицировать методы учета попутных компонентов и, в частности, вводить единые требования и нормативы по детальности опробования. Более уместной, по-видимому, является дифференциация комплекса примесей, сопутствующих рудам, в зависимости от их народнохозяйственного значения и особенностей поведения в тех или иных промышленно-генетических типах руд.

Представляется целесообразным разделить весь комплекс попутных металлических компонентов на группы элементов, имеющих на современном этапе разное промышленное значение, но сходных по поведению и распределению в природных объектах: а) I группа — попутные благородные металлы (золото, серебро, платиноиды), имеющие чрезвычайно важное народнохозяйственное значение, оказывающие большое влияние на оценку практической значимости разведываемых месторождений и требующие детального опробования; б) II группа — попутные редкие металлы (рений, селен, теллур, индий, кадмий, таллий, галлий, германий, цезий, рубидий, гафний, скандий, ванадий, редкие земли, стронций, тантал, ниобий и пр.), имеющие очень важное практическое значение, но, как правило, не определяющие промышленной ценности разведываемых месторождений (детальность опробования на эти элементы определяется характером их распределения в рудах и неодинакова для тех или иных промышленно-генетических типов месторождений); в) III группа — попутные цветные металлы (кобальт, никель, сурьма, висмут, молибден, олово и др.); металлы этой группы пока в промышленности не используются, но могут быть использованы в ближайшем будущем. Требования к детальности опробования на эти металлы должны носить оценочный характер.

Выделение этих групп попутных металлических компонентов едва ли требует дополнительного обоснования, ибо необходимость введения специальных нормативов на детальность опробования для этих элементов вполне очевидна. Основным принципом промышленной группировки попутных компонентов в рудах твердых полезных ископаемых является их дифференциация в зависимости от форм нахождения в природе, определяющих специфику извлечения попутных компонентов на стадии обогащения и последующее поведение в процессе химико-металлургической переработки. Исходя из этого, попутные металлические компоненты руд могут быть подразделены на три промышленные подгруппы.

I. Подгруппа попутных металлических компонентов, не входящих в состав минералов основных промышленных компонентов руд, а образующих в разведываемых месторождениях собственные минералы и минеральные ассоциации. Таковы сурьма в свинцово-цинковых рудах, концентрирующаяся главным образом в виде антимонита и сульфоантимонитов свинца; бериллий в вольфрамитовых, флюоритовых и танталитовых рудах, образующийся в виде берилла; олово в свинцово-цинковых месторождениях, находящееся в виде механической примеси касситерита и станнина; циркон и минералы редких земель в прибрежно-морских титановых россыпях и т.д. Все они могут извлекаться в селективные концентраты, из которых могут быть рентабельно извлечены.

II. Подгруппа попутных редких металлов, объединяющая элементы, заключенные в основном в виде изоморфной примеси, тонкодисперсных смесей или микровключений в минералах основных компонентов руд, т.е. накапливающиеся в тех же продуктах переработки руд, что и профилирующие металлы (селен, теллур, рений, кадмий, индий, таллий, галлий, германий, скандий, ванадий, гафний, рубидий, цезий, а в ряде типов месторождений — редкие земли, стронций, ниобий и др.). При обогащении руд содержащиеся в них попутные компоненты этой подгруппы распределяются в концентратах и хвостах в зависимости от того, где концентрируются минералы — носители этих металлов.

III. Подгруппа попутных металлов с двойственностью форм нахождения в рудах (золото, серебро, платиноиды, висмут, стронций, редкие земли и пр.), требующих принципиально различного методического подхода при их учете в отдельных промышленно-генетических типах руд. В одних типах руд они накапливаются в виде изоморфной примеси или образуют микровключения собственных минералов в главных рудных минералах, т.е. ведут себя как типично рассеянные элементы (платиноиды в отдельных типах медно-никелевых руд, золото в свинцово-цинковых, медноколчеданных, медно-никелевых, медно-молибденовых и прочих рудах, серебро и висмут в медных и свинцово-цинковых рудах, серебро и висмут в медных и свинцово-цинковых рудах, редкие земли и стронций в апатитах и т.д.). В других типах все эти элементы образуют собственные минеральные формы и самостоятельно извлекаемые минеральные ассоциации (редкие земли в месторождениях бериллия и тантало-ниобатов, висмут в вольфрамовых и комплексных медно-свинцово-цинковых рудах, серебро в золоторудных месторождениях и пр.).

В зависимости от принадлежности попутных компонентов к той или иной подгруппе, соответственно, меняются общие требования к их изучению и учету запасов и конкретные методические приемы, применяемые при исследовании особенностей распространения и минеральных форм нахождения в природе, при определении приемов и степени детальности опробования, а также при выборе наиболее рациональных методов анализа на отдельные попутные компоненты<sup>1</sup>.

В настоящее время особо важное значение имеет выделение отдельных типов месторождений, отличающихся друг от друга по содержанию и по степени равномерности распределения попутных компонентов в различ-

1 Основные требования к изучению, опробованию и подсчету запасов попутных компонентов выделенных подгрупп и рекомендуемые методические приемы детально рассмотрены во временных требованиях ГКЗ СССР и в материалах, одобренных постоянной комиссией СЭВ по геологии.

ных промышленных типов руд, ибо последнее определяет не только детальность их изучения на эти элементы, но и требования, предъявляемые к методическим приемам их опробования и подсчета запасов. С этой точки зрения, целесообразно выделить два промышленно-генетических типа месторождений, принципиально различных как по диапазону колебаний концентраций, так и по закономерностям распределения попутных компонентов.

К первому типу относятся месторождения с широким диапазоном колебаний промышленных концентраций попутных компонентов и очень неравномерным их распределением в различных типах руд (коэффициент вариации — 50—100%) в пределах одного и того же промышленно-генетического типа месторождений. Как правило, в этих месторождениях содержание попутных компонентов подвержено влиянию многочисленных факторов геологического и геохимического характера, в связи с чем даже в локально сближенных участках развития оруденения их содержание может меняться в десятки и сотни раз (в г/т): селен — 0,6—406, теллур — 0,3—179, галлий — 1,0—75, индий — 0,6—108, таллий — 1,0—47 и т.д.

Этот тип объединяет подавляющее большинство месторождений цветных металлов, руды которых проходят стадию предварительного обогащения (свинцово-цинковые с кадмием, селеном, теллуром, индием, таллием, галлием и германием; медные и медноколчеданные с повышенным содержанием кадмия, селена, теллура, индия, таллия, галлия и германия; медно-никелевые с примесью селена и теллура; медно-молибденовые, обогащенные селеном, теллуром и рением; оловорудные месторождения с повышенными концентрациями индия; золоторудные месторождения, обогащенные теллуром, и т.д.). Кроме того, в этом типе руд в виде примеси концентрируются практически все благородные и цветные металлы.

С методических позиций и с учетом требований, предъявляемых промышленностью к учету и извлечению попутных компонентов, все эти месторождения вследствие очень сложного распределения сопутствующих примесей в рудах требуют очень тщательного изучения и применения комплекса разнообразных, иногда специальных методов опробования и подсчета запасов.

Ко второму типу относятся месторождения самых различных полезных ископаемых — черных металлов, бокситов, каолинитов, химического сырья, неметаллических полезных ископаемых и пр., руды которых, как правило, поступают на металлургический и химический передел без предварительного обогащения и в большинстве случаев характеризуются относительно равномерным распределением попутных компонентов в различных типах минерального сырья (коэффициент вариации составляет 0—50%). Этот тип включает марганцевые руды (таллий), железорудные и титаномагнетитовые месторождения (германий, ванадий, скандий), апатиты (редкие земли, стронций, рубидий, цезий), бокситы, нефелиновые сиениты и алуниты (галлий, скандий), каменные угли (германий, галлий, скандий), горючие сланцы (рений, молибден и пр.), калийные соли (рубидий), ильменитовые и цирконовые россыпи (гафний, скандий) и др.

Попутные компоненты в этих месторождениях, за редким исключением, характеризуются весьма низкими содержаниями в рудах и довольно равномерным распределением в пределах отдельных месторождений. Как следствие этого, при разведке месторождений второго типа не тре-

буется больших затрат на проведение детальных работ по изучению попутных компонентов, а их опробование, несмотря на очень крупные масштабы месторождений, должно носить ограниченный характер и производиться простейшими методами — путем систематического отбора укрупненных групповых проб (коренные месторождения) или же товарных концентратов (россыпные месторождения).

К методике подсчета запасов попутных компонентов, извлекаемых с товарными концентратами. В 1973 г. ГКЗ при Совете Министров СССР утверждены "Временные требования к подсчету запасов попутных полезных ископаемых и компонентов в рудах и других видах минерального сырья". В них нашли отражение наиболее прогрессивные тенденции в области комплексного использования природных ресурсов и, в частности, рекомендации широкого круга ученых и специалистов сырьевого профиля о необходимости обязательного учета не только общих (валовых), но и так называемых извлекаемых запасов попутных компонентов, переходящих в процессе обогащения в товарные концентраты.

Своевременность и важность этого требования прежде всего обусловлены тем, что на современном этапе ранее учитываемые валовые запасы попутных компонентов как таковые уже не определяют промышленной значимости попутного сырья. Как известно, некоторая, а иногда и очень значительная часть запасов попутных компонентов в виде примеси рассеяна в жильной составляющей руд и при переработке безвозвратно теряется в хвостах обогащения. В хвостах при обогащении практически теряется и часть попутных компонентов, заключенных в рудных минералах, не переходящих в товарные концентраты. Поэтому сейчас и в ближайшем будущем особо важное промышленное значение имеют лишь те запасы попутных компонентов, которые переходят в товарные концентраты и которые лежат в основе народнохозяйственного планирования на ближайшую и длительную перспективу.

В соответствии с этим современные требования ГКЗ по учету запасов попутных компонентов предписывают, наряду с подсчетом их общих (валовых) запасов, в обязательном порядке выделять запасы, извлекаемые в товарные концентраты.

Однако практика последних лет показывает, что в связи с отсутствием единых требований к применению тех или иных методов опробования и подсчета запасов попутных редких металлов в настоящее время на рассмотрение ГКЗ все чаще и чаще представляются материалы, где подсчет запасов попутных редких металлов произведен всеми доступными ныне методами — по групповым, рядовым и мономинеральным пробам, по лабораторным или товарным концентратам, корреляционным методом. Конечно, в данном случае не может быть речи ни о какой сопоставимости запасов учитываемых элементов, так как расхождения при подсчете суммы запасов различными методами иногда достигают 30—50%. Это неудивительно, если учесть, что каждый метод имеет свою специфику и свойственные некоторым методам недостатки и, соответственно, отклонения от истины далеко превосходят допустимые погрешности.

Особенно большие погрешности в подсчете запасов попутных компонентов связаны с использованием метода мономинеральных проб, который нередко применяется для определения извлекаемых запасов. По своим возможностям и достоверности метод мономинеральных проб по существу совершенно не отвечает принципу выделения извлекаемых запасов, ибо последние представляют собой не сумму запасов в минера-

лах, а ту их часть, которая может быть реально извлечена в товарные концентраты.

Большие расхождения в учете извлекаемой части запасов попутных компонентов, подсчитанных по мономинеральным пробам или по лабораторным и товарным концентратам, прежде всего обусловлены тем, что при выделении монофракций минералов в большинстве случаев неизбежны значительные потери попутных компонентов за счет микровыделений собственных минералов или за счет минералов, распространенных, но не выделяемых в монофракции (блеклые руды, борнит, геокропит, иногда буланжерит, джемсонит и пр.). Наиболее часто это происходит с селеном и теллуrom в медных месторождениях или с таллием, индием и серебром в свинцово-цинковых рудах, где содержание элементов-примесей в халькопирите, сфалерите или галените часто в 1,5–3,0 раза ниже, чем в товарных концентратах. Особенно характерно это для серебра, ибо содержание его в цинковых и медных концентратах иногда в 2–4 раза выше, чем в монофракциях сфалерита или халькопирита. С аналогичными случаями приходится часто сталкиваться и при учете попутного золота в колчеданных и медно-порфириновых рудах, платиноидов в медно-никелевых рудах, висмута в медных и свинцово-цинковых рудах и т.п.

Все эти недостатки еще более характерны для корреляционного метода, так как аналитические погрешности сильно усугубляются при выводе коэффициента корреляции. Если учесть, что применение корреляционного метода весьма ограничено в связи с исключительно редким проявлением тесной корреляционной связи между попутными и основными компонентами руд, практическое значение его ничтожно мало.

Не отрицая возможностей использования указанных методов как контрольных, а в исключительных случаях и как основных, следует отметить, что в массовой практике геологоразведочных работ они едва ли найдут широкое применение.

Краткий обзор существующих методов опробования на попутные компоненты показывают, что наиболее рациональными и самыми эффективными методами учета запасов этих компонентов, полностью отвечающими требованиям ГКЗ, в настоящее время являются: 1) метод групповых проб, обеспечивающий учет общих (валовых) запасов попутных компонентов в недрах во всех разведываемых месторождениях твердых полезных ископаемых; 2) метод лабораторных (разведываемые месторождения) и товарных (эксплуатируемые месторождения) концентратов, составляющий основу при определении той части запасов, которая реально может извлекаться из недр с товарными концентратами.

Использование укрупненных групповых проб руды, мономинеральных проб, полученных при изучении попутных компонентов, а также лабораторных и товарных концентратов является вполне достаточным, чтобы обеспечить получение исчерпывающих и достоверных данных о распределении попутных компонентов в рудах, минералах и концентратах и вместе с тем удовлетворять современным требованиям ГКЗ, предъявляемым к выводу их средних содержаний и к достоверности учета запасов этих элементов.

**Детальность опробования на попутные компоненты.** До настоящего времени не существовало единых требований и нормативов по определению минимально необходимого количества проб, обеспечивающих достоверный подсчет запасов попутных компонентов. Вследствие этого при опробовании на попутные компоненты количество отбираемых проб

в ряде случаев оказывалось либо явно недостаточным и не обеспечивало высокую достоверность подсчета запасов попутных компонентов, либо было необоснованно излишним, что вызывало чрезмерное удорожание опробовательско-аналитических работ.

Практика работы ГКЗ СССР по утверждению запасов попутных компонентов за последние 15 лет показывает, что на месторождениях первого типа, характеризующихся чрезвычайно сложными закономерностями распределения попутных компонентов (свинцово-цинковые, медноколчеданные, медно-никелевые, оловянно-полиметаллические и пр.), количество проб, обычно отбираемых на попутные компоненты, как правило, колеблется по каждому объекту в недопустимо широких пределах. В процентном отношении к общему числу проб, отбираемых для анализа на главные компоненты руд, оно составляет: от 0,05 до 88,5 для благородных металлов и от 0,2 до 36,6 для попутных редких и цветных металлов.

На месторождениях этого типа в 1960—1975 гг. обычно отбиралось от 20 до 32 000 рядовых и групповых проб на благородные металлы и от 10 до 2820 групповых проб на редкие и цветные металлы. Реально к подсчету запасов последних привлекалась лишь незначительная часть отобранных проб, тогда как большая их часть, характеризующая какие-то частные особенности поведения попутных компонентов, практически оказалась излишней и не была использована. Опыт работы ГКЗ СССР за эти годы свидетельствует, что в общем случае, независимо от масштабов месторождений и их принадлежности к тому или иному промышленному типу, вполне достоверные запасы попутных компонентов в рудах цветных металлов были получены там, где количество проб, привлеченных к подсчету запасов попутных компонентов, составляло от 500 до 1000 для благородных металлов и от 50 до 300 для попутных редких и цветных металлов. Для характеристики закономерностей распространения попутных компонентов и учета извлекаемой части их запасов на этих месторождениях одновременно отбиралось и анализировалось в среднем от 50 до 150 мономинеральных проб и проб товарных и лабораторных концентратов.

Большие излишества в опробовании на попутные компоненты, допущенные в прошедшие годы, особенно характерны для месторождений второго типа, т.е. для месторождений с относительно простыми закономерностями распределения сопутствующих редких компонентов (угли, бокситы, апатиты, нефелиновые сиениты, цирконовые и титановые россыпи и др.), где очень часто отбирается необоснованно большое и ненужное количество проб на попутные компоненты. Так, в месторождениях каменного угля количество проб, анализируемых на германий, колеблется от 880 до 21 570, в железорудных месторождениях к подсчету запасов германия иногда привлекается от 360 до 1955 проб, при подсчете запасов галлия в бокситах используется от 15—60 до 1000—4050 проб и т.д.

Статистическая обработка материалов ГКЗ СССР по подсчету запасов попутных компонентов в 100 месторождениях твердых полезных ископаемых, относящихся к различным промышленным типам, свидетельствует, что минимально необходимое число проб, отбираемых для анализа на попутные компоненты, в большинстве случаев зависит не столько от масштабов разведываемых месторождений, сколько от изменчивости содержаний сопутствующих примесей. Поэтому необходимые и вполне достаточные для вывода достоверных средних содержаний попутных

компонентов минимальные количества проб должны не только соответствовать выше приведенным усредненным значениям, вытекающим из практики работы ГКЗ СССР, но и быть дифференцированы для отдельных групп месторождений полезных ископаемых, отличающихся степенью изменчивости содержаний попутных компонентов.

На месторождениях цветных металлов с высокой изменчивостью содержаний попутных компонентов (коэффициент вариации — 50—100%) минимально необходимое число проб, обеспечивающее достоверность подсчета их запасов с допустимой погрешностью 10—20%, не должно превышать для месторождений различных масштабов следующих количеств: для сопутствующих благородных металлов (золото, серебро, платиноиды) от 100—150 до 1000—1500 проб; для попутных редких металлов, запасы которых имеют промышленное значение и подлежат учету (рений, селен, теллур, индий, кадмий, таллий, галлий, германий и пр.), 50—400 проб (включая мономинеральные и пробы концентратов); для цветных металлов-спутников, ныне не используемых, но потенциально извлекаемых (сурьма, молибден, мышьяк, вольфрам, медь, свинец и пр.), не более 50—100 проб. В пересчете на общее число рядовых проб, отбираемых на главные компоненты руд цветных металлов (наиболее рациональное число которых обычно колеблется в пределах 1000—10 000 проб), это должно ориентировочно составлять: 10—15% на благородные металлы, не более 5% на редкие металлы и около 0,5—1,0% на цветные металлы. Для месторождений, где число проб на главные компоненты составляет десятки тысяч (от 20 000 до 80 000), очевидно, целесообразно не увеличивать рекомендуемое количество проб на попутные компоненты, а, соответственно, уменьшать процент их взятия.

На месторождениях второго типа, отличающихся равномерными содержаниями попутных компонентов (выборочный коэффициент вариации 10—15%), опробование на сопутствующие примеси должно производиться простейшими методами, путем отбора укрупненных групповых проб (коренные месторождения) или товарных и лабораторных концентратов (россыпные месторождения). Количество необходимых проб на попутные компоненты должно быть при этом сведено до минимума: до 60—200 проб на месторождениях коренных руд и до 50—100 проб товарных или лабораторных концентратов на месторождениях россыпных руд.

Рекомендации по отбору минимально необходимого количества проб на попутные компоненты, вытекающие из практики работы геологоразведочных организаций и по опыту утверждения запасов в ГКЗ, в основном подтверждаются и теоретическими расчетами, выполненными с применением методов вариационной статистики.

Для месторождений первого типа (цветные металлы) такие расчеты выполнены Р.И. Коганом и С.С. Горчаковой по известной формуле, связывающей погрешность (точность) в определении среднего со стандартным отклонением (или коэффициентом вариации) и числом анализов. Эти расчеты показали, что на различных промышленно-генетических типах месторождений цветных металлов минимально необходимое количество проб, отбираемых на рений, селен, теллур, индий, кадмий, галлий и таллий, ориентировочно должно составлять: при уровне погрешности 20% — 50—100, 15% — 100—200, 10% — 200—400.

При допустимой погрешности в 10—15% теоретически рассчитанное количество проб полностью подтверждает данные выше рекомендации по опробованию с учетом практики работы ГКЗ.

Р.Л. Баринский

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ АТОМОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ И РЕНТГЕНОАМОΡФНЫХ МИНЕРАЛАХ ПО РЕНТГЕНОВСКИМ СПЕКТРАМ

### ВВЕДЕНИЕ

Под природой химической связи атома в соединении понимается совокупность таких его характеристик, как валентность, координационное число (к.ч.) и эффективный заряд (или ионность) в соединении, независимо от того, является ли это соединение кристаллическим или аморфным. Знание перечисленных характеристик позволяет перейти от упрощенной модели строения неорганических веществ (в частности, ионной модели) к реальной картине, в которой большинство веществ описывается промежуточным (между ионным и ковалентным) типом связи.

При образовании химического соединения или минерала из свободных атомов валентные электроны последних испытывают определенные изменения, в результате чего атомы, как правило, приобретают положительный или отрицательный заряд. Величина этого заряда, называемого эффективным зарядом, используется при вычислении таких параметров кристалла, как энергия решетки, дипольный момент и показатель преломления (эти параметры приблизительно пропорциональны эффективному заряду). Она тесно связана с понятием ионного радиуса в кристаллохимии, и от нее зависят спектры электронного парамагнитного, ядерного магнитного и квадрупольного резонанса, а также гамма-спектры (эффект Мессбауэра), позволяющие изучать примеси и вакансии, дислокации и дефекты упорядочения в минералах, границы междолинитных сочленений и т.д.

Одним из основных методов определения эффективного заряда атомов является рентгеноспектральный метод, изучающий как спектры поглощения, так и эмиссии [4]. При поглощении рентгеновского кванта происходит или переход электрона из внутренней оболочки атома во внешнюю свободную оболочку (дискретный спектр), или отрыв электрона от атома (непрерывный спектр). При вступлении атома в химическую связь наибольшие изменения испытывают внешние области атома, поэтому рентгеновский спектр поглощения дает информацию об изменениях, происходящих именно в этих областях атома.

Развитие теории рентгеновских спектров поглощения [4] позволило получить данные об эффективном заряде атома в соединении, о его координационном числе и симметрии ближайшего окружения. Например, было найдено [4], что площадь тонкой (дискретной) структуры спектра поглощения ( $S$ ) зависит от эффективного заряда ( $q_{эфф}$ ) по формуле:

$$\frac{S}{\tau_{\infty}} = K (q_{эфф} + 1)^2, \quad (1)$$

где  $\tau_{\infty}$  — скачок непрерывного спектра поглощения,  $K$  — коэффициент пропорциональности. Определив  $S$ ,  $\tau_{\infty}$ ,  $K$  из спектра, можно найти  $q_{эфф}$ .

Эта формула (в несколько ином виде) была сначала выведена для простых молекул [4], затем доказана и опробована и для более сложных случаев, а именно: комплексов и минералов [5, 6, 8, 16]. Причем совместное использование формулы с данными о зарядах, полученными в результате изучения формы рентгеновского спектра поглощения, позволило определить также и заряды на лигандах.

Форма рентгеновских спектров поглощения зависит от симметрии первой координационной сферы поглощающего атома. Изменение (понижение) симметрии проявляется в расширении линий или в их расщеплении на несколько компонентов, а также в перераспределении интенсивности между компонентами. Величина расщепления между компонентами определяется несколькими факторами, один из основных — это распределение зарядов в молекуле (минерале, комплексе).

Зная эффективный заряд атома  $q_{эфф}$ , можно найти ионность связи  $i$  по формуле  $i = q_{эфф} / q_{макс}$ , где  $q_{макс}$  — заряд атома в предположении чисто ионной связи. Он обычно равен валентности атома в соединении. Так, для одновалентного Na в NaCl при  $q_{макс}^{Na} = 1$  и  $q_{эфф}^{Na} = 0,92$  (по данным рентгеновского спектра поглощения [4]) величина  $i = 0,92$  или 92%, т.е. связь Na с Cl почти чисто ионная. Для двухвалентных Mg и Ca (например, в  $MgCl_2$  и  $CaTiO_3$ )  $q_{макс} = 2$  и  $q_{эфф} = 1,5$ , т.е.  $i = 0,75$  — ионность связи меньше. Для Al ( $q_{макс} = 3$ ) и Si ( $q_{макс} = 4$ ) в алюмосиликатах  $i \approx 0,5$ . В работе [4] приведены данные для эффективного заряда атомов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Fe, Zn и других элементов в соединениях, комплексных ионах и минералах, из которых следует общий вывод, что с ростом валентности атома увеличивается доля ковалентности связи. Это указывает на отсутствие в соединениях и минералах многозарядных ионов (например,  $Si^{4+}$ ).

При комплексных соединениях тип связи во внешней сфере комплекса преимущественно ионный, а во внутренней сфере — сильно отличается от ионного и практически не зависит от агрегатного состояния вещества. Эффективный заряд катиона увеличивается с ростом его координационного числа (для одинакового сорта атомов окружения).

Рентгеновские эмиссионные спектры также являются мощным методом изучения зарядов атомов в соединении, симметрии, к.ч. ближайшего окружения излучающего атома. В случае рентгеновских эмиссионных спектров эффективный заряд атома определяет энергию линий: изменение  $q_{эфф}$  при изменении типа химической связи приводит к сдвигу спектральных линий. От симметрии первой координационной сферы излучающего атома зависит форма эмиссионного спектра. Все изменения в симметрии проявляются, как и в спектрах поглощения, в расщеплении линий на компоненты. Например, при исследовании  $K\alpha_1$ -линии Ti в диамагнитных соединениях установлено, что при кубической симметрии окружения Ti в различных минералах  $K\alpha_1$ -линия представляет собой одну компоненту, а при искажении кислородного октаэдра Ti  $K\alpha_1$ -линия расщепляется на две компоненты одинаковой интенсивности. Величина расщепления  $\Delta E$  и тем самым ширина  $\alpha_1$ -линии связана с симметрией окружения Ti и весьма чувствительна к искажению кислородного октаэдра Ti. Так, ширина  $\alpha_1$ -линии Ti в ряду соединений и минералов  $TiC (O_h)^1$ ,  $SrTiO_3 (C_{2h})^1$ , Са-перовскит  $(C_{2h})$ ,  $TiO_2 (D_{2h})$ , сфен  $(C_2)$ , нарсарсукиит  $(C_{4v})$

<sup>1</sup> В скобках указана точечная симметрия Ti-полиэдров.

меняется от  $1,38 \pm 0,02$  до  $1,62 \pm 0,02$  эВ. Этот эффект в совокупности с данными об эффективных зарядах Ti в минералах можно использовать для изучения формы вхождения Ti в "несобственные" минералы в качестве изоморфной примеси.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НИОБАТОВ И ЦИРКОНОВ

Рассмотрим некоторые конкретные результаты, полученные при изучении рентгеновских спектров поглощения метамиктных минералов, для которых применение рентгеноструктурного метода представляет значительные трудности [5, 6, 8, 16].

**Объекты исследования.** Метамиктность — наиболее характерная особенность титано-тантало-ниобатов, которые существуют как в метамиктном, так и в кристаллическом состоянии. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны метамиктные образцы природного фергюсонита, эшинита и эвксенита (см. табл. 1): фергюсонит метамиктный (№ 4, Ивеленд, Норвегия), эшинит метамиктный (№ 8, Урал, СССР) и эвксенит метамиктный (№ 13, Тува, СССР)<sup>1</sup>. Классическим объектом исследования метамиктности продолжает оставаться циркон — минерал наиболее распространенный среди склонных к метамиктному распаду. Циркон встречается как в метамиктном, так и в полуметамиктном и кристаллическом состоянии, нередко в пределах одного кристалла. В данной работе исследовались образцы полуметамиктного (№ 16, Ельское, СССР) и метамиктного (№ 17, Акжайляу, СССР) цирконов.

Исследовались также спектры поглощения метамиктных образцов, прокаленных до различной температуры с целью их рекристаллизации. Для сравнения на рис. 1—4 и в табл. 1 приведены данные для кристаллических образцов фергюсонита, эшинита, эвксенита и циркона: фергюсонит анизотропный (№ 3, Якутия, СССР); эшинит анизотропный (№ 9, Урал, СССР); эвксенит слабо анизотропный (№ 14, Тува, СССР); циркон кристаллический (№ 15, Украина, СССР). Кроме того, в табл. 1 и на рис. 1—3 показаны результаты исследования образцов фергюсонита (№ 1) и эшинита (№ 6), полученных искусственно, а также образца ниокалита (№ 10). Для этих образцов известны данные рентгеноструктурных исследований и точечная группа симметрии первой координационной сферы.

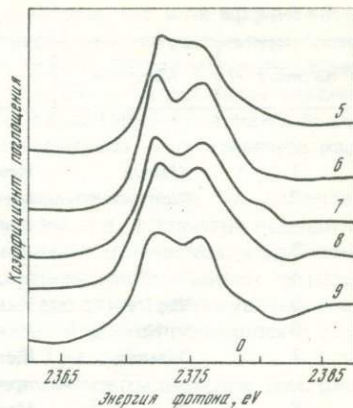
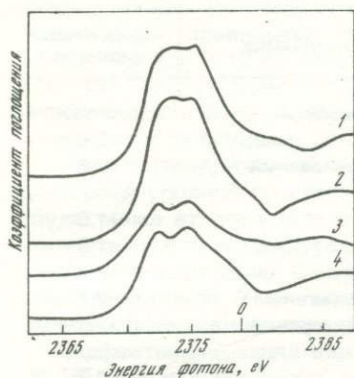
**Зависимость спектров поглощения от симметрии ближайшего окружения.** Как уже отмечалось, рентгеновские спектры поглощения Nb и Zr чувствительны в основном к ближайшему окружению этих атомов, а так как в исследованных минералах отсутствуют связи Nb—Nb и Zr—Zr, то кислородные полиэдры Nb и Zr рассматривались как изолированные.

Прежде чем исследовать строение кислородных полиэдров метамиктных минералов, необходимо было изучить связь между локальной симметрией Nb и Zr и формой их спектров с помощью "эталонных" образцов.

Кислородные полиэдры ниобия в кристаллических аналогах метамиктных ниобатов, по рентгеноструктурным данным, представляют собой, как правило; более или менее искаженные октаэдры со значительной неравномерностью расстояний Nb—O.

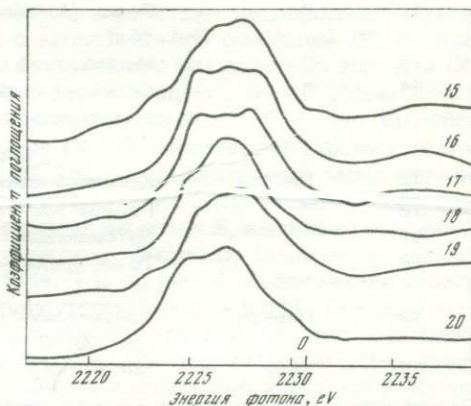
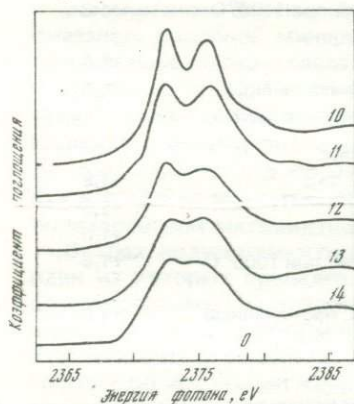
Для двух модификаций фергюсонита установлено тетраэдрическое окружение ниобия атомами кислорода.

<sup>1</sup> Номера образцов в тексте соответствуют номерам в табл. 1 и на рис. 1—4.



Р и с. 1.  $L_{III}$ -спектры поглощения ниобия в фергюсоните

Р и с. 2.  $L_{III}$ -спектры поглощения ниобия в  $Nb_2O_5$  (5) и эшините (6–9)



Р и с. 3.  $L_{III}$ -спектры поглощения ниобия в ниокалите (10) и эксените (11–14)

Р и с. 4.  $L_{III}$ -спектры поглощения циркония в цирконах (15–19) и  $ZrO_2$  (20)

Однако недавно было показано, что низкотемпературная модификация характеризуется октаэдрической координацией [1]. В кристаллическом цирконе, имеющем дитетрагональную симметрию, цирконий окружен восьмью атомами кислорода. Вследствие этого предварительно были изучены  $L_{III}$ -спектры поглощения Nb и Zr, полученные от правильных кислородных октаэдров. Для этого были взяты минералы ниокалит и катаплеит, структура которых изучена.

Согласно теоретико-групповому анализу, в спектрах поглощения минералов с локальной симметрией окружения поглощающего атома  $O_h$  должны проявляться два основных уровня, причем из соответствующих пиков первый выше второго. На рис. 3 (№ 10) видно, что в спектре ниокалита действительно имеются два максимума с указанным соотно-

Таблица 1

№ на рис. 1—4	Минерал	Характеристика образца	Заряд ниобия и циркония*
<b>Тантало-ниобаты</b>			
1	$YNbO_4$	Искусственный	+2,6
2	Фергюсонит	Метамиктный, прокаленный при 1100°C (4 ч)	+2,6
3	"	Анизотропный	+1,5
4	"	Метамиктный	+1,5
5	$Nb_2O_5$	Химически чистый	+2,3
6	$SmNbTiO_6$	Искусственный эшинит	+2,4
7	Эшинит	Метамиктный, прокаленный при 1100°C (4 ч)	+2,3
8	"	Метамиктный	+2,3
9	"	Анизотропный	+2,3
10	Ниокалит	—	+2,4
11	Эвксенит	Метамиктный, прокаленный при 800°C (6 ч)	+2,4
12	"	То же, прокаленный при 1100°C (4 ч)	+1,8
13	"	Метамиктный	+1,6
14	"	Оптически слабо анизотропный, в отдельных участках изотропен	+1,6
<b>Цирконы</b>			
15	Циркон	Кристаллический	+1,6
16	"	Полуметамиктный	+1,6
17	"	Метамиктный	+1,6
18	"	То же, прокаленный при 1000°C (1 ч)	+1,6
19	Циркон	Полуметамиктный, прокаленный при 1000°C (9 ч)	+1,6
20	$ZrO_2$	Химически чистый	

\* Во всех таблицах заряды даны в единицах заряда электрона.

шением высот. Аналогичная картина наблюдается и в спектре циркония в катаплите [5, 6, 8]. В этих минералах были определены эффективные заряды Nb и Zr, они равны: в ниокалите (Nb) + 2,4; в катаплите (Zr) + 2,0.

Искажение симметрии первой сферы приводит к расщеплению уровней, что отражается на спектре в уширении линий и в изменении соотношения их высот. Так, несмотря на то, что искусственный фергюсонит (№ 1), полученный спеканием окислов при 1400°C, имеет октаэдрическое окружение ниобия кислородом [1], неравноценность расстояний Nb — O приводит к искажению спектра октаэдра, хотя эффективный заряд на ниобии остается таким же высоким, как и в ниокалите (см. табл. 1).

Кристаллический природный эшинит, как и искусственный (получен спеканием окислов Sm, Nb, Ti при 1200°), имеет октаэдрическое окружение ниобия кислородом [2], что подтверждается подобием их спектров

(№ 9, 6) спектру ниокалита (№ 10) как по форме, так и по эффективному заряду (табл. 1). Следует отметить при этом, что искусственный эшинит имеет более правильную структуру (его спектр менее искажен, а заряд выше —  $q_{эфф} = +2,4$ ). Судя по спектру, в слабо анизотропном эвксените (№ 14) первая координационная сфера характеризуется наибольшими искажениями, а по рентгеноструктурным данным — и наименее изолированными октаэдрами [3].

Для тетраэдрической симметрии окружения атомов Nb характерна инверсия уровней по сравнению с октаэдром, т.е. в спектре первый пик будет ниже второго. Это и наблюдается в кристаллическом фергюсоните тетрагональной модификации (№ 3), где атомы ниобия имеют тетраэдрическую координацию. Об искажении тетраэдра свидетельствует некоторое уширение пиков. Уменьшение к.ч. ниобия до 4 четко проявилось в уменьшении эффективного заряда ниобия до +1,5 (см. табл. 1).

Эффективный заряд циркония в кристаллическом цирконе (см. рис. 4, № 15) оказался равным  $q_{эфф} = +1,6$ .

**Спектры метамиктных и полуметамиктных минералов.** Анализ строения координационных полиэдров ниобия и циркония в метамиктных минералах проводился путем сравнения формы их спектров и величины эффективного заряда со спектрами кристаллических аналогов. При этом в метамиктном фергюсоните (№ 1) симметрия кислородного полиэдра оказалась подобной минералу с тетрагональной сингонией (№ 3). Аналогичный вывод можно сделать и относительно метамиктных эшинита (№ 8) и эвксенита (№ 13): структура первой координационной сферы Nb в них такая же, как и в их кристаллических аналогах (№ 9 и 14).  $L_{III}$ -спектр полностью метамиктного циркона (№ 17) отличается по форме от спектра кристаллического образца (№ 15), но эффективный заряд циркония  $q_{эфф} = +1,6$  не меняется. Это свидетельствует о деформации кислородных полиэдров при метамиктном распаде, но к.ч. = 8, вероятно, сохраняется.

В трех полуметамиктных цирконах (Украина, Ельское, о. Цейлон), один из которых приведен в табл. 1 и на рис. 4, наблюдаются нечеткие рентгенограммы, на которых присутствует сильный фон. Спектры поглощения циркония в этих минералах отличаются друг от друга и от спектра кристаллического образца (кроме Са-циркона, Украина). Это отличие говорит об искажении координационных полиэдров циркония в процессе метамиктного распада, хотя общий мотив кристаллической решетки сохраняется (о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа). Не меняется также, по-видимому, и к.ч. = 8, так как всех образцов заряд циркония равен +1,6.

**Спектры прокаленных образцов.** После прокаливания полуметамиктных и метамиктных минералов рентгенограммы, полученные от них, становятся более четкими и интенсивными. При этом форма рентгеновских спектров и эффективные заряды Nb и Zr (а следовательно, и строение координационных полиэдров) могут меняться или не меняться в зависимости от типа образцов и от режима прокаливания. Поэтому прокаливание метамиктных минералов с целью их диагностики должно проводиться в определенных условиях, не приводящих к искажению координационных полиэдров. Так, форма координационных полиэдров ниобия после прокаливания метамиктных эшинита (№ 7) и эвксенита (№ 12) до 1100°C остается той же, что и в метамиктном состоянии (№ 8, 13), а при прокаливании фергюсонита до 1100°C (№ 2) и эвксенита до 800°C (№ 11) меняется. Именно при прокаливании метамиктного фергюсонита атомы ниобия приобретают октаэдрическое окружение, что следует как

из формы спектра, так и из величины эффективного заряда: он увеличился с +1,5 до 2,6. При отжиге метамиктного эвксенита до 800°C (№ 11) заряд ниобия в нем повышается с +1,6 до +2,4 и возникает решетка со структурой, близкой к структуре эшинита (№ 9), что подтверждается рентгеноструктурными данными.

При прокаливании метамиктного (№ 18) и полуметамиктного (№ 19) цирконов форма их рентгеновских спектров поглощения приближается к спектру кристаллического циркона. Однако спектры менялись при изменении режима прокаливания (при прокаливании осуществлялся контроль за структурой по дебаеграммам).

**Спектры окислов.** Предположение некоторых исследователей о метамиктном распаде минералов на окислы не подтверждается рентгеновскими спектрами ни для ниобатов, ни для метамиктного циркона. Спектры окислов ниобия (№ 5) и циркония (№ 20) отличаются от спектров метамиктных минералов, хотя по спектрам нельзя утверждать, что исследованные цирконы не содержат примеси  $ZrO_2$ .

Таким образом, проведенные исследования  $L_{III}$ -спектров поглощения позволяют сделать вывод, что при метамиктном распаде ниобатов характер первой координационной сферы ниобия не меняется, а в цирконах, наоборот, меняется<sup>1</sup>. Это различие процессов метамиктного распада, вероятно, обусловлено разным типом химической связи атомов ниобия и циркония с кислородом. В ниобатах ниобий, будучи анионом, образует направленные ковалентные связи с кислородом. Эти связи не разрушаются при метамиктном распаде. В цирконе же цирконий выступает в роли катиона, образуя в основном ионные связи с кислородом. Это предположение подтверждается и постоянством заряда атомов циркония (во всех исследованных цирконах эффективный заряд  $q_{эфф} = +1,6$ ) независимо от степени искажения координационного полиэдра циркония. Рентгено-спектральный метод подтвердил данные метода электронной дифракции [7] о том, что при прокаливании метамиктного минерала можно изменить строение кислородных полиэдров ниобия. Из спектров следует, кроме того, что в исследованных ниобатах и цирконах метамиктный распад не приводит к образованию окислов. Упомянем также, что большинство исследователей главной причиной метамиктного распада минералов считают радиационное искажение кристаллической структуры этих минералов. Действительно, полуметамиктный кальциевый циркон, содержащий наименьшее количество радиоактивных примесей, дал спектр поглощения, наиболее близкий к спектру кристаллического циркона.

## РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛАХ

Были определены [9, 10] параметры рентгеновского спектра, которые могли бы служить наиболее удобными и чувствительными индикаторами типа химической связи атома железа в соединении. Эта задача решалась на основе детального исследования  $K\alpha_{1,2}$ - и  $K\beta_1, \beta'$ -эмиссионных рентгеновских спектров атомов железа в зависимости от условий их окружения в твердом теле. В качестве объектов исследования использовались раз-

<sup>1</sup> Об искажении кристаллической структуры цирконов свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии и полученные нами несколько отличающиеся друг от друга рентгеновские спектры поглощения двух образцов кристаллического циркона из разных месторождений.

Таблица 2

Объект	$\delta\beta_1$ , эВ	$q$
Fe(CO) <sub>5</sub>	-1,58	
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	-1,49	
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O	-1,31	
Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-1,23	
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> NO]	-1,22	
FeSi	-1,14	
Леллингит FeAs <sub>2</sub>	-1,05	
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> ·H <sub>2</sub> O]	-1,01	
Пирит FeS <sub>2</sub>	-0,96	
Fe <sub>2</sub> P	-0,88	
Арсенопирит FeAsS	-0,88	
Марказит FeS <sub>2</sub>	-0,83	
K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	-0,83	
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	-0,79	
FeB	-0,53	
Пентландит (Fe, Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	-0,53	
Fe <sub>3</sub> Si	-0,48	
Fe <sub>3</sub> S	-0,35	
Сталь 1X18H9T	-0,20	
Fe (металл)	0,00	
Пирротин FeS	0,00	
Ковар	+0,02	
Халькопирит CuFeS <sub>2</sub>	+0,04	
Кубанит CuFe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	+0,35	
Магнетит FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+0,42	
Борнит Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	+0,44	
Даналит Fe <sub>8</sub> [BeSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	+0,57	1,53
Людвигит Mg <sub>0,9</sub> Fe <sub>11</sub> FeBO <sub>5</sub>	+0,61	1,55
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	+0,66	
Гётит FeOOH	+0,70	1,61
Ильменит FeTiO <sub>3</sub>	+0,74	1,64
Ильваит CaFe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]O[OH]	+0,78	1,67
Людвигит (Mg, Fe) <sub>2</sub> Fe[BO <sub>3</sub> ]O <sub>2</sub>	+0,79	1,68
Пурпурит (Mn, Fe) PO <sub>4</sub>	+0,79	1,68
FeCl <sub>3</sub>	+0,79	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+0,79	
FeF <sub>3</sub>	+0,83	
Андрадит Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub>	+0,83	1,70
Гёденбергит CaFe[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	+0,83	1,70
Fe <sup>3+</sup>	+0,83	
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	+0,87	
Оливин (Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	+0,96	1,79
FeSO <sub>4</sub>	+0,96	
Оксидерченит	+1,01	1,82
FeCl <sub>2</sub>	+1,01	
Fe(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	+1,01	
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	+1,01	
Альмандин Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	+1,05	1,85
FeHP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	+1,10	

Таблица 2 (окончание)

Объект	$\delta\beta_1$ , эВ	$q$
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	+1,10	
Сидерит $\text{FeCO}_3$	+1,14	1,91
$\text{FeF}_2$	+1,24	
$\text{Fe}^{2+}$	+1,38	
$\text{K}_3\text{FeF}_6$	+1,56	

личные железосодержащие минералы, некоторые типичные химические соединения и ионы.

Условия эксперимента и методика получения спектров уже были изложены [9]: были получены  $K\alpha_{1,2}$ - и  $K\beta_1, \beta'$ -линии для 54 объектов, в том числе для 23 минералов. Анализ полученных данных показал, что наиболее удобным параметром рентгеновского спектра железа является  $K\beta_1, \beta'$ -группа линий. Интенсивность их достаточно высока, а профиль  $K\beta_1, \beta'$ - и положение максимума  $K\beta_1$ -линии на шкале энергии весьма чувствительны к состоянию атома железа. Если за нуль принять положение вершины этой линии для металлического железа, то полученные в настоящей работе значения химического сдвига  $\delta\beta_1$  для различных химических соединений и минералов лежат в пределах  $-1,58 \text{ эВ} < \delta\beta_1 < 1,56 \text{ эВ}$ .

В табл. 2 дана сводка результатов измерения величины  $\delta\beta_1$  для всех исследованных в настоящей работе объектов в порядке возрастания величины  $\delta\beta_1$ .

Рассмотрение типов исследованных соединений показывает, что внизу в таблице группируются соединения с ионным типом связи ( $\text{FeF}_2, \text{FeF}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$  и т.п.), а сверху — типично ковалентные соединения ( $\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  и др.). Далее можно выделить группу спектров, для которых химический сдвиг близок к нулю: спектры группы минералов (пирротин, халькопирит, кубанит), металлического железа и некоторых сплавов. Таким образом, в центральной части таблицы группируются соединения с металлическим типом связи. Из сказанного следует, что величина химического сдвига  $\delta\beta_1$  может рассматриваться как характеристика типа химической связи.

Для выяснения вопроса, в какой мере в рентгеновских спектрах железа отражается валентное состояние атомов железа, было проведено усреднение характеристик  $\alpha_{1,2}$ - и  $\beta_1\beta'$ -спектров для двух групп веществ: двухвалентной ( $\text{FeCl}_2, \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \text{FeF}_2$ ) и трехвалентной ( $\text{FeCl}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeF}_3, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Сопоставление усредненных данных показывает, что большинство характеристик для обеих групп веществ практически остается неизменным — наблюдаются колебания в пределах экспериментальных ошибок. И только смещение линий  $\delta\beta_1$  достаточно четко реагирует на изменение валентности (для двухвалентного железа  $\delta\beta_1 = 1,07 \text{ эВ}$ , для трехвалентного  $\delta\beta_1 = 0,77 \text{ эВ}$ ). В этом заложена возможность решать некоторые вопросы минералогии.

Например, представляет интерес вопрос о присутствии двух- или трехвалентного железа в минерале оксикерчените. Нами для этого минерала получен сдвиг  $\delta\beta_1$ , равный 1,01 эВ. Отсюда можно сделать вывод, что в оксикерчените присутствует двухвалентное железо. Для гетита  $\delta\beta_1 = 0,70 \text{ эВ}$ , что свидетельствует о присутствии трехвалентного железа

в этом минерале. Это находится в хорошем согласии с минералогическими данными.

В работе [10] дано обоснование возможности определения эффективного заряда атомов железа по величине химического сдвига  $\delta\beta_1$  и определен эффективный заряд  $q$  атомов железа в ряде минералов. Соответствующие результаты представлены в табл. 2.

В заключение следует сделать следующие два вывода.

1. На различных объектах показано, что спектры железа, входящего в состав этих объектов, существенно отличаются по основным характеристикам. Практически не обнаружено двух различных минералов с одинаковыми рентгеновскими спектрами. Отсюда вытекает возможность разработки рентгеноспектрального метода диагностики железосодержащих минералов.

2. По сдвигу  $\delta\beta_1$ -линии атома железа, входящего в состав вещества, можно оценить тип химической связи.

#### РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ СЕРЫ, ВХОДЯЩЕЙ В СОСТАВ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛОВ

Для 52 серосодержащих объектов, в том числе 48 минералов, получены  $SK\alpha_{1,2}$ - и  $SK\beta$ -спектры. Непосредственной целью получения  $SK\alpha_{1,2}$ -спектров было измерение величины химического сдвига  $\delta E(\alpha_{1,2})$  и определение по его величине степени ионизации атома серы в данном объекте [11]. Все химические сдвиги  $SK\alpha_{1,2}$ -дублета измерены по отношению к его положению для элементарной серы. Точность определения сдвига составляет 0,02 эВ. Результаты измерений даны в табл. 3. Некоторые из полученных  $SK\alpha_{1,2}$ -дублетов оказались расширенными или даже расщепленными. В связи с этим в таблицу введен параметр, характеризующий (в %) суммарное уширение дублета  $SK\alpha_{1,2}$ , которое обычно связано с наличием в объекте исследования неэквивалентных состояний атомов серы. Для большинства исследованных веществ уширение характеризуется величиной в несколько процентов, что лежит в пределах точности измерений этой величины. Однако для некоторых объектов уширение достигает значительной величины. Примерами могут служить  $SK\alpha_{1,2}$ -спектры тиосульфата и метабисульфита (№ 8 и 7 в табл. 3). При этом наблюдаемые спектры представляют собой суперпозицию двух смещенных относительно друг друга  $\alpha_{1,2}$ -дублетов, соответствующих двум различным степеням окисления атомов серы, входящих в состав этих соединений. Наблюдаемые для этих соединений контуры спектров были разложены на элементарные [11], и в табл. 3 даны два значения  $\delta E$  и  $q$ . Таким образом, значительное уширение  $SK\alpha_{1,2}$ -дублета может рассматриваться как признак возможного наличия неэквивалентных атомов серы в объекте.

Как видно из табл. 3, вертикальные штрихи, указывающие положения вершин линий  $\alpha_1$ , в основном укладываются в две вертикальные полосы. Левая полоса, соответствующая сульфидному состоянию атомов серы, имеет ширину 0,29 эВ. Таким образом, минералы и химические соединения, которые принято считать сульфидами, обнаруживают значительную вариацию степени ионизации атомов серы: от почти нейтральных атомов серы, как это имеет место для ковеллина, до степени ионизации — 0,89 для грейгита и — 1,17 для  $NH_4CNS$ .

Правая вертикальная полоса, соответствующая сульфатам, значительно

Таблица 3

Объект	Положение SKα <sub>1</sub>				Eα <sub>1</sub> , eV	Ушире- ние, %	δE, eV.	q
	S <sup>-2</sup>	S <sup>0</sup>	S <sup>+4</sup>	S <sup>+6</sup>				
1 S					2307,84	5	0,00	0
2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>					2308,65	11	+0,81	+1,66
3 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					2309,03	6	+1,19	+2,12
4 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					2309,03	5	+1,19	+2,12
5 K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					2309,03	8	+1,19	+2,12
6 K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>						10	+1,22	+2,15
7 K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						15	+0,48; +0,86	+1,12; +1,74
8 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						27	-0,14; +1,00	-0,39; +1,92
9 NH <sub>4</sub> CNS						8	-0,29	-1,17
10 (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS						9	-0,24	-0,78
11 Cu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>					2309,05	5	+1,21	+2,14
12 MnSO <sub>4</sub>						8	+1,22	+2,15
13 FeSO <sub>4</sub>						7	+1,22	+2,15
14 Co SO <sub>4</sub>						4	+1,29	+2,21
15 Ag <sub>2</sub> S <sub>5</sub>						3	-0,11	-0,30
16 US						4	-0,14	-0,40
17 FeS — пирротин						0	-0,19	-0,58
18 FeS — пирротин УС-466						4	-0,19	-0,58
19 FeS <sub>2</sub> — пирит						3	-0,08	-0,21
20 FeS <sub>2</sub> — пирит МИ-5849						0	-0,05	-0,12
21 FeS <sub>2</sub> — марказит					2307,74	4	-0,10	-0,27
22 CuFeS <sub>2</sub> — халькопирит						2	-0,20	-0,61
23 CuFeS <sub>3</sub> — кубанит						6	-0,23	-0,73
24 Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> — борнит						5	-0,14	-0,40
25 FeAsS — арсенопирит						6	-0,11	-0,30

26 NiAsS — герсдорфит						2	-0,18	-0,54
27 CoAsS — кобальтин						2	-0,07	-0,18
28 Cu <sub>3</sub> As <sub>4</sub> — энаргит						2	-0,16	-0,47
29 Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> —						3	-0,26	-0,89
30 (FeNi) <sub>9</sub> S <sub>8</sub> — пентландит						3	-0,14	-0,40
31 FeSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> — бертьерит						4	-0,22	-0,69
32 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> — висмутин УС-1						2	-0,15	-0,44
33 Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> — висмутин УС-4950						2	-0,17	-0,51
34 Fe <sub>8</sub> [BeSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> S <sub>2</sub> — даналит 600						2	-0,26	-0,89
35 Fe <sub>8</sub> [BeSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> S <sub>2</sub> — даналит 8						1	-0,17	-0,51
36 Zn <sub>8</sub> [BeSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> S <sub>2</sub> — гентгельвин					2307,71	4	-0,18	-0,54
37 Na <sub>8</sub> [AlSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> [Cl, S] <sub>2</sub> — ганманит						4	-0,13	-0,37
38 (Na, Ca) <sub>4-8</sub> [AlSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> [SO <sub>4</sub> , Cl, Si] <sub>1-2</sub> — лазурит						16	0; +1,19	0; +2,12
39 Cu <sub>2</sub> S — халькозин ромбический						0	-0,12	-0,34
40 Cu <sub>2</sub> S — халькозин						3	-0,24	-0,78
41 CuS — ковелин						4	-0,02	-0,04
42 HgS — киноварь						3	-0,10	-0,27
43 CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O — гипс						5	+1,25	+2,17
44 CaSO <sub>4</sub> — ангидрит						4	+1,19	+2,12
45 PbSO <sub>4</sub> — англезит						2	+1,19	+2,12
46 PrS — галенит						2	-0,20	-0,61
47 ZnS — сфалерит						4	-0,26	-0,89
48 ZnS — вюрцит						2	-0,24	-0,78
49 AsS — револьгар						0	-0,10	-0,27
50 As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> — аурипигмент						3	-0,10	-0,27
51 MoS <sub>2</sub> — молибденит						6	-0,13	-0,37
52 KCl·MgSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O — каинит						6	+1,21	+2,14

уже. Ее ширина не превышает 0,1 эВ, а степень ионизации атомов серы в сульфатах колеблется в пределах 2,12–2,21.

#### Некоторые минералогические приложения

а. *Гентгельвин, даналит, гакманит.* Рассмотрим группу изоструктурных минералов: гакманит, даналит, гентгельвин. Эти минералы почти идентичны с точки зрения рентгеноструктурных исследований. Однако их рентгеновские  $SK\beta$ -спектры четко различаются (рис. 5). Гентгельвин имеет очень узкую одиночную  $\beta_1$ -линию, что, несомненно, свидетельствует о высокой локальной симметрии окружения атомов серы в этом минерале.

В случае даналита  $\beta_1$ -линия близка по положению, но несколько расширена по сравнению с этой линией в гентгельвине. Очевидно, в даналите имеет место та же локальная симметрия окружения атомов серы, но искажения локальной симметрии сильнее, чем в случае гентгельвина.

$SK\beta$ -спектр гакманита резко отличается от спектров даналита и гентгельвина. В этом случае наблюдается двухвершинный спектр, характерный для объектов с низкой локальной симметрией окружения атомов серы.

На примере этой изоструктурной группы минералов продемонстрирована высокая чувствительность метода рентгеновской спектроскопии к локальной симметрии окружения атомов серы.

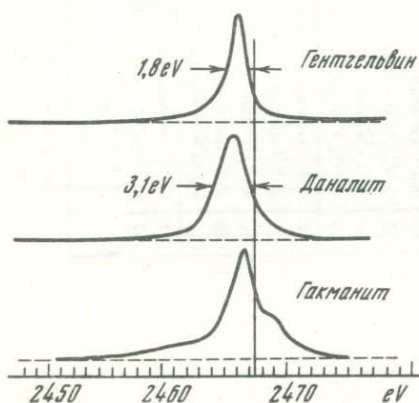
б. *Лазурит.* Как видно из табл. 3 (поз. 38),  $SK\alpha_{1,2}$ -спектр лазурита характеризуется значительным (16%) уширением, что свидетельствует о наличии неэквивалентных состояний атомов серы в кристаллической решетке этого минерала. Анализ этого спектра показал, что спектр представляет собой суперпозицию  $SK\alpha_{1,2}$ -спектра сульфата ( $\delta E = 1,19$  эВ) и  $SK\alpha_{1,2}$ -спектра элементарной серы ( $\delta E = 0$ ), взятых в соотношении 4:1 (рис. 6).

$SK\beta$ -спектр лазурита (рис. 7) имеет четко выраженный узкий максимум  $\beta_1$ , соответствующий иону  $SO_4^{2-}$ , а также линию  $\beta'$ , характерную для кислородных соединений серы. Вместе с тем структура усложнена побочными максимумами справа и слева от линии  $\beta_1$ .

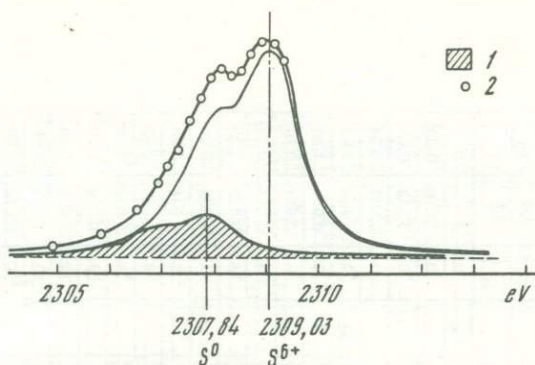
Учитывая изложенные результаты по исследованию  $SK\alpha_{1,2}$ -дублета, естественно предположить, что и  $SK\beta$ -спектр лазурита представляет собой суперпозицию спектров, соответствующих сульфатному и нейтральному состоянию атомов серы. На рис. 7 показано разложение  $SK\beta$ -спектра лазурита. Заштрихованная часть представляет  $SK\beta$ -спектр элементарной серы (взято 20% интенсивности спектра элементарной серы, показанного

сплошной кривой в верхней части рисунка). После его вычитания из контура  $SK\beta$ -спектра лазурита получен спектр (пунктир в нижней половине рисунка), состоящий из линий  $\beta_1$  и  $\beta'$ , характерный для сульфата. Таким образом, анализ  $SK\beta$ -спектра лазурита подтверждает результаты изучения  $SK\alpha_{1,2}$ -линий этого минерала.

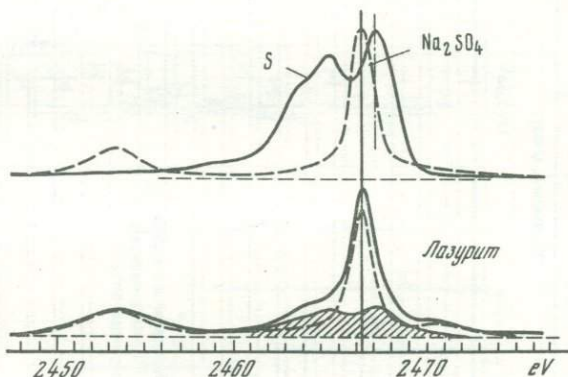
На основании приведенных рентгеноспектральных данных можно



Р и с. 5.  $K\beta$ -спектры серы в минералах



Р и с. 6.  $K\alpha_{1,2}$ -спектры серы в лазурите. Спектр элементарной серы заштрихован. Крестиками показаны результаты синтеза спектров элементарной серы и сульфата



Р и с. 7.  $K\beta$ -спектр лазурита. Объяснение отдельных кривых см. в тексте

утверждать, что в лазурите атомы серы присутствуют в форме ионов  $SO_4^{2-}$  (80%) и в форме нейтральных атомов (20%). Этот вывод в основном согласуется с минералогическими данными. Формула этого минерала предусматривает в кристаллической решетке лазурита присутствие ионов как  $SO_4^{2-}$ , так и  $S^{2-}$  [14].

в. *О возможности разработки практического метода диагностики серосодержащих минералов.* Среди спектров значительного числа исследованных минералов не обнаружено двух полностью идентичных. Если в очень редких случаях почти идентичными оказались  $SK\beta$ -спектры двух минералов, то наблюдается смещение  $SK\alpha_1$ -линии, позволяющее распознавать минерал по его рентгеновским спектрам. В некоторых случаях было исследовано несколько различных (по месторождению) образцов одного и того же минерала. При этом были получены идентичные рентгеноспектральные результаты.

Из сказанного вытекает возможность разработки практического метода диагностики серосодержащих минералов.

Таблица 4

№ п/п	Объект	Положение Si Kα <sub>1</sub>								Ушире- ние, %	ΔE, eV	α
		1740 eV				1740,5 eV						
1	Si		H							0	0	0
2	FeSi		H							0	0,016	0,03
3	Fe <sub>3</sub> Si				H					0	0,243	0,42
4	V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>			H						31	0,163	0,28
5	K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>								H	7	0,965	1,67
6	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>								H	9	0,981	1,69
7	(MgFe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> — оливин						H			5	0,511	0,89
8	Zr[SiO <sub>4</sub> ] — циркон						H			3	0,511	0,89
9	Циркон метам.						H			5	0,529	0,91
10	Be <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] — фенакит						H			4	0,522	0,90
11	Li[AlSiO <sub>4</sub> ] — эвкрипит						H			7	0,545	0,94
12	Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> — альмандин						H			4	0,540	0,93
13	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> — андрадит						H			7	0,568	0,98
14	Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]O — киванит						H			9	0,579	1,00
15	Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]O — андалузит						H			12	0,556	0,96
16	FeAl <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> — ставролит							H		10	0,613	1,06
17	AlSiO <sub>4</sub> (OH, F) <sub>2</sub> — топаз							H		10	0,613	1,06
18	Be <sub>4</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ](OH) <sub>2</sub> — берtrandит							H		7	0,545	0,94
19	CaFe Fe[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]O(OH) — ильваит							H		3	0,556	0,96
20	Na <sub>2</sub> Zr[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] — келдышит							H		11	0,545	0,94
21	K <sub>2</sub> Zr[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]							H		9	0,545	0,94
22	Эпидот — (группы SiO <sub>4</sub> и Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )							H		7	0,522	0,90
23	CaMg[SiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> — диопсид							H		12	0,545	0,94
24	NaAl[SiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> — жадеит							H		3	0,545	0,94
25	LiAl[SiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> — сподумен							H		7	0,579	0,94
26	CaFe[SiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> — геденбергит							H		7	0,545	1,00
27	3Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MnSiO <sub>3</sub> — браунит							H		9	0,545	0,94
28	CaMn <sub>4</sub> [SiO <sub>3</sub> ] <sub>5</sub> — родонит							H		7	0,556	0,96
29	Ca <sub>2</sub> Ng <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH, F) — тремолит							H		14	0,568	0,98
30	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] — берилл							H		13	0,590	1,02
31	Be[Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] — санборнит							H		3	0,522	0,90
32	Биотит							H		7	0,522	0,90
33	Флогопит							H		5	0,533	0,92
34	Клинохлор							H		6	0,545	0,94
35	Al <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ](OH) <sub>4</sub> — каолинит							H		5	0,522	0,90
36	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> — пирофиллит							H		7	0,533	0,92
37	(OH) <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> — тальк							H		5	0,583	1,01
38	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] — анортит							H		7	0,563	0,97
39	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] — альбит							H		4	0,579	1,00
40	K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] — ортоклаз							H		14	0,590	1,02
41	Na[AlSiO <sub>4</sub> ] — нефелин							H		5	0,533	0,92
42	Zn <sub>8</sub> [BeSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> ·S <sub>2</sub> — гентгельвин							H		7	0,493	0,85
43	Fe <sub>8</sub> [BeSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> ·S <sub>2</sub> — даналит (8 м)							H		3	0,533	0,92
44	Fe <sub>8</sub> [BeSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> ·S <sub>2</sub> — даналит (600 м)							H		7	0,545	0,94
45	Na <sub>2</sub> [AlSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> (Cl, S) <sub>2</sub> — гакманит							H		5	0,563	0,97
46	[Na, Ca] <sub>4-8</sub> [AlSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> [S·O <sub>4</sub> , Cl, S] — лазурит							H		10	0,568	0,98
47	SiO <sub>2</sub> — стишовит								H	11	0,858	1,48
48	Ферсманиит							H		9	0,556	0,96
49	Талмасит								H	8	0,795	1,37
50	Тугтулит							H		9	0,556	0,96
51	Si — пироклор							H		3	0,579	1,00
52	Стенструпин							H		13	0,556	0,96

## РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ В МИНЕРАЛАХ

Исследование эмиссионных  $K\alpha_{1,2}$ -спектров атомов алюминия и кремния, входящих в состав минералов [12], является продолжением и развитием исследований [9—11], которые показали, что для получения полноценной информации необходимо: а) достаточно точно фиксировать химический сдвиг  $K\alpha_{1,2}$ -дублета; б) следить за деформацией профиля  $K\alpha_{1,2}$ -дублета. По измеренным значениям химического сдвига может быть оценен эффективный заряд атомов алюминия и кремния. Экспериментально наблюдаемая деформация профиля  $K\alpha_{1,2}$ -дублета является следствием расщепления линий, связанного с искажением тетраэдрической или октаэдрической локальной симметрии окружения этих атомов.

Были исследованы 52 объекта. Экспериментальные условия получения рентгеновских спектров подробно изложены в работе [12]. Результаты исследования  $K\alpha_{1,2}$ -спектров кремния даны в табл. 4. Ширина скобок символизирует точность, с которой определена величина химического сдвига  $\delta E$ . В графе "уширение" приведены величины, характеризующие деформацию профиля  $K\alpha_{1,2}$ -дублета. В последней графе помещены величины эффективных зарядов атомов кремния, рассчитанные по величине химического сдвига  $\delta E$ .

В подавляющем большинстве минералов атом кремния находится в центре тетраэдра, в вершинах которого расположены атомы кислорода, так что кремнекислородный тетраэдр является основной структурной единицей силикатов. Это обстоятельство определяет незначительную вариацию химического сдвига для атомов кремния большинства минералов. Как видно из табл. 4, химические сдвиги  $\delta E$  укладываются в полосу шириной 0,12 эВ. Вариация химических сдвигов в основном связана с влиянием атомов второй координационной сферы. Способ ассоциации кремнекислородных тетраэдров, по-видимому, слабо влияет на величину химического сдвига. Это видно из табл. 4, в которой объекты расположены по группам, отличающимся числом обобщенных кислородных атомов. В каждой группе наблюдается разброс значений  $\delta E$  на ширину полосы 0,12 эВ.

В редких случаях атом кремния оказывается в октаэдрической координации, классический пример такого рода — искусственный минерал стишовит. В этом случае наблюдается резкое увеличение химического сдвига.

В табл. 4 помещены результаты исследования пяти минералов, структура которых считается невыясненной. Остановимся на таумасите  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . По поводу структуры этого минерала высказывались взаимоисключающие утверждения [15]. Рентгеновский спектр таумасита показал, что величина химического сдвига  $\delta E$  близка к таковой для стишовита, что однозначно указывает на октаэдрическую координацию атомов кремния в этом минерале.

Результаты исследования рентгеновских спектров алюминия представлены в табл. 5. Химический сдвиг большинства минералов укладывается в две полосы: 0,11—0,24 и 0,39—0,50 эВ. Первая из них соответствует тетраэдрическому кислородному окружению атома алюминия, вторая — октаэдрическому. Оба случая часто встречаются. В этом проявляется существенное отличие атомов алюминия, которые входят в состав минералов в весьма разнообразном окружении, от атомов кремния, в подавляющем большинстве случаев находящихся в тетраэдрическом окружении.

Таблица 5

№/№ по табл. 4	Объект	Положение Al K $\alpha$ ,				Уширение, %	$\delta E$ , eV	$\rho$
		1486,7 eV	1487,0 eV		координационное число 6			
		координационное число 4						
	Al — металл					0	0	0
11	Эвкрипит					8	0,22	0,43
12	Альмандин					8	0,45	0,89
14	Кианит					7	0,40	0,80
15	Андалузит					3	0,39	
16	Ставролит					7	0,45	0,89
17	Топаз					4	0,47	0,94
22	Эпидот					10	0,35	
24	Жадит					11	0,45	0,89
25	Сподумен					8	0,45	0,89
30	Берилл					10	0,50	0,99
32	Биотит					21	0,35	
33	Флогопит					9	0,18	0,36
34	Клинохлор					15	0,28	
35	Каолинит					6	0,47	0,94
36	Пирофиллит					13	0,11	0,22
38	Анортит					15	0,19	0,39
39	Альбит					14	0,21	0,41
40	Ортоклаз					10	0,19	0,39
41	Нефелин					11	0,18	0,36
45	Гакманит					17	0,16	0,31
46	Лазурит					9	0,18	0,35
50	Тугтупит					10	0,21	0,41
	Силлиманит					22	0,37	
	Галлуазит					9	0,46	0,92
	Гиббсит					4	0,45	0,90
	Диаспор					9	0,44	0,88

Химический сдвиг некоторых минералов располагается в промежуточной области 0,24–0,39 эВ. Обычно это свидетельствует о наличии в минерале неэквивалентных координационных положений атома алюминия. Последнее сказывается также на уширении AlK $\alpha_{1,2}$ -дублета. Значительное уширение дублета может быть также вызвано существенным разбросом величин межатомных расстояний Al–O, т.е. искажением тетраэдрической или октаэдрической симметрии окружения атомов алюминия.

В результате проведенного исследования для ряда минералов получены эффективные заряды как алюминия и кремния, так и железа. Это

Таблица 6

№ в табл. 4	Объект	Измеренный эффективный заряд			Предположение	Рассчитанный эффективный заряд кислорода
		Si	Al	Fe		
11	Эвкрипит	0,94	0,43	—	Li <sup>+</sup>	-0,59
12	Альмандин	0,93	0,89	1,85		-0,85
14	Кианит	1,00	0,80	—		-0,52
24	Жадеит	0,94	0,89	—	Na <sup>+</sup>	-0,63
25	Сподумен	0,94	0,89	—	Li <sup>+</sup>	-0,63
26	Геденбергит	1,00	—	1,70	Ca <sup>2+</sup>	-0,95
38	Анортит	0,97	0,39	—	Ca <sup>2+</sup>	-0,59
39	Альбит	1,00	0,41	—	Na <sup>+</sup>	-0,55
40	Ортоклаз	1,02	0,39	—	K <sup>+</sup>	-0,56
41	Нефелин	0,92	0,36	—	Na <sup>+</sup>	-0,57
47	СТИШОВИТ	1,48	—	—		-0,74

позволяет оценить эффективный заряд атомов кислорода, исходя из принципа электронейтральности минерала. Соответствующие данные помещены в табл. 6. Как видно из этой таблицы, эффективный заряд атомов кислорода для большинства объектов лежит в пределах от -0,5 до -0,63 (в среднем -0,56). При наличии в минерале катионов железа эффективный заряд атомов кислорода возрастает в среднем до -0,9.

#### АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКИ И ХИМИИ МИНЕРАЛОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для исследования химической связи в минералах методами рентгеновской спектроскопии одним из важнейших условий является возбуждение рентгеновского спектра исследуемого вещества без воздействий, вызывающих существенные изменения или превращения в объекте исследования. Лучшим в этом отношении методом возбуждения рентгеновского спектра является флуоресцентный метод. Другим условием является высокая разрешающая способность используемой аппаратуры, сохраняющей при этом достаточно высокую интенсивность спектров.

Этим основным условиям удовлетворяет высокодисперсионная рентгеноспектральная установка, созданная в лаборатории [13]. На этой установке выполнены исследования рентгеновских спектров железа, серы, алюминия и кремния, входящих в состав различных минералов.

Рентгеновские спектры поглощения Nb, Zr и эмиссионные Ti исследовались на рентгеновском тубус-спектрометре с аналогичной кинематической схемой, но с иными параметрами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александров В.Б., Курова Г.А., Угрюмов Д.Г. Совещание по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов (Тез. докл.) М., 1971.
2. Александров В.Б. Кристаллическая структура эшинита. — Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 1.
3. Александров В.Б. Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов. М.: Наука, 1967.

4. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. М.: Наука, 1966.
5. Баринский Р.Л., Куликова И.М., Липатова Н.П. Исследование симметрии и распределения эффективных зарядов в комплексных соединениях ниобия по рентгеновским спектрам. — Ж. структур. хим., 1972, вып. 13, № 6.
6. Баринский Р.Л., Куликова И.М., Барская И.Б., Толпыгина Г.М. Исследование возбужденных состояний комплексов ниобия и циркония по спектрам поглощения. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, № 3.
7. Беляева И.Д., Попов Н.М. Исследование метамиктного самарскита на высоковольтном микроскопе-электронографе. — В кн.: Физические свойства редкометалльных минералов и методы их исследования. М.: Наука, 1968.
8. Куликова И.М., Баринский Р.Л., Александров В.Б., Проценко Е.Г. Исследование рентгеновских спектров поглощения ниобия в некоторых метамиктных минералах. — Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 6.
9. Нарбутт К.И., Смирнова И.С.  $K\alpha_{1,2}$ - и  $K\beta_{1,2}'$ -спектры железа, входящего в состав минералов и некоторых химических соединений. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, № 36.
10. Нарбутт К.И. О некоторых закономерностях структуры  $K\beta_{1,2}'$ -спектров атомов железа, входящих в состав различных химических соединений. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, № 40.
11. Нарбутт К.И. Рентгеновские  $K\alpha_{1,2}$ - и  $K\beta$ -спектры атомов серы, входящих в состав минералов и некоторых химических соединений. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, № 38.
12. Нарбутт К.И. Исследование эмиссионных  $K\alpha_{1,2}$ -спектров атомов кремния и алюминия, входящих в состав минералов. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, № 40.
13. Нарбутт К.И. Высокодисперсионная рентгеноспектральная установка. — Аппаратура и методы рентгеновск. анализа, 1970, вып. 7.
14. Минералы: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1.
15. Минералы: Справочник. М.: Наука, 1972. Т. 3, вып. 1.
16. Barinsky R.L., Kulikova I.M. Metamict Transformations in Some Niobates and Zirconia According to X-ray Absorption Spectra. — Phys. Chem. Miner., 1977, vol. 1, N 4.

УДК 553.493.5:550.835.8

Е.И. Зайцев

## ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРИ ПОИСКАХ И ИЗУЧЕНИИ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Определение содержания редких элементов в пробах горных пород, руд и минералов является важной составной частью геохимических исследований. Изучение особенностей распределения Ta, Nb, Hf, Zr, Sc, U, Th, редкоземельных и ряда других элементов—индикаторов геохимических процессов позволяет решать разнообразные задачи, связанные с оценкой рудоносности, генезиса, формационной принадлежности пород, металлогенической специализации геологических провинций и т.д.

Анализ горных пород на редкие элементы является сложной задачей, поскольку содержание определяемых элементов часто составляет  $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-5}$  % и даже ниже, а породы являются многокомпонентными объектами, содержащими практически все элементы периодической системы. В связи с этим традиционные методы анализа далеко не всегда обеспечивают необходимую чувствительность, точность или производительность.

Достижения прикладной ядерной физики и техники открыли широкие перспективы для разработки и эффективного использования высокочувствительных физических методов изучения состава геологических проб, основанных на законах взаимодействия ядерных излучений с веществом. К достоинствам этих методов следует отнести высокую

точность, а в ряде случаев — экспрессность и возможность опробования пород в естественном залегании.

Среди широкого круга существующих ядерных методов наиболее универсальными являются нейтронно-активационный и рентгено-радиометрический. Поэтому развитие именно этих методов применительно к задачам ИМГРЭ явилось главным направлением исследований лаборатории ядерно-физических методов с момента ее организации (1968 г.).

## НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ МЕТОД

Необходимость комплексного изучения вещества при минералогическо-геохимических исследованиях потребовала разработки производительных методик многоэлементного высокочувствительного анализа, в том числе из малых навесок. Этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют инструментальные варианты нейтронно-активационного анализа (ИНАА).

К достоинствам ИНАА по сравнению с традиционными методами следует отнести независимость результатов измерений от химических свойств элемента (вида химического соединения, близости химических свойств определяемых элементов и т.п.), возможность определения большого числа элементов из одной навески; возможность исследования небольших навесок (до единиц миллиграммов), что чрезвычайно важно при изучении минеральных фракций; высокую надежность результатов анализа, поскольку исключена опасность частичной потери элемента в процессе анализа; высокую производительность. Ограничениями ИНАА являются низкая чувствительность определения ряда элементов (Zr, Nb, Sn, Te, Tl, Bi и др.), значительная продолжительность анализа, достигающая в некоторых случаях месяца и даже более; существенное ухудшение пороговой чувствительности при высоком содержании в пробе элементов с большим сечением активации, деления или поглощения нейтронов.

Теоретические и экспериментальные исследования особенностей ИНАА горных пород — при облучении проб тепловыми нейтронами в ядерном реакторе и последующем измерении спектра наведенного гамма-излучения с помощью современных полупроводниковых детекторов — позволили создать и внедрить в производство методику группового определения в пробе до 30 элементов с чувствительностью  $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5} \%$  и высокой точностью.

Основные положения методики таковы.

Исследуемые и эталонные пробы облучают тепловыми нейтронами в ядерном реакторе, в результате чего образуются радиоактивные изотопы определяемых элементов. После некоторой выдержки ("время остывания") гамма-излучение пробы измеряют с помощью гамма-спектрометра, включающего полупроводниковый детектор (ППД) и многоканальный анализатор импульсов. Содержание определяемого элемента вычисляют по интенсивности аналитического пика. Для градуировки используют результаты измерений аналитического пика от эталонной пробы с известным содержанием определяемого элемента, которая облучается вместе с исследуемой пробой.

При анализе горных пород и руд используется навеска 200—400 мг, что обеспечивает удовлетворительную представительность для большинства элементов (исключением является золото) при обычной подготовке

пробы (например, для химического анализа). При анализе мономинеральных фракций с целью уменьшения трудоемкости их отбора навеска может быть уменьшена до 10–100 мг; при этом потеря чувствительности компенсируется в определенной степени увеличением длительности облучения или интегрального потока нейтронов. Удобным в практике способом упаковки проб является герметизация проб в пакетах из полиэтиленовой пленки высокого давления. Такая пленка обычно достаточно чиста в отношении микропримесей и практически не активируется, что позволяет измерять наведенную гамма-активность пробы после облучения без переупаковки и тем самым значительно упростить технику проведения анализа. При длительности облучения более 6 ч пробы упаковывают в фольгу из чистого алюминия, который более термостоек.

Облучение проб мы осуществляли в реакторе типа ТВР (Московская контора "Изотоп") потоком  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтр/см<sup>2</sup>·с; одновременно облучают 40–50 проб, помещенных в алюминиевый контейнер. Одной из главных задач при выборе условий измерений является обеспечение необходимой селективности выделения активности определяемого изотопа среди активностей других продуктов активации. Хотя применение ППД с высоким энергетическим разрешением значительно уменьшает вероятность наложения гамма-линий разных изотопов, в ряде случаев такое наложение существует.

Большинство радиоизотопов испускает несколько гамма-линий с различной энергией. Поэтому, выбирая ту или иную линию в качестве аналитической, можно исключить или уменьшить влияние мешающего элемента. Повысить селективность удастся и путем выбора оптимальной длительности остывания пробы.

По результатам измерений аппаратурных спектров различных радиоизотопов 40 химических элементов была экспериментально оценена селективность выделения основных гамма-линий при различной длительности остывания. Это позволило выбрать условия проведения анализа, обеспечивающие получение надежных результатов. При активации образца сложного состава возникает большое количество радиоизотопов с самыми различными периодами полураспада ( $T$ ). Если лаборатория находится в нескольких десятках километров от реактора, измерения проб практически начинаются не ранее, чем через 4–5 ч после окончания облучения ( $t_{\text{ост}} = 4\text{--}5$  ч). При этом невозможно определение изотопов с  $T < 1$  ч. Остальные радиоизотопы можно условно разделить на короткоживущие ( $1 \text{ ч} < T < 1\text{--}2$  дня) и долгоживущие ( $T > 2\text{--}3$  дня).

Технически трудно осуществить с достаточной чувствительностью измерения гамма-активности и коротко-, и долгоживущих изотопов при однократном облучении пробы. Это объясняется разными требованиями к режиму активации и остывания пробы.

Поэтому для обеспечения необходимой активности долгоживущих изотопов, а следовательно, и высокой чувствительности их определения необходимо облучение проб большим интегральным потоком — порядка 4–6 ч в потоке  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтр/см<sup>2</sup>·с. При этом измерения могут проводиться не ранее, чем через 4–5 дней, т.е. после распада изотопа  $^{24}\text{Na}$  ( $T = 15$  ч), который образуется в большом количестве из природного натрия.

Поэтому если необходимо измерять и коротко-, и долгоживущие изотопы, целесообразно использовать две навески пробы: одну облучать

Таблица 1

## Чувствительность ИНАА по долгоживущим изотопам

Элемент	Энергия аналитической линии, кэВ	Время остывания, дни	Порог чувствительности $\cdot 10^{-4}$ , %	Элемент	Энергия аналитической линии, кэВ	Время остывания, дни	Порог чувствительности $\cdot 10^{-4}$ , %
La	329	5-8	0,8	Na	1369	5-8	10
Ce	145	30-40	3,0	Hf	482	30-40	0,8
Nd	531	12-15	50	Zr	766	30-40	80
Sm	103	5-8	0,6	Sr	514	30-40	80
Eu	122	30-40	0,1	Ba	496	12-15	100
Gd	103	30-40	15	Cr	320	12-15	20
Tb	299	30-40	0,8	Co	1333	30-40	0,7
Tm	84	30-40	1,0	Fe	192	30-40	500
Yb	396	5-8	0,8		1099		300
Lu	208	12-15	0,5	As	559	5-8	1,0
Th	312	12-15	1	Sc	265	30-40	10
Sc	889	30-40	0,2	Sb	564	5-8	0,8
	1120		0,2		1691	30-40	1,0
U	278	5-8	5,0	Mo	141	5-8	30
	1596	30-40	7,0	W	686	5-8	5,0
Ta	222	30-40	1,0	Zn	1115	30-40	70
	1221		0,6	Ag	658	30-40	30
Cs	605	30-40	0,5	Cd	336	5-8	50
	796		0,7	Au	412	5-8	0,06
Rb	1077	12-15	8,0				

5-10 мин для измерений короткоживущих изотопов, а другую 4-6 ч или более — для измерений долгоживущих изотопов.

При групповом анализе по долгоживущим изотопам целесообразно разделить все определяемые элементы на группы с близкими периодами полураспада с тем, чтобы свести число повторных измерений пробы к минимуму. В большинстве случаев достаточно трех измерений, включающих определение следующих элементов:

а)  $t_{\text{ост}} = 5-8$  дней — La, Sm, Yb, U, Na, As, Sb, Mo, W, Cd, Au;

б)  $t_{\text{ост}} = 12-15$  дней — Ce, Nd, Lu, Th, Rb, Ba, Cr, Yb;

в)  $t_{\text{ост}} = 30-40$  дней — Eu, Gd, Tb, Tm, Sc, U, Ta, Cs, Hf, Zr, Co, Fe, Sb, Zn, Ag, Se.

Только три элемента — Gd, Hf, Zr — требуют длительности остывания не менее 30 дней. Поэтому если нет необходимости определять их, можно объединить группы "б" и "в" в одну с  $t_{\text{ост}} = 15-20$  дней, что почти не отражается на чувствительности анализа и дает значительный выигрыш в производительности.

В табл. 1 приведены экспериментально полученные величины порога определения различных элементов при анализе по долгоживущим изотопам проб горных пород в навесках 400 мг при длительности облучения 6 ч в потоке  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтр/см<sup>2</sup> · с и длительности измерений 15 мин.

Короткое облучение (5-10 мин в потоке  $1,2 \cdot 10^{13}$  нейтр/см<sup>2</sup> · с) позволяет дополнительно определять ряд элементов с небольшим периодом полураспада — Pr, Dy, Ho, Er, K, Mn, Cu, Ga, In и некоторые другие.

Таблица 2

## Чувствительность ИНАА по короткоживущим изотопам

Элемент	Энергия аналитической линии, кэВ	Порог чувствительности · 10 <sup>-4</sup> %		Элемент	Энергия аналитической линии, кэВ	Порог чувствительности · 10 <sup>-4</sup> %	
		t <sub>ост</sub> = 6 ч	t <sub>ост</sub> * = 24 ч			t <sub>ост</sub> = 6 ч	t <sub>ост</sub> * = 24 ч
La	329	80	22	Er	296	150	150
	1596	45	12		308	50	75
Ce	293	800	200	Lu	88,4	25	200
Pr	1576	600	245		208	65	14
Sm	103	8,0	2,0	Na	1369	70	40
Eu	122	0,35	0,22	K	1524	3000	1750
Gd	364	500	200	Sr	389	600	—
Dy	94,7	1,0	70	Mn	847	3,0	100
	362	11	400	Cu	511	40	16
Ho	80,6	21	5	Ga	630	60	27
				In	417	58	—
				W	686	100	35

\* Для t<sub>изм</sub> = 20 мин.

Чувствительность анализа по короткоживущим изотопам существенно зависит от содержания в пробе Na, Mn, которые создают обычно основную долю гамма-активности в первые часы после облучения.

В табл. 2 приведены значения порога определения, полученные при следующих условиях: навеска пробы 200 мг, содержание Na и Mn соответственно 1 и 0,1%; t<sub>обл</sub> = 5 мин; t<sub>изм</sub> = 5 мин; расстояние проба — детектор составляет 2 см.

Групповой анализ по короткоживущим изотопам целесообразно проводить путем двух последовательных измерений. Значительное число радиоизотопов — продуктов (nγ) — реакции испускает интенсивное рентгеновское излучение, обусловленное процессами захвата ядром орбитального электрона или внутренней конверсией ядерного гамма-излучения. Некоторые изотопы, кроме того, имеют интенсивные линии в рентгеновской области энергий. В связи с этим спектрометрические измерения фотонного излучения в диапазоне энергий 10–120 кэВ с помощью X-спектрометров на основе ППД рентгеновского излучения позволяют существенно расширить возможности ИНАА в отношении чувствительности, селективности и круга определяемых элементов; в первую очередь это относится к Ge, Gd, Ho, Er, Tm, Nd, Ta, W, Re, U.

Порог определения некоторых элементов в пробах горных пород при измерении с ППД рентгеновского излучения приведен в табл. 3. Для Ho, Dy, Er, W длительность облучения составляла 5 мин, для остальных элементов — 6 ч в потоке 1,2 · 10<sup>13</sup> нейтр/см<sup>2</sup> · с.

Одним из перспективных направлений дальнейшего повышения чувствительности нейтронно-активационного анализа (что актуально, например, для пород основного и ультраосновного состава) является сочетание радиохимического разделения пробы на группы элементов с близкими химическими свойствами (групповой метод) с гамма-спектрометрическим отдельным определением элементов группы. Например, для высокочувствительного определения 13 индивидуальных редко-

Таблица 3

Чувствительность анализа по рентгеновскому и мягкому гамма-излучению

Элемент	Радиоизотоп	Энергия аналитической линии, кэВ	Длительность остывания, дни	Порог чувствительности, %
Церий	$^{141,143}\text{Ce}$	PrK $\alpha$ (36,0 + 35,6)	5-7	$1 \cdot 10^{-3}$
Неодим	$^{147}\text{Nd}$	PmK $\alpha$ (38,7 + 38,2)	$\geq 20$	$1 \cdot 10^{-3}$
		91,1		$2 \cdot 10^{-3}$
Самарий	$^{153}\text{Sm}$	103	5-7	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Гадолиний	$^{161}\text{Tb}$	25,6	5-7	$7 \cdot 10^{-4}$
	$^{153}\text{Gd}$	103,2	$\geq 20$	$3 \cdot 10^{-3}$
Европий	$^{152}\text{Eu}$	SmK $\alpha$ (40,1 + 39,5)	$\geq 20$	$4 \cdot 10^{-6}$
		121,8		$5 \cdot 10^{-6}$
Тербий	$^{160}\text{Tb}$	86,8	$\geq 20$	$2 \cdot 10^{-4}$
Гольмий	$^{166}\text{Ho}$	80,5	1	$5 \cdot 10^{-5}$
Диспрозий	$^{165}\text{Dy}$	94,7	1	$5 \cdot 10^{-5}$
Эрбий	$^{171}\text{Er}$	116,6	1	$5 \cdot 10^{-5}$
Тулий	$^{170}\text{Tm}$	84,3	$\geq 20$	$1 \cdot 10^{-4}$
Иттербий	$^{169}\text{Yb}$ ; $^{175}\text{Yb}$	(63,1 + 63,0)	$\geq 20$	$7 \cdot 10^{-5}$
Лютеций	$^{177}\text{Lu}$	HfK $\alpha$ (55,8 + 54,6)	$\geq 5-7$	$1 \cdot 10^{-4}$
		113,0		$2 \cdot 10^{-4}$
Гафний	$^{181}\text{Hf}$	TaK $\alpha$ (57,5 + 56,3)	$\geq 20$	$2 \cdot 10^{-4}$
Тантал	$^{182}\text{Ta}$	67,8 + 67,2	$\geq 20$	$6 \cdot 10^{-5}$
Вольфрам	$^{187}\text{W}$	72,0 + 71,2	1	$7 \cdot 10^{-5}$
Торий	$^{233}\text{Pa}$	UK $\alpha_1$ (94,7)	$\geq 20$	$3 \cdot 10^{-4}$
		UK $\alpha_2$ (98,5)		$2 \cdot 10^{-4}$
Уран	$^{239}\text{Np}$	106	5-7	$1 \cdot 10^{-4}$

земельных элементов (РЗЭ) оказалось вполне достаточным первого этапа радиохимического разделения — выделение суммы РЗЭ. Основанная на этом методика, которая была разработана в лаборатории, позволяет определять содержание практически всех РЗЭ (например, в базальтах) с точностью ( $\sigma$ ) 5-10% — для La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, Lu и 10-20% — для Tb, Ho, Tm. Для обработки результатов гамма-спектрометрических измерений и вычислений содержания определяемых элементов в пробе в лаборатории совместно с вычислительным центром ИМГРЭ разработана и применяется программа "NAKAN-1". Программа написана на языке ФОРТРАН для ЭВМ типа ЕС-1020. Ввод результатов измерений осуществляется с помощью перфоленты. Обработка включает в себя идентификацию радиоизотопов по значениям энергии гамма-линий, определение интенсивности аналитических линий пробы и эталона, подсчет содержания определяемых элементов, а также статистических погрешностей определения содержания.

Результаты обработки выдаются ЭВМ в виде таблицы, включающей название пробы, определяемые элементы, результаты анализа, погрешности.

## РЕНТГЕНО-РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Развитие методик рентгено-радиометрического анализа (РРА) осуществляется в лаборатории в двух направлениях: а) для целей группового анализа проб в условиях стационарной лаборатории с использованием современных полупроводниковых детекторов — имеются в виду элементы, "неудобные" для определения ИНАА; б) для целей оперативного анализа геохимических образцов и опробования пород в полевых условиях при поисковых работах.

Применение современных радиоизотопных источников фотонного излучения в сочетании с полупроводниковыми детекторами рентгеновского излучения позволяет проводить определение значительного количества элементов с чувствительностью до  $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-4} \%$ .

Комплексирование ИНАА и РРА целесообразно по следующим причинам.

1. Имеется ряд редких элементов — важных геохимических индикаторов, чувствительность определений которых с помощью ИНАА недостаточна. К таким элементам следует отнести Sr, Y, Zn, Nb, Ba и некоторые другие. Вместе с тем чувствительность РРА достаточна для определений кларковых содержаний указанных элементов в большинстве типов горных пород.

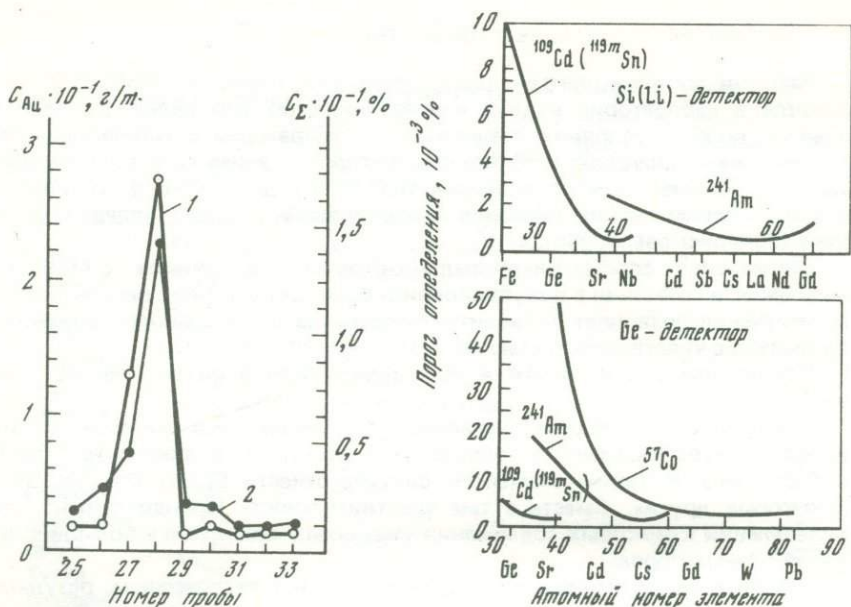
2. Рентгено-радиометрический метод является экспрессным, результаты анализа могут быть получены в течение нескольких минут. Это дает возможность, во-первых, проводить в ряде случаев предварительную разбраковку проб, например с целью выявления проб с низким содержанием анализируемых элементов — для активационного анализа и с повышенным содержанием — для РРА; во-вторых, контролировать уровень содержания элементов, сильно поглощающих нейтроны, в первую очередь Gd, с целью правильного выбора величины навески пробы для ИНАА; и, в-третьих, выявлять "аномальные" пробы, представляющие интерес для дальнейшего исследования.

3. Для реализации РРА может быть использована та же спектрометрическая аппаратура, что и при ИНАА.

Для возбуждения характеристического излучения элементов мы применяем радиоизотопные источники  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ; измерение вторичного излучения осуществляется с помощью полупроводниковых Si(Li)- или Ge(Li)-детекторов с энергетическим разрешением порядка 250—300 эВ по K-линии железа.

Для высокой чувствительности и производительности анализа пробы горных пород и породообразующих минералов измеряют в насыщенном слое с учетом влияния состава пробы по интенсивности рассеянного излучения. Анализ руд и рудных минералов с целью уменьшения влияния матрицы пробы проводится в тонком слое. На рис. 2 приведены результаты экспериментальной оценки чувствительности анализа в насыщенном слое. Были использованы различные радиоизотопные источники, и измерения проводили по K-линиям характеристического излучения. Как следует из рис. 2, для элементов с энергией K-излучения ниже 30—35 кэВ, т.е. от La—Ce в сторону более легких элементов, большая чувствительность достигается с Si(Li)-детектором. Для тяжелых элементов (Ta, W и др.) необходимо использование Ge-детекторов.

Обычно мы применяем  $^{55}\text{Fe}$  — для анализа на Ca, Ti, V;  $^{109}\text{Cd}$  — при определении соседних элементов группы Rb—Nb;  $^{241}\text{Am}$  — для группы элементов от Ag до Nd и  $^{57}\text{Co}$  — для редкоземельных элементов и группы



Р и с. 1. Сопоставление результатов РР-опробования на сумму Zn, Pb, As (2) и нейтронно-активационного анализа проб на золото (1)

Р и с. 2. Чувствительность анализа проб в насыщенном слое при длительности измерения 20 мин и интегральной загрузке спектрометра 1,5 кГц

Hf—Bi. В некоторых случаях с одним источником определяется более широкая группа элементов.

В качестве примера на рис. 3 приведена спектрограмма одной из проб, полученная с источником  $^{241}\text{Am}$ . Практическое использование метода для изучения поведения редких элементов при геохимических исследованиях различных типов горных пород, редкометалльных руд и минералов показало высокую точность и эффективность этого метода, а также возможность его применения в условиях полевой лаборатории.

В табл. 4 приведены результаты экспериментальной оценки точности определений ряда элементов в пробах нефелинового сиенита. Среднеквадратичная погрешность для каждого элемента рассчитана по данным измерений 20 различных проб в двух параллельных навесках. Внешний контроль химическим и рентгеноспектральным методами показал отсутствие значимых систематических погрешностей. Производительность группового анализа на 5—7 элементов достигает 200—250 элементопределений в смену на одну установку. Весьма эффективно применение описанной модификации рентгено-радиометрического метода при технологических исследованиях, поскольку для проведения анализа и получения результатов требуется всего несколько минут и точность не уступает точности рядовых химических анализов.

Одним из путей повышения эффективности геохимических поисков является использование оперативных методов выявления геохимических аномалий непосредственно в процессе полевых работ. Проводимые

Таблица 4

Точность группового анализа проб нефелинового сиенита рентгено-радиометрическим методом

Определяемый элемент	Sr	Zr	Nb	La	Ce	Ta
Диапазон содержания, %	0,007—0,1	0,01—	0,01—	0,003—	0,005—	$5 \cdot 10^{-3}$
Относительная среднеквадратичная погрешность, %	8,3	9,1	8,0	10,1	7,9	15,5

Таблица 5

Воспроизводимость результатов измерений

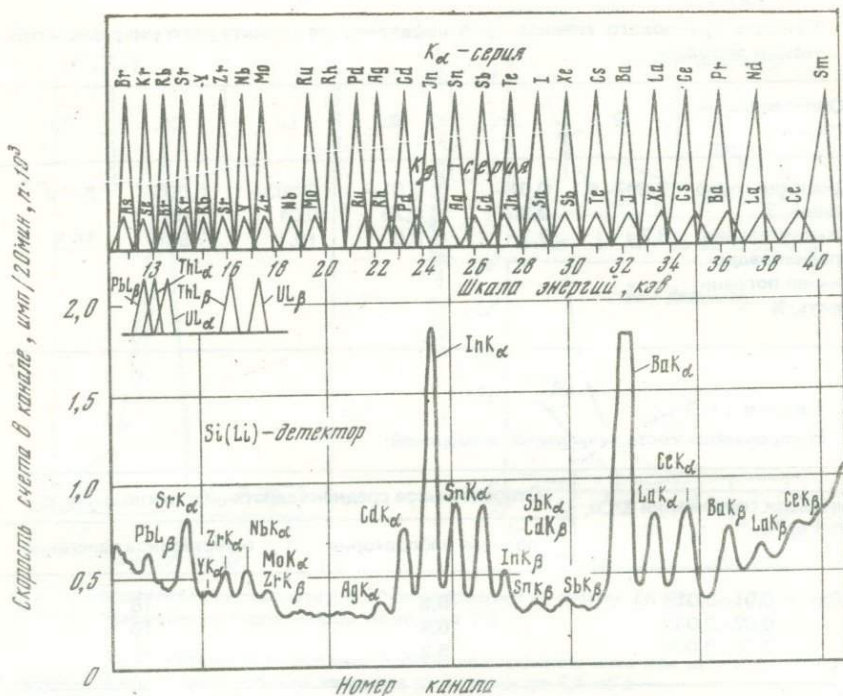
Диапазон содержания $\Sigma$ Cu, Zn, Pb, As, %	Относительное среднеквадратичное отклонение, %	
	полевая лаборатория	естественное залегание
0,01—0,019	8,5	18
0,02—0,049	6,4	10
0,05—0,099	5,2	8

в ИМГРЭ и ряде других организаций исследования показали перспективность применения рентгено-радиометрической аппаратуры.

Положительные результаты были получены нами при использовании рентгено-радиометрического метода для оперативного выявления геохимических аномалий по суммарному содержанию в породах меди, цинка, свинца и мышьяка — характерных элементов-индикаторов полиметаллического, золото-сульфидного и других типов оруденения, формирующих широкие ореолы. В качестве источника возбуждающего излучения применяли радиоизотоп  $^{109}\text{Cd}$ . Интенсивность вторичного излучения измеряли с помощью пропорционального счетчика типа СРМ-16 в энергетическом интервале от 8 до 11 кэВ. В этот интервал попадает К-излучение Cu, Zn, As и L-излучение Pb.

Для учета и исключения влияния вариаций макросостава пород измеряют также интенсивность К-излучения Ca и Fe и рассеянного на пробе возбуждающего излучения. В некоторых случаях для выравнивания чувствительности к каждому из определяемых элементов применяли фильтр из цинка.

Разработаны и испытаны два варианта методики — для экспресс-анализа отобранных проб без их истирания в условиях полевой лаборатории с чувствительностью  $(2-3) \cdot 10^{-3}\%$  по сумме Zn, Pb, As и для опробования коренных пород и рыхлых образований в их естественном залегании, а также керна без дробления с чувствительностью  $(5-6) \cdot 10^{-3}\%$ . Выбранные условия измерений позволяют исключить или существенно уменьшить влияние неровностей опробуемой поверхности, переменной влажности и ряда других дестабилизирующих факторов.



Р и с. 3. Спектрограмма эталонной пробы на основе известняка, содержащей (в %): Pb — 0,03; Sr — 0,03; Y — 0,03; Zr — 0,01; Nb — 0,01; Cd — 0,01; Sn — 0,01; Sb — 0,01; Ba — 0,03; La — 0,01; Ce — 0,01. Пики AgK и ZnK — от конструкционных материалов детектора. Источник  $^{241}\text{Am}$  активностью 90 мКи

Апробация методик в различных природных условиях подтвердила возможность уверенного выявления первичных и вторичных ореолов при суммарном содержании Cu, Zn, Pb, As от  $1 \cdot 10^{-2}\%$  и выше. Производительность измерений составляет 2–3 мин на пробу или точку опробования.

В табл. 5 приведены некоторые результаты оценки воспроизводимости анализа по параллельным измерениям 30–70 проб или точек опробования для каждого диапазона содержаний, а на рис. 1 — результаты РР-опробования по одному из профилей в сопоставлении с данными анализа на золото отобранных по профилю проб. Показана также возможность и эффективность полевого РР-опробования и анализа на Sr; Ba;  $\Sigma \text{La} + \text{Ce}$ ; Rb; Y и некоторые другие элементы с чувствительностью 0,002–0,01%.

#### ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДОВ

Для широкого внедрения новых видов анализа в практику минералого-геохимических исследований ИМГРЭ и других производственных организаций в 1971 г. была создана и развивается производственная ядерно-физическая лаборатория в Бронницкой геолого-геохимической экспедиции ИМГРЭ (БГГЭ). Динамика развития аналитических работ в этой лаборатории показана в табл. 6.

Таблица 6

## Развитие аналитических работ в ядерно-физической лаборатории БГГЭ

Год	Объем аналитических работ		Число определяемых элементов
	тыс. руб.	элементоопределений, тыс.	
1971	8,6	2,3	3
1972	22,1	7,3	10
1973	37,1	12,3	17
1974	59,0	19,6	20
1975	81,0	26,9	21
1976	92,0	30,6	21
1977	120,0	42,1	23

Внедрение разработанных методик и современной аппаратуры в производственную практику (в последние годы проведено свыше 100 тыс. высокоточных определений) способствовало успешному решению ряда геологических задач, в том числе изучению распределения редких элементов в породах и рудах ряда крупных месторождений.

Одним из примеров является организация массового анализа апатитовых руд на редкие элементы в связи с их оценкой как комплексного минерального сырья, включая подсчет запасов редких металлов ряда крупных месторождений.

С целью массового анализа была разработана высокопроизводительная методика определения стронция, редкоземельных и ряда других элементов. Выбранные условия проведения анализа показаны в табл. 7. Всесторонняя проверка метрологических параметров методики подтвердила, что точность определений удовлетворяет требованиям, предъявляемым при подсчете запасов минерального сырья.

Сопоставление данных ИНАА с результатами рентгеноспектрального анализа (табл. 8) показало отсутствие значимых расхождений (оценка производилась по  $t$ -критерию Стьюдента). Подтверждением правильности анализа могут служить также данные табл. 9, где приведены результаты определения некоторых редкоземельных элементов нейтронно-активационным методом (среднеарифметическое по 362 пробам) и химическим — хроматографическим методом (среднеарифметическое по 10 обобщенным пробам, составленным из тех же 362 проб).

Эта методика была представлена в Научный совет по аналитическим методам Мингео СССР и утверждена для использования при подсчете запасов.

В относительно короткий срок в ядерно-физической лаборатории БГГЭ был проведен многоэлементный анализ более 5000 проб с целью подсчета запасов редкоземельных элементов и стронция двух крупных апатитовых месторождений. Запасы приняты и утверждены ГКЗ. Условный экономический эффект от внедрения метода составил 30 млн. руб.

На ближайшие годы лаборатория ставит перед собой следующие основные задачи.

Т а б л и ц а 7

Условия анализа апатитсодержащих пород и руд

Элемент	Радиоизотоп	Аналитическая линия, кэВ	Режим облучения*	Время остывания $t_{ост}$ , дни	Тип детектора**
La	$^{140}\text{La}$	329 или 1596	1	7–10	К
Ce	$^{141}\text{Ce}$	145	1	25–30	К
Pr	$^{142}\text{Pr}$	1576	2	1–2	К
Nd	$^{147}\text{Nd}$	531	1	7–10	К
Sm	$^{153}\text{Sm}$	103	1 или 2	7–10 или 1–2	К или П
Eu	$^{152}\text{Eu}$	122 или 1408	1	25–30	К или П
Gd	$^{153}\text{Gd}$	103	1	25–30	П
Tb	$^{160}\text{Tb}$	879 или 86,8	1	25–30	К или П
Dy	$^{165}\text{Dy}$	94,7	2	5–10 ч	П
Ho	$^{166}\text{Ho}$	80,6	2	5–10 ч	П
Er	$^{171}\text{Er}$	116,6	2	5–10 ч	П
Tm	$^{170}\text{Tm}$	84,3	1	25–30	П
Yb	$^{160}\text{Yb}$ ; $^{175}\text{Yb}$	63,1 или 396	1	25–30 или 7–10	П или К
Lu	$^{177}\text{Lu}$	208	1	7–10	К
Na	$^{24}\text{Na}$	1369	2	1–2	К
K	$^{42}\text{K}$	1524	2	1–1	К
Sc	$^{46}\text{Sc}$	889	1	25–30	К
Mn	$^{56}\text{Mn}$	847 или 1811	2	5–10 ч	К
Fe	$^{59}\text{Fe}$	1292	1	25–30	К
Co	$^{60}\text{Co}$	1332	1	25–30	К
Rb	$^{86}\text{Rb}$	1077	1	7–10	К
Sr	$^{85}\text{Sr}$	514 или 389	1 или 2	25–30 или 5–10 ч	К
Cs	$^{137}\text{Cs}$	605 или 796	1	25–30	К
Ba	$^{131}\text{Ba}$	496	1	7–10	К
Hf	$^{181}\text{Hf}$	482	1	25–30	К
Ta	$^{182}\text{Ta}$	1221 + 1231 или 67,8	1	25–30	К или П
Pa	$^{233}\text{Pa}$	312 или 98,4	1	25–30	К или П

\* 1 –  $\Phi = 1,2 \cdot 10^{13}$  нейтр/см<sup>2</sup> · с;  $t_{обл} = 6$  ч; 2 –  $\Phi = 1,2 \cdot 10^{13}$  нейтр/см<sup>2</sup> · с;  $t_{обл} = 5–10$  мин.

\*\* К – коаксиальный Ge(Li)-детектор с чувствительным объемом 50 см<sup>3</sup>; П – детектор рентгеновского излучения на основе германия.

1. Дальнейшее расширение возможностей многоэлементного анализа проб комплексом нейтронно-активационного и рентгено-радиометрического методов. При этом значительное внимание будет уделено изучению возможностей анализа мономинеральных фракций в навеске 10–100 мг.

2. Разработка методики контрольного количественного анализа геохимических проб на 50–60 элементов с целью выявления и установления аномальных содержаний контролируемых элементов.

Таблица 8

## Результаты сравнительного контроля

Элемент	Уровень содержания · 10 <sup>-4</sup> , %	Число сопоставлений	Среднее относительное расхождение, %	Элемент	Уровень содержания · 10 <sup>-4</sup> , %	Число сопоставлений	Среднее относительное расхождение, %
La	200—999	72	+8,9	Dy	2—9,9	32	-0,9
	1000—4900	45	-3,5		10—99	28	-1,8
Ce	200—999	71	-1,3	Ho	2—9,9	31	+6,3
	1000—4900	46	+2,5		10—99	29	-0,8
Pr	100—990	28	+3,1	Er	20—99	45	+7,2
Nd	200—999	41	-2,1	Tm	2—9,9	30	-6,9
	1000—4900	58	+1,3	10—49	30	-2,5	
Sm	10—49	68	+0,4	Yb	2—9,9	42	-5,9
	50—190	51	+5,0	10—49	28	+4,1	
Eu	2—9,9	71	-2,8	Lu	0,5—1,9	58	+9,4
	10—49	46	+6,1	Sr	0,1—0,49%	41	+3,5
Gd	20—99	32	-6,8	0,5—1,99%	63	+2,1	
	100—4900	28	+5,5	Ta	2—9,9	25	-1,5
Tb	2—9,9	44	+4,2	10—99	31	+0,1	
	10—49	52	+5,8				

Таблица 9

## Оценка правильности анализа

Метод	Число проб	Среднее содержание · 10 <sup>-4</sup> , %								ΣTR, %
		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
Нейтронно-активационный	362	846	1360	440	66	21	8,4	10,5	2,7	0,30
Химический (хроматография)	10 обобщенных технологических	852	1390	440	54	18	9,0	12	2,7	0,30

3. Расширение круга определяемых элементов-индикаторов, повышение чувствительности и селективности анализа проб и опробования пород применительно к задачам геохимических поисков.

4. Разработка приемов экспресс-анализа продуктов технологических испытаний применительно к задачам БГТЭ ИМГРЭ.

Л.Г. Логинова, Р.М. Арапова, Р.И. Слободчикова  
**МЕТОДЫ ОПТИМИЗАЦИИ УСЛОВИЙ ГРУППОВОГО  
КОЛИЧЕСТВЕННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ**

Лаборатория спектрального анализа ИМГРЭ в течение многих лет занимается разработкой и усовершенствованием методов количественного спектрального анализа минерального сырья [6, 8–14]. Отличительная черта проводимых разработок — специфический набор редких элементов и анализируемое сырье. Разрабатываются также и методы количественного спектрального анализа монофракций породообразующих и акцессорных минералов, потенциальных носителей и концентраторов редких элементов. Создание и широкое применение методов многоэлементного анализа, выполняемых из малых навесок вещества, необходимы для развития одного из новых направлений современной геохимии — геохимии минералов.

Геохимия минералов предполагает детальное изучение распределения элементов-примесей в монофракциях минералов из различных пород. По данным спектрального анализа устанавливают и уточняют средние содержания редких и рассеянных элементов в минералах, а минералы используют для корреляции различных комплексов пород и решения вопросов парагенезиса [3, 15, 16].

В целях повышения точности методов и понижения предела количественного спектрального определения элементов-примесей в породах, рудах и минералах применяются способы оптимизации условий спектрального анализа. Широко используются методы направленного изменения химического состава проб — высокотемпературные химические реакции, проводимые в кратере электрода в момент испарения пробы, в результате которых изменяется скорость поступления элементов и создаются более благоприятные условия для определения геохимически связанных комплексов редких элементов.

В табл. 1 дан перечень минералов, для которых были экспериментально изучены реакции галогенирования примесей. При определении окислов индивидуальных РЗЭ, иттрия, тория, скандия, а также труднокипящих окислов ниобия, тантала, циркония, гафния, бериллия в минералах группы циркония и в вольфрамитах использовалась реакция фторирования проб активным реагентом — фторопластом-4; при определении этих же элементов в магнетитах применяли  $BaSiF_6$ . Реакцию проводили в аноде угольной дуги; в электродах открытого типа. В основу метода определения легколетучих халькофильных элементов в минералах и породах силикатного состава положена реакция иодирования проб иодистым метиленом —  $CH_2I_2$ . Реакцию проводили в малом камерном электроде, служащем катодом дуги постоянного тока.

Все реакции велись в присутствии буферных смесей. Состав буферов соотношение буферов и проб, геометрия электродов, температура дуги, обеспечивающие максимальную интенсивность линий определяемых элементов, имели оптимальные параметры, подобранные в результате исследований.

Основные трудности при разработке групповых методов количественного спектрального анализа пород, руд и минералов при испарении из ка-

Таблица 1

Краткая характеристика методов количественного спектрального анализа монофракций минералов на характерные для них элементы-примеси, основанных на химических реакциях в электродах

Минерал	Определяемые элементы, пределы обнаружения ( $x \cdot 10^{-3}$ ) в расчете на окислы, %	Навеска минерала в пробе, мг	Коэффициент вариации $v$ , %	Источник возбуждения	Прибор	Активный реагент
Минералы циркония (циркон, эвдиалит, цирколит и др.)	Yb, Be - 0,5; Sc, Tm, Lu - (1,5-3,0); Gd, La, Y, Ho, Er, Dy, Eu - (6-8); Tb, Th, Sm, Pr - (10-15); Nd, Ce, Nb - (25-50); Hf - 80; Ta - 100 и отношение $ZrO_2/HfO_2$	7,5	15-20	Анод дуги постоянного тока 18 А	ДФС-13 с решеткой 600 шт/мм	Фторопласт-4
Вольфрамит	Yb, Sc - 0,3; Tm, Ho - (0,6-0,8); Y, Eu - 1,5; Er, Lu - 2,5; La, Gd, Dy - 6; Tb, Th, Sm - 25; Ce, Pr, Nd - 50	5,0	15-20	То же	То же	То же
Магнетит	Yb, Sc - 0,8; Ho, Tm, Y, Eu - 1,5; La, Gd, Er, Lu - 6; Nd, Dy, Pr, Th - 15; Sm, Ce - 25; Tb - 100	7,5	15-20	"	"	BaSiF <sub>6</sub>
Вольфрамит	Be - 1; Ta, Zr, Hf - 10; Nb - 30	5	15-20	"	"	Фторопласт-4
Кварц, мусковит, микроклин, альбит, полевой шпат, флогопит, биотит	(Cu) Ag - 0,01; Be, Bi - 0,05; Ge - 0,08; Tl, In, Sn - 0,1; Ga, Pb - 0,2; Sb, Cd - 0,4; Cu - 3; Zn - 4; As - 6 (на металл)	24	15-25	Катод дуги постоянного тока 16 А, малый камерный электрод	ДФС-8 с решеткой 600 шт/мм	Иодистый метилен (диметил-иод) CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>

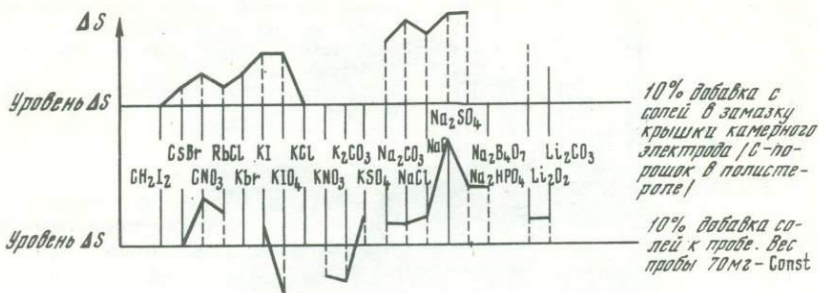
нала электрода связаны с проявлением индивидуальных химических и физических свойств элементов и их соединений. Наиболее ярко их свойства проявляются в процессах парообразования и поступления веществ из конденсированной фазы многокомпонентных смесей, а также в процессах, протекающих в плазме угольной дуги, в зоне атомизации при возбуждении спектров элементов [17, 18, 22]. Как известно, интенсивность линий связана с большим числом параметров, характеризующих состояние плазмы, и прежде всего с ее составом, которым определяется температура облака дуги. Состав же плазмы формируется в результате поступления вещества из канала электрода, из расплава пробы. Плазма заполняется парообразными продуктами, которые образуются в результате химических реакций и состоят из соединений как определяемых элементов, так и элементов основы пробы, буферных смесей и активных реагентов.

Последовательность и скорость поступления отдельных элементов из канала электрода в плазму дуги определяются летучестью их соединений [18]. Направленные химические реакции в кратере электрода позволяют усилить термический эффект фракционированного испарения, характерный для угольной электрической дуги. Это особенно важно для систем, в которых соединения определяемых примесей и матрицы (основы) имеют близкие температуры кипения (летучесть). Исследования процессов испарения проб разного минерального состава и условий возбуждения их спектров показали, что грубые нарушения воспроизводимости результатов анализа связаны прежде всего с процессами, происходящими в конденсированной фазе пробы, в кратере электрода, т.е. с необеспеченностью условий полного поступления соединений определяемых элементов в облако дуги, в расчетный интервал экспозиции пробы. Последние наиболее характерны для расплавов многокомпонентных систем, какими являются породы, руды и минералы.

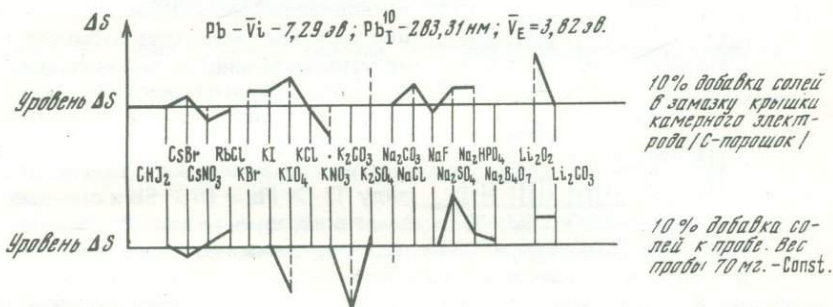
Применение малого камерного электрода с крышкой, изготовленной из порошка С, позволило отделить процессы парообразования пробы (условия поступления соединений элементов из конденсированной фазы) от процессов, протекающих в зоне атомизации (условия возбуждения спектров). Было изучено влияние щелочных элементов: Cs, Rb, K, Na и Li с разными потенциалами ионизации ( $\bar{V}_i = 3,89-5,39$  эВ). При добавлении солей в крышку (пробку) электрода изменялись условия атомизации спектров проб, а при введении этих же солей непосредственно в пробу, помещенную в электрод, изменялись и условия парообразования. Добавляемые соли составляли 10% навески пробы, или навески порошка С, из которого изготовляли крышку (пробку) электрода. Угольный порошок цементировали 3%-ным раствором полистирола в бензоле. В последнем случае соли щелочных элементов испарялись и поступали в плазму в момент зажигания дуги, несколько ранее или одновременно с поступлением самых летучих йодидов металлов. Этим обеспечивались стабильные условия возбуждения спектров халькофильных элементов в первые секунды горения дуги.

На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость интенсивности аналитических линий Tl, Pb, Bi, Sb от состава солей (потенциалы ионизации этих элементов различаются между собой приблизительно на 2,5 эВ). На рис. 2 халькофильные элементы сгруппированы в зависимости от степени влияния на интенсивность их линий различных концентраций порообразующих окислов. При рассмотрении этих рисунков видно, что введение солей в пробку электрода дает более ярко выраженный

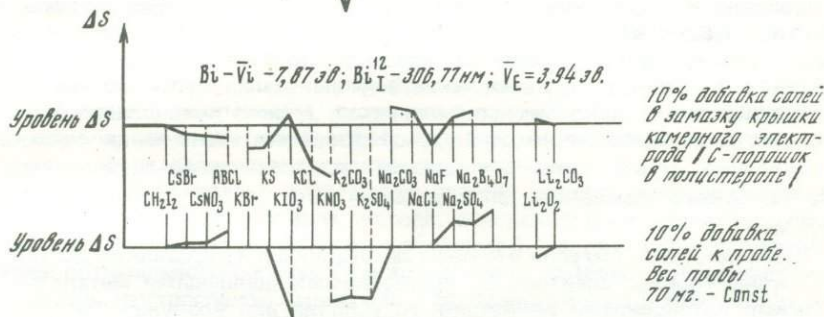
$$Tl - \bar{V}_i = 6,38 \text{ эВ}; Tl_I^9 - 276,79 \text{ нм}; \bar{V}_E = 4,24 \text{ эВ.}$$



$$Pb - \bar{V}_i = 7,29 \text{ эВ}; Pb_I^{10} - 283,31 \text{ нм}; \bar{V}_E = 3,82 \text{ эВ.}$$



$$Bi - \bar{V}_i = 7,87 \text{ эВ}; Bi_I^{12} - 306,77 \text{ нм}; \bar{V}_E = 3,94 \text{ эВ.}$$



$$Sb - \bar{V}_i = 8,78 \text{ эВ}; Sb_I^{10} - 259,81 \text{ нм}; \bar{V}_E = 5,73 \text{ эВ.}$$

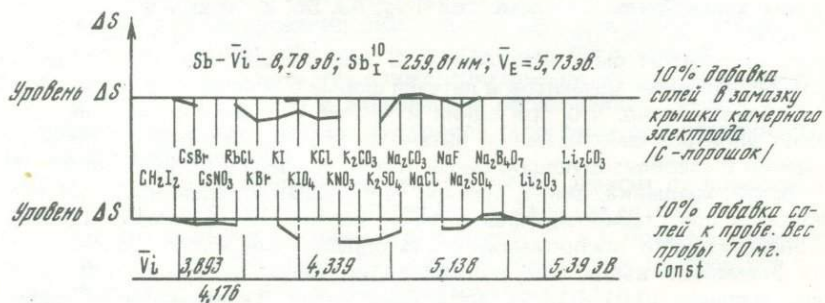


Рис. 1. Изменение разности почернения линий и фона Tl, Pb, Bi, Sb в присутствии солей щелочных металлов: Li, K, Na, Rb, Cs с разными анионами при добавлении солей в пробу (замазку) камерного электрода и при введении солей непосредственно в пробу, помещенную в электрод

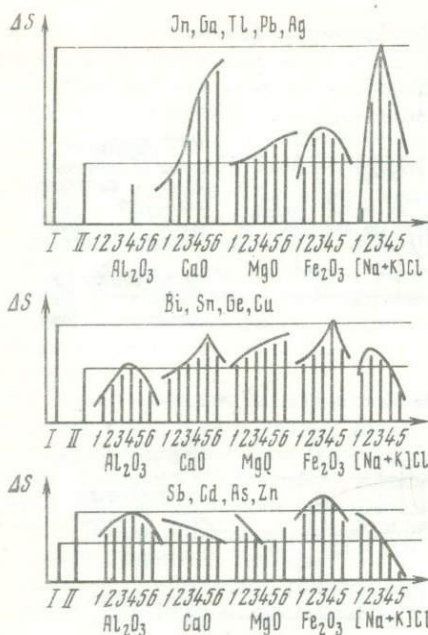


Рис. 2. Влияние окислов породообразующих элементов на интенсивность линий халькофильных элементов при испарении из камерного электрода в присутствии  $CH_2I_2$ , но в отсутствие буферной смеси

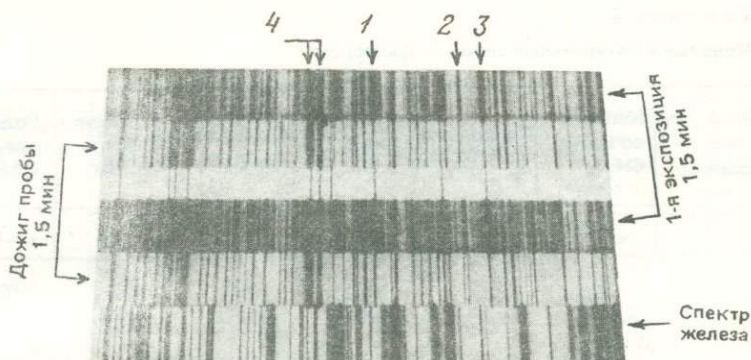
I — искусственный гранит; II — маршаллит

эффект влияния и позволяет проследить закономерное изменение интенсивности линий в зависимости от температуры дуги в ряду Tl, Pb, Bi, Sb в соответствии с их потенциалами ионизации  $-V_i$ . Влияние щелочных металлов избирательно (положительно) на элементы с более низкими потенциалами ионизации, т.е. приводит к возрастанию интенсивности линий Tl. Влияние щелочных металлов уменьшается в ряду  $Tl > Pb > Bi > Sb$  и становится отрицательным, для Sb — элемента с высоким потенциалом ионизации.

Добавление солей непосредственно в пробу затушевывает полученный для плазмы температурный эффект. Это прежде всего связано с процессами, протекающими в расплаве пробы в присутствии солей щелочных элементов, которые нарушают кинетику выноса из электрода образующихся иодидов халькофильных элементов. Можно предполагать также, что скорость испарения некоторых иодидов значительно выше скорости поступления солей щелочных элементов, если проба находится на дне глубокого камерного электрода, а сопло имеет малый диаметр (1,4 мм).

Было показано, что если в момент зажигания дуги в плазме нет достаточной концентрации электронов, поставляемых щелочными металлами с низкими потенциалами ионизации, то условия для возбуждения атомов летучих халькофильных элементов (Hg, As, Sb, Zn и др.) в этот момент отсутствуют. Атомы этих элементов успевают покинуть зону возбуждения ранее, чем смогут быть возбуждены. С этим связана низкая чувствительность определения элементов в летучей форме в обычных условиях анализа. Было показано, что при одних и тех же условиях испарения пробы можно добиться максимальной интенсивности линий индия и таллия при введении в стабилизирующую смесь (пробку)  $NaCl$  в количестве 0,5–1%. Для ртути, мышьяка, цинка, сурьмы наибольшая интенсивность линий наблюдается для стабилизирующей смеси, состоящей из чистого угольного порошка. Однако воспроизводимость определения малых концентраций этих элементов выше при использовании смеси угольного порошка с очень малыми (0,01–0,05%) добавками солей. Температурный эффект наиболее ярко проявляется при концентрации солей щелочных элементов в пробе свыше 0,5%.

Таким образом, было показано, что процессы атомизации относительно легко поддаются направленной стабилизации, если они не осложнены



Р и с. 3. Участок спектра циркона 318,0–321,0 нм, содержащий аналитические линии

1 –  $Y_{11}^{11}$ –319,56; 2 –  $Ce_{11}^7$ –320,17; 3 –  $Y_{11}^{11}$ –320,33 нм; 4 – линии циркония

процессами, связанными с поступлением вещества пробы в плазму разряда.

Несмотря на очевидную сложность и малую изученность процессов, протекающих в конденсированной фазе, на практике удается проводить многоэлементные направленные термохимические реакции в кратере электрода, изменяющие кинетику поступления элементов из конденсированной фазы и обеспечивающие количественный выход продуктов реакции заданного химического состава. Как правило, продукты реакции галогенирования (в нашем случае фторирования и иодирования) содержат нежелательные компоненты, входящие в основу пород, руд и минералов, которые в условиях метода фторируются, хлорируются и иодируются наравне с определяемыми элементами-примесями.

На рис. 3 приведена фотография участка спектра минерала циркона, который получен в условиях метода, основанного на термохимической реакции фторирования РЗЭ фторопластом-4 в присутствии буферной смеси оптимального состава. При испарении на фотопластинке зафиксированы две спектрограммы минерала с экспозицией по 1,5 мин; видно четкое фракционированное улетучивание РЗЭ в течение 1,5 мин.

Механизм галогенирования окислов при высоких температурах недостаточно ясен. Предполагается, что галогенирование в присутствии восстановителя может протекать или с предварительным восстановлением окислов элементов до металла и дальнейшим образованием галогенов, или с предварительным замещением кислорода галогеном при поверхностном контакте с ним окисла [5, 7, 21].

Очевидно, что осуществление таких реакций зависит от природы как окислов, так и галогенидов, выбранных в качестве активных реагентов. Известно, что наиболее активны атомарные F, Cl и I. Поэтому важно, чтобы активные реагенты могли бы диссоциировать при температуре электрода на молекулы  $F_2$  и  $I_2$ , а затем на атомы F и I [1].

Как уже нами указывалось выше, на выход продуктов реакции и на условия парообразования оказывает влияние концентрация не только самого определяемого элемента в пробе, но и всех других присутствующих элементов (примесей, основы, буферного вещества, восстановителя и активных добавок). Время испарения также должно быть оптимальным,

Таблица 2

Кодовые и натуральные значения факторов

Уровень	Количество капель $\text{CH}_2\text{I}_2$	Полярность электродов	Содержание $\text{V}_2\text{O}_5$ в б/с*, мг	Сила тока, А	Глубина электрода, мм	Содержание LiF в б/с, мг
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$
1	0	0	0	0	0	0
	10	A	Нет	8	10	400
2	1	1	1	1	1	1
	12	K	100	10	15	200
3	2		2	2	2	2
	14		200	12	22	100
4	3		3	3		3
	16		400	14		Нет
5	—			4		
	—			16		
6	—			5		
	—			18		
Контрольный 13 опыт	12	K	335	16	15	335
Оптимальный 12 опыт	12	K	100	18	22	400

\* б/с — буферная смесь.

т.е. должно быть найдено оптимальное соотношение между температурой камеры электрода и температурами кипения галогенидов определяемых элементов. Также должны быть учтены температуры начала реакции между металлами и галогенами [21]. Для иодидов они оказались ниже температур кипения иодидов халькофильных элементов; реакции фторирования проб фторопластом-4 проходят при более высоких температурах (около 2000 К), практически они равны температурам кипения фторидов РЗЭ [5, 7].

Количественный выход продуктов реакции, как и термохимическое взаимодействие между реагентом и элементами-примесями и элементами основы пробы (их исходными соединениями), определяется кинетической вероятностью каждой отдельной реакции, протекающей в кратере электрода. Практически реакции протекают во всех трех фазах гетерогенной системы (твердой, жидкой и газообразной) и зависят от температуры реакционной зоны, которая ответственна за осуществление направленных химических реакций в кратере электрода и за выход продуктов реакции заданного состава [2].

Для того, чтобы оценить вероятность реакции фторирования редких земель, ниобия и тантала в вольфрамитах, сфенах и цирксонах и реакции

Соотношение пробы и буфера	Разбавление $\text{SiO}_2$	Навеска пробы с буфером, мг	Содержание в б/с, мг	Содержание $\text{NH}_4\text{Cl}$ в б/с, мг	Состав замазки для изготовления пробки	Содержание порошка С в б/с, мг
$x_7$	$x_8$	$x_9$	$x_{10}$	$x_{11}$	$x_{12}$	$x_{13}$
0	0	0	0	0	0	0
4:1	1:2	20	Нет	Нет	Порошок С	Нет
1	1	1	1	2	1	1
4:5	1:3	30	40	100	Порошок С + 0,05% CsBr	230
2	2	2	2	2		2
4:10	1:4	40	80	200		460
	3	3				3
	1:6	50				920
	4	4				
	1:8	60				
	5	5				
	1:10	70				
4:1	1:1	60	65	165	Порошок С + 0,05% CsBr	750
4:1	1:2	60	80		Порошок С + 0,05% CsBr	920

иодирования халькофильных элементов в минералах силикатного состава, были рассчитаны изобарно-изотермические потенциалы с учетом условно предполагаемых схем реакций.

Расчеты проводили по формуле:  $\Delta G_T^0 = H_{298}^0 + T\Delta S_{298}^0$  и сопоставляли величины  $\Delta G_T^0$  и  $H_{\text{реак}}^0$ , отнесенные к 1 г-атом фтора и иода [5]. За температуру реакции условно были приняты температуры начала реакций фторирования и иодирования.

В последние годы при разработке методов количественного спектрального анализа выбор оптимальных условий осуществляется с привлечением методов планирования эксперимента. Исследования проводили на двух сульфидных медно-цинковых рудах с известным содержанием элементов-примесей: Южный Урал и Учала. Обе руды прошли аттестацию в 1976 г. как стандартные образцы РУС-I-791-76 и РУС-II-792-76.

При решении поставленной задачи был использован один из методов планирования экспериментов — метод случайного баланса [19]. Построенный сверхнасыщенный план (коэффициенты парной корреляции между столбцами матрицы не более 0,40, т.е.  $4 \{x_i x_j\} \leq 0,40$ ) содержал 13 факторов и 12 опытов (матрица планирования размерностью 13x12). В ка-

Таблица 3

Матрица планирования эксперимента (кодвые значения факторов)

№ опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	$x_7$	$x_8$	$x_9$	$x_{10}$	$x_{11}$	$x_{12}$	$x_{13}$
1	1	1	1	4	2	2	0	3	0	1	0	0	0
2	3	0	3	1	0	3	2	1	1	0	2	1	1
3	3	1	3	2	1	3	0	5	5	2	2	0	2
4	2	1	0	5	1	1	2	5	0	0	2	1	3
5	2	0	3	0	2	2	1	1	1	1	1	1	0
6	1	0	0	1	9	3	2	0	2	0	1	0	1
7	0	0	2	4	0	1	1	2	5	1	2	1	2
8	0	1	2	0	2	0	1	3	3	0	0	0	3
9	0	0	1	3	1	0	0	2	4	1	1	1	0
10	2	0	0	2	1	2	2	4	2	2	1	0	1
11	3	1	1	3	0	1	1	4	3	2	0	0	2
12	1	1	2	5	2	0	0	0	4	2	0	1	3

честве 13 переменных факторов были взяты условия, наиболее влияющие на чувствительность спектрального определения малых концентраций халькофильных элементов.

В табл. 2 приведены все исследуемые факторы, а также кодвые и натуральные значения их уровней. Чтобы приблизить состав руд к составу пород, руды предварительно разбавлялись маршаллитом ( $\text{SiO}_2$ ) в отношении 1:2. Различия оставались в химической форме вхождения элементов в руды и породы (сульфиды, окислы) и в весовом содержании свинца, меди и железа, концентрация которых в рудах может достигать 3–5%. Для всех проб условия эксперимента менялись одинаково, согласно матрице планирования, представленной в табл. 3 (кодвые значения).

Многоуровневый сверхнасыщенный план позволяет при небольших экспериментальных затратах провести отсеивающие эксперименты для выявления наиболее значимых факторов для каждой пробы отдельно и с помощью алгоритма "ветвящаяся стратегия" [20] получить для большинства выходных параметров оптимизации (элементов) адекватные уравнения регрессии.

За меру чувствительности была принята величина выходного параметра  $y = \lg I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$ , где  $I_{\text{л}}$  — интенсивность аналитической линии определяемого элемента,  $I_{\text{ф}}$  — интенсивность фона спектра пробы около аналитической линии. Аналитические линии и их характеристика приведены в табл. 4.

В табл. 5 и 6 приведены выходные параметры  $y$ , результаты количественного спектрального определения обнаруженных в рудах элементов. При рассмотрении данных видно, что при планировании эксперимента найдены условия (опыт 12), при которых для половины наиболее редких элементов-примесей выходной параметр  $y = I_{\text{л}}/I_{\text{ф}}$  оказался выше, чем в контрольном 13 опыте.

Для Ge, Tl и Sn значения параметров  $y$  колеблются в пределах воспроизводимости результатов анализа, и их можно считать равными данным 13 опыта. Для Ga, In и Cu выходные параметры ниже, чем в контрольном 13 опыте.

При сопоставлении натуральных значений факторов матрицы лучшего 12 и исходного 13 опытов (см. табл. 2) оказалось, что факторы:  $X_1$ ,  $X_2$ ,

Таблица 4

Аналитические линии и нижний предел их использования при определении хальфильных элементов в сульфидных рудах

Элемент	$\bar{V}_i^*$ , эВ	Длина волны — аналитической линии, нм	$\bar{V}_E^*$ , эВ	Нижний предел обнаружения ( $\times 10^{-4}$ ), %
Индий	6,50	In <sub>1</sub> <sup>10</sup> 303,94	3,88	1,0
Таллий	6,57	Tl <sub>1</sub> <sup>9</sup> 276,79	4,28	1,0
Галлий	6,81	Ga <sub>1</sub> <sup>12</sup> 294,36	4,11	5,0
Свинец	7,33	Pb <sub>1</sub> <sup>8</sup> 266,32	5,97	2,0
		Pb <sub>1</sub> <sup>6</sup> 244,619	6,04	100,0
Олово	7,58	Sb <sub>1</sub> <sup>11</sup> 283,99	4,44	2,0
Серебро	7,90	Ag <sub>1</sub> <sup>12</sup> 328,06	3,58	0,3
Висмут	7,93	Bi <sub>1</sub> <sup>12</sup> 306,77	3,94	0,5
		Bi <sub>1</sub> <sup>10</sup> 289,797	5,69	5,0
Медь	8,12	Cu <sub>1</sub> <sup>12</sup> 327,396	3,79	0,5
		Cu <sub>1</sub> <sup>8</sup> 282,44	5,53	50,0
		Cu <sub>1</sub> <sup>6</sup> 327,98	5,17	250,0
Германий	8,15	Ge <sub>1</sub> <sup>11</sup> 265,12	4,65	1,0
		Cd <sub>1</sub> <sup>10</sup> 326,10	3,60	4,0
Кадмий	8,65	Cd <sub>1</sub> <sup>6</sup> 313,32	7,56	400,0
Сурьма	8,78	Sb <sub>1</sub> <sup>10</sup> 259,81	5,62	4,0
Цинк	9,05	Zn <sub>1</sub> <sup>9</sup> 328,23	7,58	50,0
		Zn <sub>1</sub> <sup>6</sup> 307,21	7,91	3000,0
		As <sub>1</sub> <sup>8</sup> 234,98	6,39	30,0
Мышьяк	9,67	As <sub>1</sub> <sup>7</sup> 278,02	6,57	50,0
Теллур	9,19	Te <sub>1</sub> <sup>8</sup> 238,58	5,63	50,0
Ртуть	10,09	Hg <sub>1</sub> <sup>9</sup> 253,65	4,69	10,0

\* Потенциалы ионизации атомов элементов  $\bar{V}_i$  и потенциалы возбуждения линий  $\bar{V}_E$  рассчитаны с учетом поправки на сумму по состояниям для интервала температур 6000—6500 К.

$X_7$ ,  $X_9$  и  $X_{12}$  имеют одинаковые натуральные значения. Следовательно, они не должны оказывать влияния на абсолютную интенсивность линий определяемых элементов. Факторы  $X_6$ ,  $X_{10}$  и  $X_{13}$  имеют близкие значения, соотношение компонентов в двух сравниваемых опытах колеблется в пределах от 1:1,2 до 1,2:1, что также не может заметно влиять на величину абсолютной интенсивности линий. Наибольшее расхождение натуральных значений получено для трех факторов  $X_4$ ,  $X_5$  и  $X_8$  соответственно: силы тока, глубины кратера электрода и коэффициента разбавления руд

Таблица 5

Выходные параметры  $y = I_{\text{д}}/I_{\text{ф}}$  и концентрации определенных элементов при анализе сульфидной руды РУС-I

№ опыта	As	Sb	Hg	Ge	Tl	Ga	In
	0,20%	150*	15	3,1	5,8	11	9,7
	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$	$y_5$	$y_6$	$y_7$
1	1,56	1,56	1,05	0,64	0,63	1,11	0,96
2	1,60	1,22	0,61	0,30	0,50	0,75	0,63
3	1,75	1,68	0,88	0,68	0,58	1,12	1,31
4	0,60	0,90	1,11	0,32	0,54	0,61	0,61
5	1,46	1,35	0,91	0,31	0,52	0,54	0,58
6	1,56	1,25	0,58	0,33	0,51	1,21	1,45
7	1,32	1,23	0,63	0,31	0,80	1,84	1,84
8	1,38	1,42	0,98	0,34	0,49	1,25	1,11
9	1,71	1,52	0,93	1,02	0,92	1,85	1,70
10	1,00	0,88	0,81	0,33	0,54	1,17	1,12
11	1,59	1,55	0,99	0,37	0,91	1,50	1,44
12	2,41	2,09	1,30	0,85	0,95	1,61	1,63
13 кон- трольный	1,73	1,60	1,08	0,98	0,82	1,90	1,90

\*В табл. 5 и 6 отсутствие значка % означает, что концентрация дана в г/т.

Таблица 6

Выходные параметры  $y = I_{\text{д}}/I_{\text{ф}}$  и концентрации определяемых элементов при анализе сульфидной руды РУС-II

№ опыта	As	Sb	Hg	Ge	Tl	Ga	In
	0,36%	410	42	1,1	6,4	11	2,2
	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$	$y_5$	$y_6$	$y_7$
1	1,95	1,88	1,33	0,46	0,43	0,86	0,82
2	1,66	1,28	0,62	0,48	0,42	0,78	0,77
3	2,13	1,98	1,21	0,45	0,45	0,94	1,27
4	0,78	1,02	1,09	0,42	0,48	0,67	0,76
5	1,73	1,53	0,84	0,44	0,44	0,70	0,72
6	1,70	1,31	0,64	0,45	0,45	0,89	0,74
7	1,42	1,40	1,12	1,06	0,84	1,81	1,60
8	1,86	1,80	1,05	0,44	0,46	1,20	0,72
9	1,91	1,76	1,13	0,82	0,72	1,76	1,38
10	1,11	1,03	0,63	0,53	0,45	1,11	0,94
11	2,01	1,92	1,28	0,96	1,01	1,46	1,06
12	2,65	2,45	1,64	0,85	1,28	1,61	1,34
13 кон- трольный	2,38	2,09	1,35	0,78	1,15	1,86	1,56

	Bi	Pb	Sn	Ag	$\text{Cu}_1^8$	Cd	Zn
	7,0	0,16%	50	26	0,79%	114	3,48%
	$y_8$	$y_9$	$y_{10}$	$y_{11}$	$y_{12}$	$y_{13}$	$y_{14}$
	1,00	1,43	1,46	1,83	1,23	1,31	2,22
	0,88	1,09	1,08	1,57	0,60	0,72	1,93
	1,13	1,60	1,43	2,25	1,52	1,69	2,41
	0,61	0,94	0,68	1,35	0,63	0,71	1,66
	1,03	1,51	1,26	1,73	0,82	1,32	1,88
	0,62	1,60	1,29	2,21	1,62	1,56	2,28
	0,63	2,04	1,66	2,60	2,01	1,21	2,28
	1,03	1,76	1,42	1,92	1,20	1,41	1,88
	1,14	2,31	1,88	2,78	1,69	1,91	2,45
	0,66	1,55	1,20	2,18	1,11	1,03	1,78
	1,15	2,18	1,76	2,52	1,28	1,61	2,22
	1,60	2,40	2,01	2,36	1,48	2,12	2,68
	1,35	2,23	1,90	2,63	1,78	1,82	2,50

	Bi	Pb	Sn	Ag	$\text{Cu}_1^8$	Cd	Zn
	45	0,26%	5 (2,6)	33	3,01%	101	1,91%
	$y_8$	$y_9$	$y_{10}$	$y_{11}$	$y_{12}$	$y_{13}$	$y_{14}$
	1,88	1,13	0,40	1,78	1,32	1,18	1,70
	1,42	1,23	0,43	1,67	1,16	0,64	1,30
	2,22	1,94	0,47	2,38	2,30	1,81	2,18
	1,38	0,97	0,40	1,51	0,60	0,65	1,09
	1,78	1,59	0,44	1,56	1,41	1,30	1,29
	1,68	1,51	0,48	2,02	1,72	1,36	1,58
	1,80	2,11	0,40	2,90	2,50	1,32	1,99
	2,20	1,97	0,47	2,00	1,74	1,51	1,68
	2,32	2,50	1,20	2,90	2,32	1,72	1,86
	1,38	1,59	0,47	2,17	1,51	0,96	1,33
	2,46	2,42	1,00	2,69	1,80	1,65	1,73
	2,90	2,82	1,12	2,63	2,28	2,19	2,35
	2,55	2,58	1,28	2,88	2,45	1,91	2,16

SiO<sub>2</sub>. В соответствии с теоретическими представлениями, влияние указанных параметров на поведение в угольной дуге элементов с разной летучестью может быть весьма существенным.

Подсчет средних значений суммарного эффекта (положительного и отрицательного) показал, что в условиях 12 опыта как в целом для руд, так и поэлементно положительный эффект примерно в 2 раза выше отрицательного.

Математически обрабатывалась лишь часть полученных данных: 6 элементов (As, Sb, Pb, Sn, Ag, Zn) — для I руды и 7 элементов (As, Sb, Bi, Pb, Ag, Cu и Zn) — для II руды (всего 13 элементов; в табл. 5 и 6 эти элементы даны полужирным). Обработка данных велась по программе, составленной для ЭВМ "Минск-22" Р.И. Слободчиковой [20]. Программа предназначена для построения линейных уравнений регрессий вида:  $Y =$

$$= b_0 + \sum_{i=1}^{K'} b_i x_i, \text{ где } M\Sigma = 0 \text{ и } D\Sigma = \sigma^2.$$

При обработке данных для ряда факторов  $x$  были получены значимые коэффициенты<sup>1</sup>  $b_i$ . Уравнения с введенными коэффициентами приведены ниже<sup>2</sup>:

$$y_1^{As} = 2,1633 - 0,2744x_7 - 0,2330x_8 + 0,0522x_9 + 0,1642x_{10} - 0,3125x_{12}, \quad (1)$$

$$y_2^{Sb} = 1,6275 + 0,3155x_2 - 0,1993x_7 - 0,1128x_8 + 0,0935x_{10}, \quad (2)$$

$$y_3^{Pb} = 2,4139 - 0,4035x_2 - 0,2573x_6 - 0,2005x_7 + 0,1834x_{10} - 0,2166x_{12} \quad (3)$$

$$y_4^{Sn} = 1,7898 - 0,4344x_2 - 0,2267x_7 + 0,1569x_9 - 0,3524x_{11}, \quad (4)$$

$$y_5^{Ag} = 2,0441 - 0,2426x_2 - 0,1642x_5 + 0,1916x_9 + 0,0924x_{10} - 0,2303x_{11} + 0,0668x_{12}, \quad (5)$$

$$y_6^{Zn} = 2,5953 - 0,0546x_2 - 0,2147x_5 - 0,3491x_7 - 0,0952x_{11} + 0,0602x_{12}, \quad (6);$$

$$y_7^{As} = 2,2037 - 0,3549x_2 + 0,2563x_3 - 0,3362x_7 - 0,3547x_{11} - 0,2676x_{12}, \quad (7)$$

$$y_8^{Sb} = 2,1204 + 0,1971x_2 - 0,1081x_5 - 0,3605x_7 - 0,1947x_{11} - 0,1155x_{12}, \quad (8)$$

$$y_9^{Bi} = 2,4933 + 0,0843x_2 - 0,0905x_6 - 0,3170x_7 - 0,1309x_{11}, \quad (9)$$

$$y_{10}^{Pb} = 1,7949 + 0,1256x_2 - 0,3051x_6 + 0,3237x_{10} - 0,0623x_{12}, \quad (10)$$

$$y_{11}^{Ag} = 2,3125 - 0,0716x_2 - 0,1632x_3 - 0,1579x_5 - 0,2612x_7 + 0,2079x_9 + 0,1066x_{12}, \quad (11)$$

$$y_{12}^{Cu} = 1,7771 - 0,5546x_2 - 0,2688x_7 + 0,2835x_9 - 0,1734x_{11} - 0,1892x_{12}, \quad (12)$$

$$y_{13}^{Zn} = 1,5071 + 0,0924x_2 - 0,1951x_5 + 0,1305x_9 + 0,0251x_{12}. \quad (13)$$

<sup>1</sup> Значимость коэффициентов уравнения регрессий проверялась с помощью  $t$ -критерия (распределения Стьюдента) [19].

<sup>2</sup> Здесь и далее незначимые коэффициенты подчеркнуты.

Таблица 7

## Статистический анализ уравнений регрессий

№ пп	Эле- мент	С, %	S <sub>0</sub>	S <sub>0</sub> <sup>2</sup> /f <sub>0</sub>	S <sub>R</sub> <sup>2</sup> /f <sub>R</sub>	F <sub>аг</sub> = $\frac{*S^2}{S_0^2}$	Табличные значения	
							степень свободы (f <sub>R</sub> , f <sub>0</sub> )	α 0,05 (f <sub>R</sub> , f <sub>0</sub> )
1	As	0,202	0,1720	0,0296	0,0664	2,24	(6,30)	2,4
2	Sb	0,015	0,1040	0,0108	0,0101	0,935	(7,30)	2,3
3	Pb	0,16	0,1578	0,0250	0,0839	3,35	(6,30)	2,4
4	Sn	0,0015	0,1878	0,0353	0,035	1,00	(7,30)	2,3
5	Ag	0,01	0,1500	0,0225	0,0579	2,57	(5,30)	2,5
6	Zn	3,48	0,1120	0,0125	0,0400	3,2	(6,30)	2,4
7	As	0,364	0,1720	0,0296	0,1394	4,71	(6,30)	2,4
8	Sb	0,041	0,1040	0,0108	0,0421	3,9	(6,30)	2,4
9	Bi	0,0045	0,1878	0,0353	0,0900	2,57	(7,30)	2,3
10	Pb	0,26	0,1578	0,0249	0,1649	6,62	(7,30)	2,3
11	Ag	0,007	0,1500	0,0225	0,04314	1,92	(5,30)	2,5
12	Cu	3,01	0,1330	0,0177	0,02765	1,56	(6,30)	2,4
13	Zn	1,94	0,1120	0,0125	0,02784	2,23	(7,30)	2,3

\* Уравнения (3), (6), (8) и (9) адекватны при 1%-ном уровне значимости; уравнения (7) и (10) — неадекватны.

В табл. 7 дан статистический анализ полученных линейных уравнений регрессий. Адекватность уравнений проверялась с помощью F-распределения, критерия Фишера [19]. Как видно из табл. 7, при 5%-ном уровне значимости адекватна только половина уравнений (1), (2), (4), (5), (11), (12) и (13). Уравнения (3), (6), (8) и (9) адекватны лишь при 1%-ном уровне значимости, а уравнения (7) и (10) — неадекватны.

Адекватность полученных уравнений позволила провести физико-химическую интерпретацию коэффициентов регрессии, которая показала, что в принятых условиях методики вклады эффектов факторов  $x_1$ ,  $x_4$  и  $x_{13}$  равны нулю. Это значит, что количество капель  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , сила тока и концентрация угольного порошка в буферной смеси в выбранных пределах значений уровней факторов влияния на интенсивность линий определяемых элементов не оказывают. Неадекватность уравнений при 5%-ном уровне значимости в основном наблюдается для элементов, которые в данных рудах не являются малыми примесями [см. уравнения (3), (6), (7) и (10)].

Парные коэффициенты корреляции, подсчитанные для всех 14 выходных параметров  $y$ , от As до Zn, двух медноцинковых руд (см. табл. 5 и 6), указывают на тесную связь между многими элементами. Это связано с близостью физико-химических свойств халькофильных элементов, которые проявляются при возбуждении спектров в электрической угольной дуге.

На рис. 4 приведены градуировочные графики для определения As, Hg, Sn, Pb, Bi, Ag, а также для Zn и Cu, построенные в координатах  $[\lg I_{\lambda}/I_{\phi}; \lg C]$  по данным выходных параметров  $y = \lg I_{\lambda}/I_{\phi}$  оптимального 12 опыта и соответствующих известных содержаний элементов-примесей в рудах. (см. табл. 5 и 6).

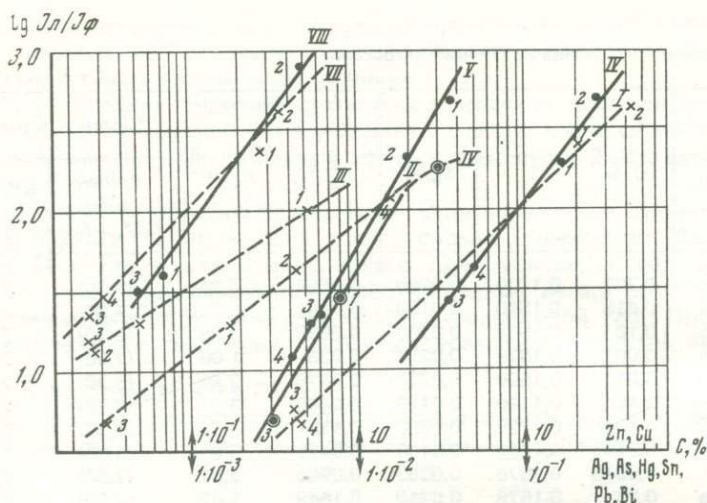


Рис. 4. Градуировочные графики для определения халькофильных элементов в сульфидных рудах

1, 2 — медно-цинковые руды (РУС-1, РУС-2); 3 — пиритный концентрат Сибай-V/6; 4 — сурьмяная сульфосольная руда — VII I —  $As_1^7$ —278,02; II —  $Hg_1^9$ —253,65; III —  $Sn_1^{11}$ —283,99; IV —  $Pb_1^8$ —256,32; V —  $Zn_1^6$ —307,21; VI —  $Cu_1^6$ —327,98; VII —  $Ag_1^{12}$ —328,06; VIII —  $Bi_1^{12}$ —306,77 нм

Как видно из рис. 4, для всех элементов точки легли на один градуировочный график, несмотря на то, что при построении объединялись данные, полученные на разных спектрограммах. Полученные данные свидетельствуют, что в результате планирования эксперимента удалось найти единые условия спектрального анализа для разных по составу руд, в которых отсутствует матричный эффект (влияние состава проб) на интенсивность аналитических линий определяемых элементов.

Кроме этого, удалось решить поставленную задачу — понижение нижнего предела определения элементов-примесей в сульфидных рудах. В табл. 4 (графа 5) приведены полученные данные.

Таким образом, сульфидные руды следует анализировать в следующих условиях: ДФС-8 с решеткой 600 шт/мм; щель 0,02 мм; область спектра: 230,0—330,0 нм; глубина кратера электрода 22 мм; диаметр 4 мм; катод силой 16 А. Соотношение пробы и буфера (с учетом коэффициента разбавления руд  $SiO_2$ ) 1:5. Пробка — 30 мг порошка С с 0,05% CsBr. Состав буферной смеси (в %):  $SiO_2$  — 76,0; порошка С — 15,0; LiF — 6,0,  $B_2O_3$  — 3,0.  $CH_2I_2$  — 0,40 г (12 капель); вес капли 0,033 мг. Навеска 60 мг (10 мг пробы и 50 мг буфера), экспозиция 1 мин. Эти данные получены при корректировке состава буферной смеси, в соответствии с данными оптимального 12 опыта.

Точность и правильность разработанных методов оценивали по контрольным анализам пород, руд и минералов и производили статистическую обработку данных, согласно инструкции по внутрилабораторному контролю [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Гурвич Л.В., Карачевцов Г.В.* и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
2. *Захария Н.Ф.* Некоторые вопросы теории процессов испарения и атомизации примесей в атомном спектральном анализе тугоплавких веществ. — В кн.: Прикладная атомная спектроскопия. М.: Наука, 1977.
3. *Иванов В.В., Белевитин В.В.* и др. Средние содержания элементов-примесей в минералах. М.: Недра, 1973.
4. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов рядовых количественных анализов минерального сырья. — Методические указания. М., 1975, № 9.
5. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970.
6. *Краснобаев А.А., Знаменский Н.Д., Старков В.Д., Логинова Л.Г.* Редкие земли в цирконах Урала. — Геохимия, 1976, № 3.
7. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1961—1967. Т. 1—5.
8. *Леонтьев А.Н., Червинская А.Д., Логинова Л.Г.* Эволюция состава РЗЭ в породах и цирконах граносиенит-гранит-щелочно-гранитного плутона Акжайлау. — Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 2.
9. *Логинова Л.Г., Малашкина М.М.* Спектрографическое определение индивидуальных РЗЭ, иттрия, тория, скандия в минеральном сырье. — Инструкция 102-С. М., 1970.
10. *Логинова Л.Г., Минеев Д.А., Липова И.А., Арапова Р.М.* Исследование зависимости между содержанием индивидуальных РЗЭ и степенью метамиктности цирконов по результатам прямого спектрального анализа. — В кн.: Редкие элементы. Сырье и экономика. М., 1972, вып. 7.
11. *Логинова Л.Г., Малашкина М.М.* Определение редкоземельных элементов в минеральном сырье методом спектрального анализа. — В кн.: Редкометалльные месторождения, их генезис и методы исследования. М.: Недра, 1972.
12. *Логинова Л.Г., Малашкина М.М.* Количественное спектральное определение РЗЭ, иттрия, тория и скандия в минеральном сырье. — В кн.: Материалы IV семинара по спектральному анализу для работников организаций МГ СССР. М., 1971.
13. *Логинова Л.Г., Арапова Р.М.* Количественный спектральный анализ сухих остатков вод с целью изучения загрязнения ливневых стоков, подземных и наземных вод в различных районах г. Москвы. — В кн.: Тезисы 11-го Всесоюзного совещания по анализу природных и сточных вод. М.: Наука, 1977.
14. *Логинова Л.Г., Малашкина М.М.* Количественное спектральное определение группы труднолетучих элементов Nb, Ta, Zr, Hf и Вe в вольфрамитах. — В кн.: Методические, минералогические исследования. М.: Наука, 1977.
15. *Ляхович В.В.* Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов. М.: Недра, 1972.
16. *Ляхович В.В.* Редкие элементы в аксессуарных минералах гранитоидов. М.: Недра, 1973.
17. *Райхбаум Я.Д., Костюкова Е.С., Кузнецова А.И.* и др. Эмиссионный спектральный анализ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1976.
18. *Русанов А.К.* Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. М.: Недра, 1978.
19. *Слободчикова Р.И., Фритуллина В.Л., Лапина З.С., Налпимов В.В.* Повышение эффективности случайного баланса. — Завод. лабор., 1966, № 1.
20. *Слободчикова Р.И., Лапина З.С.* Выделение значимости факторов с помощью многоуровневных планов. — Завод. лабор., 1973, № 1.
21. *Фрумкин А.А., Рабовский Б.Г.* Основы химии и технологии безводных хлоридов. М.: Химия, 1970.
22. *Voumans P.W.Y.M.* The theory of spectrochemical excitation. London: Hilger and Watts LTD, 1966.

Е.А. Фабрикова, Н.А. Марьина, Л.И. Баум,  
О.Л. Мушко, Л.Ф. Ерохина

## РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ФОТОМЕТРИИ ПЛАМЕНИ В ИМГРЭ

Фотометрия пламени возникла на базе классических методов спектрального анализа, истоки которых восходят к Бунзену и Кирхгофу. Развитие этих методов и совершенствование спектральной аппаратуры [16] в большой мере определили успехи пламенной фотометрии, получившей после разработки фотоэлектрических регистраторов спектра (в середине 50-х годов) широкое применение в аналитической практике. В настоящее время на равных основаниях развиваются три разновидности пламенной спектрометрии: эмиссионная [2, 12, 26–28, 32], абсорбционная [3, 13, 15, 37], флуоресцентная [14]. Общим для всех трех методов является способ перевода анализируемого вещества в атомарное состояние. Различие заключается в том, что эмиссионная спектрометрия основана на регистрации интенсивности эмиссионных спектров, атомная абсорбция — спектров поглощения и атомная флуоресценция — спектров переизлучения световой энергии атомами вещества в пламени.

В табл. 1, взятой из работы [14], сопоставлены пределы обнаружения, достигнутые атомно-флуоресцентным анализом (АФА), атомно-абсорбционным (ААА) и атомно-эмиссионным анализом (АЭА) с использованием пламени в качестве атомизатора. Критерием предела обнаружения служит величина сигнала, вдвое превышающая шумы холостых измерений. Как видно из табл. 1, из 48 определявшихся элементов с более низким пределом обнаружения 11 элементов определяются с помощью атомной эмиссии, 8 — с помощью атомной абсорбции, 14 — с помощью флуоресценции, 6 — с помощью атомной абсорбции и флуоресценции, 4 — с помощью эмиссии и атомной абсорбции, 2 — с помощью эмиссии и флуоресценции и 3 — с одинаковой чувствительностью всеми тремя методами.

Поэтому фирмы, специализирующиеся на выпуске пламенных фотометров (фирма "Перкин Элмер", "Бекман" и др.), выпускают пламенные спектрофотометры, легко перестраиваемые на режим работы в эмиссионном, абсорбционном и флуоресцентном вариантах.

Методы пламенной фотометрии обладают высокой селективностью, низкими пределами обнаружения, позволяют определять несколько элементов из одного и того же раствора, в процедуре подготовки образца крайне редко требуют длительных по времени операций, разрешают преобразование аналитического сигнала в конечную форму, выраженную в единицах концентрации. Методы гибки как в отношении типов анализируемых образцов, так и в отношении интервала определяемых концентраций. Это вовсе не значит, что методы пламенной фотометрии находятся вне конкуренции со всеми другими методами аналитической химии. Как было показано Грантом [42], для целей качественного анализа, в частности для обнаружения металлов, предпочтение должно быть отдано методам дуговой спектроскопии, если требуется одновременно определять несколько элементов в одном образце; максимальная скорость анализа (правда, с несколько меньшей точностью) может быть обеспечена с помощью многоканальных оптических и рентгенофлуоресцентных квантометров ("полихроматоров"). При решении некоторых

Таблица 1

Сравнение пределов обнаружения (ПО) различных методов с пламенным атомизатором [14]

Определяемый элемент	Аналитическая линия, нм	Пределы обнаружения, нг/мл		
		АЗА	ААА	АФА
1	2	3	4	5
$ПО_{АФА} < ПО_{ААА} \text{ И } ПО_{АЗА}$				
Ag	328,1	8	2	0,1
Au	267,6; 242,8; 267,6	500	10	5
Bi	223,1	2000	25	5
Cd	326,1; 228,8; 228,8	800	2	0,001
Ce	569,7; 394,2	10000		500
Co	345,4; 240,7; 240,7	30	10	5
Cu	327,4; 324,7; 324,7	10	1	1
Ge	265,2	400	200	100
Hg	253,7	10000	250	0,2
Mn	403,1; 279,5; 279,5	5	2	1
Sc	402,0; 391,2; 402,2	30	20	10
Te	238,2; 214,3; 214,3	20000	50	5
Tl	377,6; 276,8; 377,6	20	30	8
Zn	213,8	10000	1	0,02
$ПО_{АФА} \approx ПО_{ААА}; ПО_{АФА} \angle ПО_{АЗА}$				
As	235,0; 193,7; 193,7;	10000	100	100
Fe	372,0; 248,3; 248,3	300	5	8
Ni	341,5; 232,0; 232,0;	20	2	3
Pb	405,8; 283,3; 405,8	200	10	10
Sb	269,8; 217,5; 231,1	600	40	30
Se	196,0	100000	50	40
$ПО_{АФА} \approx ПО_{АЗА}; ПО_{АФА} \angle ПО_{ААА}$				
Ga	417,2; 287,4; 417,2	10	50	10
Sm	488,4; 429,7; 373,9	200	2000	150
$ПО_{ААА} \angle ПО_{АФА} \text{ И } ПО_{АЗА}$				
Be	234,9	1000	2	10
Ht	368,2; 307,3; 377,8	20000	200	100000
Ho	410,4; 416,3; 410,4	20	10	150
Mg	285,2	5	0,1	1
Mo	390,3; 313,3; 313,3	100	20	500
Pd	363,5; 274,6; 340,5	50	20	40
Si	251,6; 251,6; 204,0	3000	20	600
Sn	284,0; 224,6; 303,4	100	10	50
$ПО_{ААА} \approx ПО_{АЗА}; ПО_{ААА} \angle ПО_{АФА}$				
Dy	421,2; 421,2; 418,7	50	50	500
Er	400,8	40	40	500
Lu	331,2; 331,2; 513,5	1000	700	3000
Rh	369,2; 343,5; 369,2	20	20	150
$ПО_{АЗА} \angle ПО_{АФА} \text{ И } ПО_{ААА}$				
Al	396,2	5	20	100
Ca	422,7	0,1	0,5	20
Eu	459,4; 459,4; 462,7	0,5	20	20
Gd	434,6; 368,4; 368,4	600	1200	800

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5
	ПО <sub>АЭА</sub> $\angle$ ПО <sub>АФА</sub> И ПО <sub>ААА</sub>			
In	451,1; 303,9; 451,1	2	20	100
Nd	488,4; 463,4; 489,7	200	1000	2000
Pr	494,0; 495,1; 495,1	2	5000	3000
Ru	372,8; 349,9; 350,0	20	70	500
Sr	460,7	0,1	2	30
Y	437,9; 318,4; 318,4	10	4	70
Yb	398,8; 398,8; 346,4	2	5	10
	ПО <sub>АФА</sub> $\approx$ ПО <sub>ААА</sub> $\approx$ ПО <sub>АЭА</sub>			
Cr	425,4; 357,9; 357,9	4	3	5
Nb	405,9; 435,9; 408,0	1000	1000	1500
Tb	432,7; 432,7; 433,8	400	600	500

частных задач анализа большую точность можно получить с помощью гравиметрических, титриметрических и спектрофотометрических методов. Для целей массового количественного анализа на широкий круг элементов наиболее подходящими в тех случаях, когда анализируемые образцы сами по себе представляют собой жидкости или легко могут быть переведены в раствор, являются методы фотометрии пламени.

Работами Т.Ф. Боровик-Романовой, Д.Н. Иванова, В.И. Лебедева, Н.С. Полуэктова, А.К. Русанова, Б.В. Львова и других отечественных исследователей, наряду с работами Алькемаде, Вайнфорднера, Дина, Мавродинеану, Пунгора, Рамиреса-Муньоса, Славина, Прайса и др., заложены прочные основы методов пламенной фотометрии, обеспечившие ясное понимание принципов и путей практического использования метода в аналитических целях. Однако приложение этих методов к конкретным объектам анализа, к определенному диапазону концентраций, желание получить возможно большую точность, чувствительность и скорость, а также расширение круга одновременно определяемых элементов заставляют работать многие коллективы исследователей над конкретизацией условий пламенно-фотометрического определения в различных веществах, о чем свидетельствует непрерывный поток публикаций в этой области. В настоящее время выпускается специальное реферативное издание работ по атомной абсорбции и пламенной эмиссионной спектроскопии.

Научный коллектив лаборатории физико-химического анализа ИМГРЭ в составе Л.И. Баум, Н.А. Марьиной, Л.Ф. Ерохиной, О.Л. Мушко, Е.А. Фабриковой в течение многих лет работает над развитием эмиссионных и атомно-абсорбционных пламенно-фотометрических методов применительно к анализу руд, пород, минералов и природных вод различной минерализации [30].

В более ранних работах [7, 8, 17, 25, 27, 29, 32, 34], выполненных в лаборатории физико-химического анализа ИМГРЭ, основное внимание было уделено изучению химических и физико-химических аспектов проблемы повышения эффективности эмиссионных методов анализа. Исследовалось влияние сопутствующих элементов на интенсивность излучения определяемого элемента в пламени, искались возможности

регулирования этого влияния путем воздействия на происходящие в пламени процессы химическими и температурными факторами. В ходе проведения исследований были получены новые данные о закономерностях влияния элементов в пламени на интенсивность излучения щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов [31]. На основе этих данных выработаны методические рекомендации, уточняющие оптимальные температурные и химические условия определения перечисленных элементов. Предложенные методики нашли широкое применение и в нашей стране, и за рубежом [42] и не утратили своей значимости и в настоящее время [11].

Следующим этапом развития работ по внедрению методов пламенной фотометрии в ИМГРЭ было создание и освоение новой техники для атомно-абсорбционных измерений, с помощью которой изучались и отыскивались оптимальные физико-химические условия для получения максимального абсорбционного сигнала. Методические рекомендации, выработанные в результате этих исследований для анализа сульфидных руд и минералов, изложены в работах [1, 30].

Более подробно в настоящем сообщении мы остановимся на новых, не очень широко известных результатах, полученных нами за последнее время: 1) повышение точности пламенно-фотометрического эмиссионного и атомно-абсорбционного определений высоких содержаний элементов в породах и минералах; 2) изучение и оценка возможностей пламенно-фотометрического (эмиссионного и атомно-абсорбционного) определения Na, K, Li, Rb, Cs, Ca, Sr, Cu, Zn, Pb, Mn в высокоминерализованных водах; 3) разработка группового пламенно-фотометрического определения Na, K, Li, Ca, Sr, Mg и Al в породообразующих и редкометалльных минералах из микронавески 5–20 мг; 4) разработка схемы группового пламенно-фотометрического определения Li, Rb, Cs, Cr, La, Y, Sc в бокситах и бокситовых рудах; 5) повышение чувствительности атомно-абсорбционного определения меди, кобальта и никеля; 6) разработка принципиально новой методики определения бария по ионной линии в пламени закись азота — ацетилен.

1. Изучена зависимость ошибки определения от концентрации элемента в растворе при эмиссионном определении Li, Rb, Cs, Cr, Pb, Se, Eu, Sb, Bi, Zn, Cu. Установлено, что для всех указанных элементов коэффициент вариации с ростом концентрации сначала падает (достигает минимума) и затем возрастает. Область оптимальных концентраций для различных элементов меняется от 1,5 до 33 мкг/мл. Коэффициент вариации при измерениях в этой области составляет 1–3%. На основе установленной закономерности предложен способ повышения точности определения высоких содержаний элементов в образце путем эффективного разбавления растворов, вводимых в пламя для фотометрирования.

Метод эффективного разбавления с оценкой коэффициентов вариации был применен при пламенно-фотометрическом определении высоких содержаний (от 0,73 до 81,3%) элементов.

Ошибка определения укладывается в диапазон 1–5%. Такая величина коэффициентов вариаций позволяет рекомендовать разработанные методы пламенно-фотометрического определения высоких содержаний Li, Rb, Cs, Sr, Sc, Eu, Sb, Bi, Zn, Cu, Pb для применения в полном анализе горных пород, руд, минералов, а также для подсчета запасов полезных ископаемых.

2. При анализе высокоминерализованных вод на микрокомпоненты без отделения макрокальций сопутствующих элементов сталкиваются с аналитической задачей, более сложной, чем анализ пород, руд и минера-

лов, так как концентрация основных компонентов, на фоне которой приходится определять микрокомпоненты, намного превышает ту, которая обычно бывает после разложения сухих образцов. Так, содержание магния может достигать 45 000 мкг/мл, калия — 35 000, кальция — 100 000, натрия — 100 000, стронция — 1000 мкг/мл. Таким образом, содержания основных компонентов в тысячи раз превосходят содержания микрокомпонентов.

В настоящее время в литературе отсутствуют данные о возможности определения марганца, цинка, меди и свинца на фоне основных компонентов в высокоминерализованных водах. Для нахождения этих данных нами был поставлен ряд экспериментов. Экспериментальные исследования были направлены на получение информации о двух видах помех, которые обычно возникают при атомно-абсорбционном определении микрокомпонентов на фоне больших количеств сопутствующих элементов: наличии и величине неселективного поглощения солевой основы и степени изменения величины поглощения определяемого элемента в присутствии макрокомпонентов.

С целью разработки количественных методик атомно-абсорбционного определения меди, цинка, свинца, марганца в высокоминерализованных водах было изучено влияние отдельно взятых хлористых солей натрия, калия, кальция, стронция и магния, а также их смесей, имитирующих состав природных вод, на атомную абсорбцию меди, цинка, свинца, марганца. Установлено, что характер воздействия солевой основы на все перечисленные элементы одинаков и зависит не от вида катиона, а от его концентрации в растворе, т.е. от общей минерализации. Влияние не наблюдается в пробах с минерализацией менее 100 г/л. При более высокой минерализации наблюдается снижение атомно-абсорбционного сигнала примерно на 20%. Отмечается наличие неселективного поглощения на линиях меди, цинка, свинца и марганца при фотометрировании растворов, не содержащих эти элементы, начиная с минерализации 50 г/л. На основании полученных данных составлены методики атомно-абсорбционного определения меди, цинка, свинца и марганца в высокоминерализованных водах, установлен порог определения в водах с различной минерализацией и проведены контрольные анализы на медь, цинк, свинец и марганец в природных водах.

Произведена количественная оценка влияния различных количеств натрия, калия и кальция в смеси, имитирующей, состав природных вод, на интенсивность излучения лития, рубидия, цезия в пламени ацетилен — воздух.

Установлено, что если буфер отсутствует, интенсивность излучения одного и того же количества рубидия и цезия при уменьшении минерализации (уменьшение концентрации сопутствующих щелочных элементов), как и следовало ожидать, падает непрерывно. В присутствии буфера кривая состоит из двух частей — возрастающей и параллельной оси абсцисс. Возрастание интенсивности излучения с уменьшением минерализации связано с влиянием физических свойств раствора. В случае лития обе кривые (с буфером и без буфера) зависимости интенсивности излучения от кратности разбавления совпадают и напоминают кривую зависимости интенсивности излучения от кратности разбавления, полученную для рубидия и цезия в присутствии буфера.

При определении лития, рубидия и цезия в водах с более низкой минерализацией (менее 11 г/л) в присутствии буфера показания интенсивности излучения лития, рубидия и цезия совпадают с показаниями интен-

сивности излучения стандартных растворов той же концентрации, приготовленных на дистиллированной воде и буферированных калием. Достигнута следующая чувствительность определения: рубидия — 0,001 мкг/мл, цезия — 0,004, лития — 0,001 мкг/мл (в пламени закись азота — ацетилен).

Изучена ошибка воспроизводимости различных способов определения макроколичеств натрия, калия, кальция и стронция в высокоминерализованных водах.

Установлено, что наименьшая ошибка наблюдается при следующей методике измерения: разбавление растворов до концентрации, попадающей в прямолинейную область градуировочного графика, подкисление из расчета 0,1 мл хлористо-водородной кислоты на 100 мл определяемого раствора и соответствующее буферирование, т.е. при определении стронция и кальция — введение хлористого лантана из расчета 3000 мкг/мл лантана, при определениях калия — введение сернокислого натрия из расчета 2000 мкг/мл натрия.

3. Необходимость группового определения элементов из микронавески возникает в тех случаях, когда в распоряжении геологов имеется недостаточное количество исследуемого материала (анализ включений минералов в породах; редкие минералы и т.д.).

В решение поставленной проблемы входило три задачи: 1) нахождение условий для совместного (из одной навески и одного раствора) пламенно-фотометрического определения группы элементов: Na, K, Li, Ca, Sr, Mg и Al; 2) подбор оптимальных условий определения элементов из микронавески; 3) разработка методики экономичного расходования раствора при его фотометрировании. Для перевода навески в раствор использовано разложение смесью (плавиковая, азотная, хлорная) кислот. Задача определения щелочных и щелочноземельных элементов из общего фотометрируемого раствора решена применением буфера, содержащего соли азотно-кислого цезия и хлористого лантана, для одновременного подавления нежелательных процессов ионизации (у натрия, калия, лития) и образования термоустойчивых соединений (у кальция, стронция, магния). Средняя относительная ошибка определения элементов из микронавески 5—20 мг составляет 2—10%. Методика проверена на стандартных образцах и применена к анализу 25 минералов (материал И.А. Нечаевой, Е.И. Семенова, Ю. Филипповой, А.П. Хомякова).

4. Перед нами была поставлена задача — разработать методику группового определения элементов: Li, Rb, Cs, Sr, La, Y, Sc в бокситах и бокситовых рудах. Результаты анализа требовались для подсчета запасов попутных компонентов в бокситовых рудах. Для решения этой задачи необходимо было подобрать по литературным данным и опробовать оптимальный вариант разложения с использованием реагентов, не мешающих пламенно-фотометрическому определению каждого анализируемого элемента, составить и проверить схему анализа.

Нами были выбраны и опробованы наиболее доступные, не требующие дополнительной аппаратуры, способы разложения: 1) карбонатное (сплавление навески со смесью (2,5 : 1) соды и буры); 2) щелочное (сплавление с гидроокисью натрия).

При разложении сплавлением со смесью соды и буры наблюдалась неполнота разложения. Полного разложения добились при введении предварительной обработки навески смесью кислот:  $\text{HClO}_4 + \text{HF}$ . С использованием этого вида разложения в ходе дальнейшего анализа могут быть определены все необходимые элементы: Li, Rb, Cs, Sr, La, Y, Sc из навески не

Таблица 2

Разработка и внедрение в производство эмиссионной и атомно-абсорбционной фотометрии пламени в лаборатории физико-химического анализа ИМГРЭ

Метод	Элемент	Длина волны, нм	Пламя	Порог обнаружения, %	Марка прибора	Публикация	
Эмиссия	Na	589,6	Природный газ — воздух	0,01	"Zeiss"	[20]	
	K	766,5	То же	0,01	"Zeiss"	[20]	
	Li	670,8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — N <sub>2</sub> O	0,0001	УМ-2; ИСП-51	[9, 39, 40]	
	Rb	794,8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,0005	УМ-2; ИСП-51	9, 19, 39, 40]	
	Cs	852,1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,0005	УМ-2; ИСП-51	[6, 9, 17, 18, 21, 39, 40]	
	Sr	460,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,005	ИСП-51	[23, 24, 35]	
	Ca	422,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,005	ИСП-51	[23, 34]	
	Ba	455,4	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — N <sub>2</sub> O	0,005	СФ-4, ИСП-51	[22, 23, 35]	
	Y	597,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — N <sub>2</sub> O	0,001	ИСП-51	[4, 33]	
	Eu	459,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — N <sub>2</sub> O	0,0005	ИСП-51	[4, 5]	
	La	794,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — N <sub>2</sub> O	0,001	ИСП-51	[4]	
	Yb	398,8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — N <sub>2</sub> O	0,0005	ИСП-51	[4]	
	Sc	603,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — N <sub>2</sub> O	0,005	ИСП-51	[37]	
	Абсорбция	Mg	285,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,0005	СФПА-4	[37]
		Zn	213,9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,001	СФПА-4	[1]
Ga		324,8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,001	СФПА-4	[1, 36]	
Pb		283,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,005	СФПА-4	[1, 36]	
Cd		228,8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,001	СФПА-4	[1, 36]	
Sb		231,1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,01	СФПА-4	[1, 36]	
Bi		223,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,005	СФПА-4	[1, 36]	
Sn		286,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,02	СФПА-4	[1, 10, 36]	
		349,0					
Ag		328,1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,0005	СФПА-4	[36]	
In		303,9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,005	СФПА-4	[37]	
Fe		248,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,005	СФПА-4	[37]	
Co		240,7	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,005	СФПА-4	[37]	
Ni		232,0	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,005	СФПА-4	[37]	
Al		309,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — N <sub>2</sub> O	0,5	СФПА-4	[37]	
Mn	297,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> — воздух	0,0005	СФПА-4	[37]		

Примечание. Анализируемые объекты: силикатные, карбонатные, сульфатные и фосфатные породы и минералы; сульфидные руды и минералы; высокоминерализованные воды; технологические растворы; тантало-титанолибаты редких земель; бокситовые руды.

более 0,5 г, что обеспечивает порог определения (в %): Li — 0,002; Rb — 0,005; Cs — 0,001; Sr — 0,05; La, Y, Sc — 0,005. Литий из-за недостаточной растворимости его карбоната необходимо определять в фильтратах после разложения навески и отделения полоторных окислов аммиаком без CO<sub>2</sub>.

Увеличить навеску до 2 г. и, следовательно, получить большую чувствительность для определения РЗЭ можно, используя разложение сплавлением со щелочью. При таком вскрытии проб и щелочном фильтрате можно определять Li, Rb, Cs, используя избыток щелочи (после нейтрализации ее серной кислотой) в качестве буферизирующей среды. Определение стронция при таком разложении затрудняется в связи с нечетким распределением стронция между осадком и раствором.

5. Использованием атомно-абсорбционного определения с предварительным экстракционным концентрированием гексаметилендитиокарбаминат-гексаметиленаммонием в бутилацетате повышена чувствительность определения меди, кобальта и никеля с 0,1 — 0,5 мкг/мл до 0,002 мкг/мл на приборе СФПА-4 и до 0,0005 мкг/мл на приборе "Перкин — Элмер". Указанная методика была применена для определения микропримесей, меди, кобальта и никеля в растворах, полученных после промывки базальтов горячей дистиллированной водой, в экспериментах, проверяющих гипотезу поступления рудного вещества в океанические осадки из донных базальтов при воздействии на последние вулканических гидротерм в зонах активного тектоно-магматизма.

6. В практике аналитических работ, использующих химические способы выделения бария из группы щелочноземельных элементов, барий считается "трудным" элементом, нечетко отделяющимся от кальция и стронция. Таким же он считался до недавнего времени и в методе эмиссионной пламенной фотометрии с использованием пламени ацетилен — воздух. Возникающая в этом пламени аналитическая пригодная молекулярная полоса бария имеет спектральные помехи со стороны стронция и кальция. Поэтому применимость ранее разработанного пламенно-фотометрического метода определения бария была ограничена содержанием в образцах стронция и кальция [23]. Применение в качестве атомизатора нового высокотемпературного пламени закиси азота — ацетилена позволило нам выделить и использовать для количественного определения бария его излучение на ионной линии 455,4 нм. Это излучение не имеет помех со стороны кальция и стронция, а также со стороны других элементов. Разработанная на этом принципе новая методика эмиссионного пламенно-фотометрического определения бария широко применяется в настоящее время в аналитической практике лаборатории физико-химического анализа ИМГРЭ. Порог обнаружения бария по этой методике независимо от состава образца составляет 0,005%.

В результате выполненной научным коллективом лаборатории физико-химического анализа работы установлена возможность эффективного использования в анализе горных пород, руд, минералов и природных вод различной минерализации методов эмиссионной и атомно-абсорбционной фотометрии пламени для группового и частного определения 28 элементов (табл. 2). По разработанным методикам производственной группы лаборатории выполнено 250 000 анализов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бурьнина А.Г., Фабрикова Е.А. Изучение условий атомно-абсорбционного определения меди, серебра, цинка, кадмия, свинца, вистума, сурьмы, олова и селена на приборе СФПА-4. — В кн.: Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород. М., 1971, вып. 2, с. 65.
2. Брицке М.Э. Анализ металлургических продуктов методом эмиссионной фотометрии пламени. М.: Металлургия, 1969.
3. Львов Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966.

4. *Марьина Н.А.* Пламенно-фотометрическое определение лантана, иттрия, европия и иттербия в минеральном сырье. — В кн.: Методы анализа редкометаллических минералов, руд и горных пород. М., 1971, вып. 2.
5. *Марьина Н.А., Фабрикова Е.А.* Пламенно-фотометрическое определение иттрия в минеральном сырье. — В кн.: Новые методические исследования по анализу редкометаллических минералов, руд и горных пород. М.: Наука, 1970.
6. *Мушко О.Л.* О чувствительности пламеннофотометрического определения цезия и других щелочных элементов в минеральном сырье. — В кн.: Методы анализа редкометаллических минералов, руд и горных пород. М., 1971, вып. 1.
7. *Мушко О.Л., Фабрикова Е.А.* О чувствительности пламенно-фотометрического определения щелочных элементов в различных пламенах. — В кн.: Редкие щелочные элементы. Пермь, 1969.
8. *Мушко О.Л., Фабрикова Е.А.* Определение зон ацетилено-воздушного пламени с максимальным излучением Li, Na, K, Rb, Cs в присутствии подавляющего ионизацию буфера. — В кн.: Методы анализа редкометаллических минералов, руд и горных пород. М., 1973, вып. 4.
9. *Мушко О.Л., Фабрикова Е.А.* Фоновый сигнал при пламенно-фотометрическом определении лития, рубидия, цезия в буферизованном пламени. — В кн.: V Всесоюз. конф. по химии и технологии редких щелочных элементов (Тез. докл.). М.: Наука, 1977.
10. *Назаренко И.И., Фабрикова Е.А., Баум Л.И.* Определение малых количеств серебра в рудах и минералах атомно-абсорбционным методом. — В кн.: Методы анализа редкометаллических минералов, руд и горных пород. М., 1971, вып. 2.
11. *Плющев В.Е., Степин Б.Д.* Аналитическая химия рубидия и цезия. М.: Наука, 1975, с. 132—134.
12. *Полузуктов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967.
13. *Прайс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976.
14. *Разумов В.А.* Атомно-флуоресцентный анализ. Состояние, применение и перспективы. — Ж. аналит. хим., 1977, вып. 22, № 3, с. 596—617.
15. *Славин В.* Атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Химия, 1971.
16. *Тарасов К.И.* Спектральные приборы. Л.: Машиностроение, 1968.
17. *Фабрикова Е.А.* Использование калия для повышения чувствительности и точности методов определения цезия фотометрией пламени. — В кн.: Тез. докл. на I Совещании по химии, технологии и аналитической химии редких щелочных металлов, Новосибирск, 1958.
18. *Фабрикова Е.А.* Повышение чувствительности и точности определения цезия в минералах методом фотометрии пламени. — Ж. аналит. хим., 1959, вып. 14, № 3, с. 41.
19. *Фабрикова Е.А.* Пламенно-фотометрическое определение малых количеств рубидия в силикатах. Там же, 1960, вып. 15, № 4, с. 427.
20. *Фабрикова Е.А.* Пламенно-фотометрическое определение щелочных металлов в силикатных породах и минералах. — В кн.: Вопросы методов изучения руд и минералов редких элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961, вып. 6.
21. *Фабрикова Е.А.* Пламенно-фотометрическое определение кларковых количеств цезия в природных образцах, обогащенных калием. — Ж. аналит. хим., 1961, вып. 16, № 1, с. 22.
22. *Фабрикова Е.А., Исаева А.Г.* Пламенно-фотометрическое определение бария в природных объектах. Там же, 1963, вып. 18, с. 329.
23. *Фабрикова Е.А., Исаева А.Г.* Совместное пламенно-фотометрическое определение стронция, кальция и бария в природных образцах. — В кн.: Экспериментально-методические исследования в области минералогии и геохимии редких элементов, М.: Изд-во АН СССР, 1963, вып. 18.
24. *Фабрикова Е.А., Баум Л.И.* Устранение влияния алюминия добавками лантана при пламенно-фотометрическом определении стронция. — В кн.: Новые методические исследования по анализу редкометаллических минералов, руд и горных пород. М.: Наука, 1970, с. 55.
25. *Фабрикова Е.А., Мушко О.Л.* Влияние температуры пламени и химического состава фотометрируемого раствора на чувствительность пламенно-фотометрического определения щелочных элементов. Там же, с. 83.
26. *Фабрикова Е.А.* К теории метода пламенной фотометрии. — В кн.: Научные собрания, М., 1971, вып. 5.
27. *Фабрикова Е.А.* Совместное влияние процесса ионизации и диссоциации на эффективность образования свободных атомов в пламени. — В кн.: Методы анализа редкометаллических минералов, руд и горных пород. М., 1971, вып. 2, с. 19.

28. *Фабрикова Е.А.* Характеристики теплового излучения, используемые в методе пламенной фотометрии; интенсивность излучения и давление атомов в пламени. Там же, вып. 1, с. 11.
29. *Фабрикова Е.А.* Оценка воспроизводимости результатов пламенно-фотометрических определений по данным лабораторного архива. Там же, вып. 2, с. 30.
30. *Фабрикова Е.А., Баум Л.И., Бурнына А.Г., Марьина Н.А., Мушко О.Л.* Методы фотометрии пламени в анализе минерального сырья. — В кн: Спектральный анализ в геологии, М., 1971, с. 236.
31. *Фабрикова Е.А.* Пламеннофотометрическое определение щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов в минеральном сырье. — В кн.: Редкометалльные месторождения, их генезис и методы исследования. М.: Недра, 1972.
32. *Фабрикова Е.А.* Оценка аналитически активной массы элемента в пламени методом электронного буферирования. — Докл. АН СССР. Сер. физ.-хим., 1973, № 2.
33. *Фабрикова Е.А., Марьина Н.А., Дубинина А.А.* Пламенно-фотометрическое определение иттрия и европия в пламени закись азота — ацетилен. — В кн: Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород. М., 1973, вып. 3, с. 16.
34. *Фабрикова Е.А., Баум Л.И.* Устранение влияния алюминия добавками лантана при пламенно-фотометрическом определении кальция. Там же, с. 8.
35. *Фабрикова Е.А., Баум Л.И.* Пламенно-фотометрическое определение Ba и Sr в пламени закись азота — ацетилен. Там же, вып. 4, с. 31.
36. *Фабрикова Е.А., Бурнына А.Г., Родина С.Л.* Атомно-абсорбционное определение меди, серебра, кадмия, свинца, индия, висмута, сурьмы и олова в сульфидных минералах. Там же, с. 21.
37. *Фабрикова Е.А., Баум Л.И., Бурнына А.Г., Марьина Н.А.* Развитие методов эмиссионной и атомно-абсорбционной фотометрии пламени применительно к анализу минерального сырья. — В кн.: Геология, минералогия, геохимия и сырьевая база редких элементов. М., 1973, с. 110.
38. *Фабрикова Е.А.* Пламенная фотометрия — современный метод анализа. — В кн.: Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород. М., 1973, вып. 4, с. 3.
39. *Фабрикова Е.А.* Состояние и перспективы развития аналитической химии лития, рубидия и цезия. — В кн.: V Всесоюз. конфер. по химии и технологии редких щелочных элементов (Тез. докл.). М.: Наука, 1977, с. 143.
40. *Фабрикова Е.А., Марьина Н.А., Мушко О.Л., Ерохина Л.Ф.* Зависимость погрешности пламеннофотометрического определения лития, рубидия, цезия от химической формы и концентрации элемента в растворе. Там же, с. 145.
41. *Feldman C., Rains T.C.* The collection and flame photometric determination of cesium. — Anal. Chem., 1964, vol. 36, p. 405—409.
42. *Grant C.L.* Atomic Absorption Spectroscopy. — ASTM. Spec. Techn. Publ., 1969, N 443, p. 37.
43. *Mavrodineanu R., Boiteux H.* Flame spectroscopy. — N.Z., 1965.

УДК 543. (076.5)

**М.Е. Викторова, А.Д. Миллер, И.С. Разина,  
В.С. Салтыкова**

## **ОБЗОР РАБОТ ЛАБОРАТОРИИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Одним из основных направлений работы лаборатории аналитической химии является полный анализ минералов и горных пород. За время существования лаборатории проанализировано более 100 000 различных проб. В результате проведенных анализов открыто более 80 новых или впервые обнаруженных на территории СССР минералов различного состава: циркониевые — власовит, сейдозерит, келдышит; скандиевый — иксиолит; минерал бериллия и олова — соренсенит, а также различные силикаты и карбонаты редких земель, титана, стронция, бария, такие как беловит, иринит, гагаринит, тундрит, сажинит, иннэлит, казаковит, умбозерит и многие другие. Можно назвать также ряд сульфидных минералов: расвумит, жозеит, галхаит, грейгит, акташит и др. Практически

все новые, открытые сотрудниками института и вошедшие в справочники минералы были проанализированы химиками нашей лаборатории.

При анализе минерального сырья широко используются фотометрические методы. В лаборатории эти методы применяются для определения ниобия, тантала, селена, теллура, галлия, таллия, германия, висмута и других элементов. С целью повышения чувствительности и точности дорабатываются и совершенствуются методы определения фтора, серы, титана, алюминия и других элементов. Для фтора выполнен этап работы, уже сейчас позволяющий вести определение с более высокими чувствительностью и точностью.

Много внимания также уделяется выделению суммы редкоземельных элементов (РЗЭ) из различных видов минерального сырья. Отделение РЗЭ от мешающих компонентов — длительный и трудоемкий процесс. Для выделения концентрата РЗЭ из фосфатного сырья для последующего определения в нем индивидуальных элементов сотрудниками лаборатории предложена схема ускоренного получения редкоземельного концентрата. Определение индивидуальных редкоземельных элементов в полученных концентратах проводили методом бумажной хроматографии и спектрального анализа.

В лаборатории продолжается исследовательская работа по применению новых методов выделения суммы РЗЭ. Для этой цели предполагается использовать такие методы, как ионный обмен и экстракция, которые позволяют, по-видимому, более быстро и полно отделять редкие земли от мешающих компонентов и сократить тем самым время проведения анализа.

Развитие геохимических работ поставило перед химиками-аналитиками задачу интенсификации методических работ, направленных на повышение чувствительности определения отдельных элементов, особенно тех, которые являются индикаторами геологических процессов. Положительный эффект повышения чувствительности определения того или иного элемента дает сочетание метода концентрирования с последующим инструментальным окончанием. Такой метод разработан нами совместно с лабораторией физико-химического анализа ИМГРЭ для определения  $1 \cdot 10^{-3} \%$  свинца с атомно-абсорбционным окончанием. Совместно с лабораторией спектрального анализа предложен метод определения  $1 \cdot 10^{-6} \%$  висмута с одновременным определением его спутников — олова, мышьяка, сурьмы, серебра, молибдена — в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \%$ .

Изучение закономерностей распределения элементов в рудах, минералах, горных породах, водах, нефтях и битумах предъявляет к методам химического анализа повышенные требования по чувствительности и точности. Определение малых количеств вещества осложняется тем, что близкие по химическим свойствам микроэлементы должны определяться на фоне преобладающего количества основных компонентов горной породы или минерала. В связи с этим важное значение приобретают те методы, которые позволяют одновременно выполнять процессы концентрирования искоемых компонентов, разделение близких по свойствам элементов и отделение сопутствующих и мешающих. Таким требованиям отвечают хроматографические методы. Последние позволяют разделять самые сложные смеси веществ. Универсальность, простота приемов, негромоздкая и несложная аппаратура, достаточная экспрессность дают возможность широко использовать методы хроматографии в анализе минерального сырья. Хроматографические методы охватывают широкий круг физико-химических процессов сорбции, ионного обмена, окисления и восста-

новления, образования осадков. С помощью этих процессов можно не только выполнять концентрирование микроколичеств различных веществ, но и одновременно осуществлять отделение одного элемента от другого.

Хроматографические методы анализа минерального сырья начали развиваться в лаборатории аналитической химии с 1963 г. За это время разработаны и внедрены в практику лаборатории методы определения Nb с чувствительностью  $2 \cdot 10^{-5} \%$ ; Sn и Bi —  $2 \cdot 10^{-4} \%$ ; одновременного определения Cu, Ni и Co в любых видах минерального сырья с чувствительностью  $2 \cdot 10^{-4} \%$  и ошибкой определения 8–12%; Mo и W, Cr и V с чувствительностью  $2 \cdot 10^{-4} \%$ ; Pt, Pd, Rh и Au в сульфидных рудах и минералах с чувствительностью 3–5  $\cdot 10^{-5} \%$ , а также Os и Ru с чувствительностью (1–3)  $\cdot 10^{-5} \%$ . Предложен метод определения сурьмы с достаточно высокой чувствительностью. Показана возможность разделения циркония и гафния и определения их в горных породах. Рассматриваемые методы позволяют разделить практически элементы всей периодической системы. Повышение чувствительности здесь обеспечивается чистотой реактивов, применяемых для идентификации зон элементов. Точность определения в значительной степени зависит от класса используемых приборов и их новизны. Методы хроматографии позволяют оперировать с минимальными объемами растворов и крайне малыми навесками.

В последние годы показана возможность создания следующих гибридных методов: а) хроматография на бумаге и нейтронная активация; б) хроматография в тонком слое адсорбента и спектрофотометрия; в) ионный обмен и спектрофотометрия или абсорбционный метод и другие. Сочетание хроматографических приемов разделения и концентрирования с инструментальными методами анализа имеет большую перспективу в анализе редких элементов.

В лаборатории развиваются также и высокочувствительные кинетические методы анализа. Разработаны и внедрены методы определения иода с пределом обнаружения  $2 \cdot 10^{-5}$ , серебра —  $2 \cdot 10^{-6} \%$ , рения —  $2 \cdot 10^{-7} \%$ . Разрабатывается высокочувствительный ( $10^{-8} \%$ ) метод определения рения в органических природных образованиях (нефти, битумы, сланцы).

Разработанные высокочувствительные методы находят применение как для анализа рудного и околорудного материала, так и для анализа вмещающих горных пород при решении ряда геохимических вопросов. Так, например, в ряде работ ИМГРЭ показаны особенности распределения иода в зоне гипергенеза медноколчеданных месторождений [1] и приуроченность иода к минералам ртути в районах ртутных месторождений [2], позволяющая более надежно использовать иод в качестве дополнительного индикатора ртутных месторождений. В совместной работе ИМГРЭ и ИГЕМ показана возможность использования микросодержаний иода в гипербазитах одного из месторождений Северного Кавказа как индикатора глубоко залегающего нефтеносного или газоносного пласта [3].

В других работах ИМГРЭ [4,5] показано, что серебро — тонкий индикатор ряда геохимических процессов, причем метод его определения внедрен в работу ВНИИМОРГЕО и ЦНИГРИ.

Метод определения рения рекомендован к утверждению НСАМ и уже сейчас внедрен в работу ряда центральных лабораторий ТГУ (например, Узбекского и Уральского). Благодаря универсальности метода при его очень высокой чувствительности [6] делаются попытки применить метод для решения некоторых геохимических задач, в которых имеют значения

колебания кларка рения с глубиной отбора [7] или в связи с возрастом пород (появлением кислородной атмосферы). Последнее отражено в совместной работе ИМГРЭ и ГИН [8].

Известно, что наличие стандартных образцов положительно сказывается на качестве выполняемых анализов. Учитывая это, лаборатория принимает активное участие в аттестации стандартов на различные виды минерального сырья и широко использует имеющиеся стандарты в практической деятельности как в разработке методов, так и в производстве анализов.

Развитие всех методов в отношении их чувствительности, точности и скорости выполнения в значительной степени зависит от оснащенности приборами, которая, к сожалению, еще не находится на должном уровне.

В лаборатории разработаны также критерии оценки качества выполняемых аналитических исследований и предложены схемы расчета экономической эффективности законченных работ по прямым затратам труда.

Одно из основных требований, которые предъявляются в настоящее время к разрабатываемым и внедряемым в практику аналитическим методам, — экономическая эффективность. При постановке темы, кроме основных научных параметров разрабатываемого метода, подсчитывается его прогнозная экономическая эффективность в сравнении с наиболее совершенными методами, которыми мы располагаем. Далее, в конце разработки выявляется ожидаемая эффективность метода и, наконец, после внедрения в практику подсчитывается конкретная реализованная экономическая эффективность аналитической разработки.

Процесс анализа вещества любым методом (физическим, физико-химическим или химическим) может быть представлен как ряд последовательных типовых операций, характер, последовательность и количество которых зависят от состава анализируемого вещества, свойств и количества определяемых компонентов и типа используемого метода. Для каждой из операций хронометрированием устанавливаются затраты времени. Используя эти данные, легко рассчитывать затраты времени на выполнение анализа по любой аналитической схеме, а значит, и его стоимость, зная стоимость одного рабочего часа. Кроме затрат времени, в основу расчетов входят стоимость используемых материалов и реагентов, а также специальные затраты на аппаратуру. Необходимо также учитывать предполагаемый, а позже реализованный объем анализов, выполняемых данным методом, так как этим определяется самоокупаемость метода.

На основе перечисленных показателей нами предложены схемы расчета экономической эффективности и выполнены обсчеты аналитических разработок, законченных за последние 5 лет в лабораториях ИМГРЭ. Кроме своей прямой задачи, т.е. определения выгоды того или иного метода, такие схемы полезны тем, что четкий показ самой технологии аналитического процесса может помочь выявлению скрытых резервов в его отдельных звеньях и способствовать дальнейшему совершенствованию метода.

Высокая экономическая эффективность может быть достигнута либо за счет специфики используемых реагентов и широких масштабов внедрения, либо за счет расширения количества элементов, определяемых из одной навески, а также упрощения аналитической схемы. Примером таких методов могут служить определения селена с диаминафталином, групповое определение меди, никеля и кобальта методом хроматографии на бумаге и др.

Поскольку аналитические работы являются неотъемлемой частью общего комплекса геохимических исследований, их аналитическая эффективность, которая рассматривалась выше, должна дополниться долей общего экономического эффекта, полученного в результате внедрения в промышленность всего комплекса работ, на основе учета сумм, затраченных на анализы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Афанасьев Г.Д., Плошко В.В., Миллер А.Д.* и др. — Докл. АН СССР, 1972, т.202, № 2.
2. *Вершковская О.В., Миллер А.Д., Крапива Л.Я.* — В кн.: Новые данные по минералогии и геохимии редких элементов. М., 1974.
3. *Гроссе Ю.И., Миллер А.Д., Борисенко Л.Ф., Куриленко Н.М.* — Экспресс-информация. Лабор. и технол. исследования и обогащение минерального сырья, 1975, № 4.
4. *Иванов В.В., Илупин И.П., Гроссе Ю.И.* — Геохимия, 1977, № 8.
5. *Иванов В.В., Миллер А.Д., Илупин И.П.* — Геохимия, 1975, № 6.
6. *Лейтес А.М., Миллер А.Д.* — Докл. АН СССР, 1977, т. 13, № 53.
7. *Миллер А.Д.* — Экспресс-информация. Сер. X. Лабор. и технол. методы обогащения минерального сырья, 1974, вып. 5.
8. *Читаева Н.А., Миллер А.Д., Гроссе Ю.И., Чистякова Н.И.* — Геохимия, 1971, № 6.

# СОДЕРЖАНИЕ

## I. РЕГИОНАЛЬНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ

В.В. Булдаков. Прогнозно-металлогенические исследования в практике геологопоисковых работ. . . . .	3
В.Е. Дибров, Д.И. Мусатов. Некоторые итоги и задачи изучения глубинного строения континентальных структур Земли. . . . .	6
И.П. Кушнарев. Конвергентность образования различных геологических структур и ее значение при поисках и оценке полезных ископаемых. . . . .	13
Э.Н. Лишневский. Стереометаллогеническое районирование и прогнозирование на основе геофизических данных. . . . .	25

## II. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ

С.М. Бескин. К проблеме номенклатуры и формационно-металлогенической типизации гранитов. . . . .	38
С.М. Кравченко. Исследование процессов дифференциации базитовых и производных магм. . . . .	53
А.Г. Жабин. Методические проблемы диагностики гидротермально-осадочной фации рудоотложения. . . . .	62

## III. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В.Г. Фекличев. Проблема построения и использования пространственно-минералогических моделей в геологопоисковой практике. . . . .	73
Н.Ф. Челищев. Ионный обмен в минералогии, геохимии и технологии редких элементов. . . . .	85
Т.Н. Чвилева, М.С. Безсмертная, Д.К. Щербачев. Современное состояние и актуальные задачи проблемы исследования рудных минералов в микровыделениях. . . . .	94
Е.Г. Проценко, И.Д. Беляева. Современное состояние проблемы метамиктности. . . . .	102
Ю.А. Пятенко. Успехи и некоторые вопросы минералогической кристаллохимии водорода. . . . .	113
А.П. Хомяков. Типоморфизм минералов ультраагпаитовых пегматитов. . . . .	124

## IV. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

К.Ф. Кузнецов, Н.В. Нечелюстов, Н.Ф. Венглинская. Основные направления дальнейшего совершенствования методики учета запасов попутных компонентов. . . . .	132
---	-----

Р.Л. Баринский. Исследование природы химической связи атомов в кристаллических соединениях и рентгеноаморфных минералах по рентгеновским спектрам. . . . .	140
Е.И. Зайцев. Ядерно-физические методы при поисках и изучении редкометалльных месторождений. . . . .	159
Л.Г. Логинова, Р.М. Арапова, Р.И. Слободчикова. Методы оптимизации условий группового количественного спектрального определения элементов-примесей в минеральном сырье . . . . .	172
Е.А. Фабрикова, Н.А. Марьина, Л.И. Баум, О.Л. Мушко, Л.Ф. Ерохина. Развитие методов фотометрии пламени в ИМГРЭ. . . . .	188
М.Е. Викторова, А.Д. Миллер, И.С. Разина, В.С. Салтыкова. Обзор работ лаборатории аналитической химии. . . . .	197

УДК 553.078

**Прогнозно-металлогенические исследования в практике геологопоисковых работ.** Булдаков В.В. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Прогнозно-металлогенические исследования требуют комплексного подхода и обязательного решения целого ряда задач, перечисляемых в статье. На разных их стадиях они сопровождаются составлением разнообразных одномасштабных карт для подготовки обобщающей итоговой карты и объяснительной записки к ней.

Библиогр. 4.

УДК 551.1

**Некоторые итоги и задачи изучения глубинного строения континентальных структур Земли.** Дибров В.Е., Мусатов Д.И. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Рассматриваются доказательства того, что общепринятая трехслойная модель не может приниматься в качестве основы для глубинных построений; ставятся задачи, которые необходимо решать по проблеме на новом уровне.

Библиогр. 20.

УДК 551.243:550.8

**Конвергентность образования различных геологических структур и ее значение при поисках и оценке полезных ископаемых.** Кушнарев И.П. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Конвергентные структуры, обладая общими морфологическими чертами типа, отличаются происхождением, геологическими условиями и глубиной образования, масштабностью проявления и распространения и другими признаками, что определяет различное их значение как потенциально рудоносных структур.

Табл. 2. Библиогр. 7.

УДК 553.078:550.3

**Стереометаллогеническое районирование и прогнозирование на основе геофизических данных.** Лишневский Э.Н. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Рассматривается современный уровень применения различных методов геофизики для объемной металлогенической оценки крупных территорий. Делается вывод, что наиболее информативными являются гравиметрические данные, позволяющие выделять наиболее перспективные рудоносные зоны, а также уверенно оконтуривать и изучать плутоногенные рудные районы.

Табл. 2. Библиогр. 33.

УДК 552.321.1.08

**К проблеме номенклатуры и формационно-металлогенической типизации гранитов.** Бескин С.М. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Предложена принципиально новая основа номенклатуры орогенных гранитов, базирующаяся на особенностях взаиморасположения зерен кварца и полевого шпата в основной массе породы. По данному критерию выделены три типа, названных физиографическими; показано, что в основе выделения естественных формаций гранитов и группировок сопутствующего оруденения лежат физиографические типы гранитов.

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. 24.

УДК 553.212

**Исследование процессов дифференциации базитовых и производных магм.** Кравенко С.М. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Изложены основы методики количественного исследования дифференцированных ассоциаций на основе модели фракционной кристаллизации Релея-

Макфи, разработанной автором, а также некоторые результаты применения названной методики для изучения апатитоносного ийолит-уртитового комплекса Хибинского массива.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. 23.

УДК 553.065.1'068.2

**Методические проблемы диагностики гидротермально-осадочной фации рудоотложения.** Жабин А.Г. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометаллических месторождений. М.: Наука, 1981.

Синтезированы критерии разных порядков, позволяющие диагностировать гидротермально-осадочную фацию рудоотложения: формы рудных тел, метатекстуры сочленения рудных тел с осадками, внутреннюю текстуру рудных тел, текстуры и структуры самих руд, симметрию зональности руд и ореолов и т.п. Перечислены также признаки метаморфогенно-тектонического преобразования гидротермально-осадочных руд.

Библиогр. 54.

УДК 550.8:549

**Проблема построения и использования пространственно-минералогических моделей в геологопоисковой практике.** Фекличев В.Г. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометаллических месторождений. М.: Наука, 1981.

Типизированы пространственно-минералогические модели поискового значения и классифицированы минералогические поисковые признаки. Минералогическое картирование рассматривается как основной метод построения пространственно-минералогических моделей.

Табл. 2. Ил. 6. Библиогр. 29.

УДК 54.132:546:549'550

**Ионный обмен в минералогии, геохимии и технологии редких элементов.** Чел и щев Н.Ф. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометаллических месторождений. М.: Наука, 1981.

Рассмотрено структурное положение ионообменных центров в минералах, разобраны особенности кислотного декатионирования минералов, а также приведены некоторые результаты изучения ионообменных свойств высококремнистых цеолитов. Показано значение ионообменных реакций в технологии и охране окружающей среды.

Табл. 3. Библиогр. 8.

УДК 549.08.086

**Современное состояние и актуальные задачи проблемы исследования рудных минералов в микровыделениях.** Чвилева Т.Н., Безсмертная М.С., Щербачев Д.К. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометаллических месторождений. М.: Наука, 1981.

На современном этапе методика исследования спектров отражения позволяет: надежно диагностировать многие рудные минералы в зернах размером ~10 мк; количественно характеризовать яркость, цвет, эффекты анизотропии, для минералов изоморфных групп судить об изменениях в химическом составе. В ИМГРЭ проведен анализ спектров отражения 200 минералов.

Ил. 6. Библиогр. 41.

УДК 552.125

**Современное состояние проблемы метамиктности.** Прощенко Е.Г., Беляева И.Д. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометаллических месторождений. М.: Наука, 1981.

Дан литературный обзор работ, отражающий точку зрения различных авторов на генезис метамиктных минералов; высказана собственная оригинальная точка зрения на механизм метамиктизации минерального вещества. Обоснована научная и практическая значимость изучения метамиктного состояния редкометаллических минералов.

Библиогр. 43.

УДК 546.11:584.3

Успехи и некоторые вопросы минералогической кристаллохимии водорода. Пятенко Ю.А. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Исходя из представления о протоне, как о "нормальном" катионе с предельно низкой координацией (1—2), рассмотрены главные аспекты кристаллохимического поведения и структурной роли атомов водорода в кристаллических постройках минералов. Проанализированы геометрические характеристики водородной связи, а также другие формы существования названного элемента — гидроксильные группы и молекулы воды.

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. 27.

УДК 552.322.2:549

Типоморфизм минералов ультраагпаитовых пегматитов. Хомяков А.П. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Рассматриваются минералогические особенности сверхщелочных пегматоидных образований Ловозерского и Хибинского массивов, обсуждаются вопросы типоморфизма характерных для этих образований титано-, ниобий- и циркосиликатов.

Табл. 2. Библиогр. 21.

УДК 553.493.042

Основные направления дальнейшего совершенствования методики учета запасов попутных компонентов. Кузнецов К.Ф., Нечелюстов Н.В., Венглинская Н.Ф. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Рассмотрены основные направления дальнейшего совершенствования методики опробования и подсчета запасов попутно извлекаемых компонентов; создания рациональной промышленной группировки попутных компонентов, метода учета извлекаемых запасов; предложены нормы и требования к детальности опробования.

УДК 549:548.73

Исследование природы химической связи атомов в кристаллических соединениях и рентгеноаморфных минералах по рентгеновским спектрам. Баринский Р.Л. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Исследование рентгеновских спектров ниобия и циркония показало, что в процессе метамиктного распада ниобатов координационное число и строение ниобиевых полиэдров не меняется. Обнаружена возможность создания рентгеноспектрального метода диагностики сульфидной и сульфатной серы в минералах, а также координационного числа алюминия и кремния в алюмосиликатах.

Табл. 6. Ил. 7. Библиогр. 16.

УДК 553.493.5:550.835.8

Ядерно-физические методы при поисках и изучении редкометалльных месторождений. Зайцев Е.И. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Рассмотрены основные результаты развития и применения комплекса нейтронно-активационного и рентгено-радиометрических методов анализа в Лаборатории ядерно-физических методов ИМГРЭ, рассматривается использование в активационном анализе полупроводниковых детекторов рентгеновского излучения. Показана возможность применения рентгено-радиометрического метода для оперативного выявления литогеохимических аномалий.

Табл. 9. Ил. 3.

УДК 553.493.5:553.08:54

**Методы оптимизации группового количественного спектрального определения элементов-примесей в минеральном сырье.** Логинова Л.Г., Арапова Р.М., Слободчикова Р.И. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

В целях повышения точности и снижения нижнего предела определения широкого круга элементов-примесей в цирконах и вольфрамитах (PЗЭ, К, Th, Sc, Nb, Ta, Zr, Hf) и халькофильных элементов в сульфидных рудах осуществляются высокотемпературные направленные химические реакции галогенирования проб в краторе электрода.

Табл. 7. Ил. 4. Библиогр. 22.

УДК 535.24

**Развитие методов фотометрии пламени в ИМГРЭ.** Фабрикова Е.А., Марьина Н.А., Баум Л.И., Мушқо О.Л., Ерохина Л.Ф. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Приведен краткий обзор последних достижений в развитии методов фотометрии пламени в СССР и за рубежом. На основе исследований, проведенных в Лаборатории физико-химического анализа ИМГРЭ, разработаны эффективные методики группового и частного определения 28 элементов методами эмиссионной и атомно-абсорбционной фотометрии пламени применительно к анализу руд, пород, минералов и природных вод различной минерализации.

Табл. 2. Библиогр. 43.

УДК 543. (076.5)

**Обзор работ лаборатории аналитической химии.** Викторова М.Е., Миллер А.Д., Разина И.С., Салтыкова В.С. — В кн.: Методические аспекты изучения редкометалльных месторождений. М.: Наука, 1981.

Перечислены основные направления работы Лаборатории аналитической химии: полный анализ минералов и горных пород, фотометрическое определение отдельных элементов, выделение суммы редкоземельных элементов. Большое внимание уделено концентрированию микроколичеств элементов различными способами. Описано развитие в лаборатории хроматографических и высокочувствительных кинетических методов определения различных элементов.

Библиогр. 8.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ  
РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

*Утверждено к печати  
Институтом минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов*

Редактор издательства *Т.Б. Гришина*  
Художник *Г.А. Астафьева*  
Художественный редактор *Т.И. Алексеева*  
Технический редактор *Г.И. Астахова*  
Корректор *В.Н. Пчелкина*

ИБ № 21437

Подписано к печати 08.04.81. Т-03094  
Формат 60х90 1/16. Бумага офсетная № 1  
Печать офсетная. Усл.печ.л. 13,0. Уч.-изд.л. 16,6  
Тираж 800 экз. Тип. зак. 73  
Цена 2р. 90к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7,  
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90  
Ордена Трудового Красного Знамени  
1-я типография издательства "Наука",  
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

3468