

Н. А. Солодов, Л. С. Балашов, А. А. Кременецкий

ГЕОХИМИЯ

Li

ЛИТИЯ

Rb

РУБИДИЯ

Cs

И ЦЕЗИЯ

Н. А. Солодов,
Л. С. Балашов,
А. А. Кременецкий

**ГЕОХИМИЯ
ЛИТИЯ,
РУБИДИЯ
И ЦЕЗИЯ**



Москва "Недра" 1980



222

УДК 550.4:553.493:546.34:546.35:546.36

Солодов Н.А., Балашов Л.С., Кременецкий А.А. Геохимия лития, рубидия и цезия. М., Недра, 1980: 233с.

В монографии на основании обобщения 55 тыс. анализов освещено распределение редких щелочных металлов. Подсчитаны их кларки в магматических (ультраосновных, основных, средних, кислых, щелочных) глубинных и излившихся породах, метаморфических и осадочных образованиях, в природных минерализованных водах, а также в минералах. Охарактеризована геохимия лития, рубидия и цезия в месторождениях редкометальных гранитов, пегматитов, околосапфиритовых метасоматитов, грейзенов и др. Дан анализ факторов, приводящих к рассеянию и концентрации лития, рубидия и цезия в земной коре, и их поведения в главных геологических процессах. Выявлены геохимические провинции и эпохи.

Для специалистов в области геохимии и металлогении рудных месторождений редких металлов, а также для гидрогеологов.

Рецензент д-р геол.-минер. наук Д.А. Минеев

С 20805-480
043(01)-80 380-80 1904020000

© Издательство
"Недра",
1980

ПРЕДИСЛОВИЕ

Редкие щелочные металлы за последние 40 лет стали играть большую роль в промышленности наиболее развитых стран мира. Мировое производство лития и его разнообразных продуктов (в пересчете на металл) сейчас исчисляется тысячами тонн, цезия — десятками тонн, а рубидия — тоннами, не считая тех их количеств, которые поступают вместе с литиевыми минералами в шихту при производстве керамики, стекол и ситаллов без предварительного извлечения этих элементов.

По подсчетам специалистов США годовое потребление лития в стране к 2000 г. возрастет до 30 тыс. т за счет его эффективного использования в алюминиевой промышленности, и особенно в связи с тем, что литиевые электробатареи и аккумуляторы оказались во много раз компактнее, долговечнее и эффективнее всех других традиционных химических источников тока. В будущем большее потребление лития ожидается при производстве сверхлегких конструкционных материалов.

Специалисты предсказывают к 2000 г. увеличение потребления рубидия в капиталистических и развивающихся странах до 1000 т в год, особенно в качестве катализаторов в химической промышленности, а цезия до нескольких сотен тонн из-за его самой легкой способности к ионизации, благодаря чему он может получить большое применение в плазменных процессах.

Намечающийся рост мирового потребления редких щелочных металлов ставит серьезную задачу выявления масштабных и притом дешевых источников минерального сырья для их производства в необходимых количествах. В решении этой задачи ключевую роль играет геохимия, изучающая наиболее общие и фундаментальные закономерности рассеяния и концентрации элементов в земной коре.

В предлагаемой работе обобщены результаты большей частью оригинальных (свыше 55 000) анализов пород, руд, минералов и минерализованных вод на щелочные металлы. Это позволило существенно уточнить кларки лития, рубидия и цезия, а для некоторых геологических образований впервые дать подробно проработанные оценки среднего содержания данных элементов.

В данной работе Л.С. Балашов охарактеризовал геохимию редких щелочных металлов в природных высокоминерализованных водах, а А.А. Кременецкий — геохимию лития, рубидия, цезия в нефузивных, осадочных и метаморфических породах, олопегматитовых метасоматитах, кислых вулканических стеклах и гидротермально измененных вулканогенно-осадочных отложениях. Все остальные вопросы в книге освещены Н.А. Солодовым, который также выполнил и ее общую редакцию.

Анализ щелочных элементов производился методом фотометрии пламени по методике, разработанной Е.А. Фабриковой. Определения выполнены в лабораториях Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) под руководством Е.А. Фабриковой, Броннишкой геолого-геохимической экспедиции ИМГРЭ под руководством Л.П. Гульбы, Всесоюзного научно-исследовательского института гидрогеологии и инженерной геологии (ВСЕГИНГЕО) под руководством И.Ю. Соколова. При определении лития чувствительность анализа $0,00005\%$ в сухом образце, рубидия $0,001\%$, цезия $0,0005\%$. Погрешность метода для малых концентраций элементов ($0,000n - 0,0n\%$) не превышала $15-20\%$, для больших ($0,n - n\%$) - $7-5\%$. Несколько сот проб, когда требовалась особо высокая чувствительность анализа по рубидию и цезию, было проанализировано методом нейтронной активации на Белоярской атомной станции, в лаборатории под руководством Е.Н. Панкова. Чувствительность метода по обоим металлам $0,0001\%$.

Авторы выражают благодарность руководителям и коллективам аналитиков вышеупомянутых лабораторий за высококачественные анализы проб; О.И. Будянской, И.Н. Даричевой и Л.Г. Литвиненко за помощь в подготовке работы к печати; чл.-корр. Л.Н. Овчинникову за содействие в ее публикации; В.И. Белькову, О.Н. Волинцу, В.С. Гладких, А.В. Гушину, Э.А. Дмитриеву, А.И. Ивлиеву, К.Б. Кежежинскому, В.И. Кицулу, Л.И. Лебедевой, И.П. Лебедевой, В.Г. Сахно, Д.Н. Фрих-Харе за любезное предоставление проб и образцов для анализа; А.А. Беусу, Т.Ф. Бойко, Т.Н. Большаковой, Е.И. Кутуковой, Н.Е. Залашковой, В.В. Ляховичу, Д.А. Минееву, Н.Г. Сре-тенской, Н.С. Самсоновой, Е.И. Семенову, Ю.И. Филипповой, В.А. Хвостовой за анализы минералов на редкие щелочные металлы.

ВВЕДЕНИЕ

Литий был открыт в 1817 г., однако до 30-х гг. XX столетия сведения об его геохимии были настолько недостоверны, что В.И. Вернадский (1926) в своих геохимических рядах поставил этот элемент в одну группу с щелочными металлами. И лишь в 30-е гг. В.М. Гольдшмит показал, что литий геохимически близок не столько к щелочным металлам, сколько к магнию и закисному железу в связи со сходством их ионных радиусов. С работ В.М. Гольдшмита [1933], Л.В. Штрока [1936], Ю.М. Толмачева и А.Н. Филиппова [1936] и начинается изучение геохимии лития. Эти исследователи выполнили первые определения его содержаний в наиболее распространенных породах и минералах. В 40, 50 и 60-е гг. в СССР и за рубежом были опубликованы десятки работ, в которых, как правило, приводились анализы лишь отдельных пород и минералов (см. список литературы).

Геохимия рубидия и особенно цезия до самого последнего времени была изучена чрезвычайно слабо, несмотря на то что со дня их открытия прошло более ста лет (рубидий открыт в 1861 г., а цезий в 1860 г.). Одним из первых исследователей их распространения в земной коре был В.И. Вернадский (1908, 1909, 1914), определивший содержание рубидия и цезия в образцах каплевых полевых шпатов. До 40-х гг. сведения о распространении рубидия и цезия в отдельных минералах и породах носили сугубо отрывочный характер (см. список литературы).

Более основательные работы по геохимии рубидия и цезия, насыщенные оригинальным материалом, появляются лишь в 50-е гг. Это работы Л.Х. Аренса [Аренс Л.Х., Либенберг У.Р., [1952], А.Ф. Соседко [Боровик-Романова Т.Ф., Соседко А.Ф., 1957; Соседко А.Ф., 1961], М.Д. Дорфмана [1952], А.А. Ситнина и Л.И. Сажинной [1959] и др.

Первую попытку обобщения материалов по распределению редких щелочных металлов в породах земной коры предпринял Э.Л. Хорстман [Horstman E.L., 1957]. Эти данные затем были использованы в сводках К.К. Турекяна, К.Х. Ведополя [Turekian K.K., Wedenohl K.H., 1961] и других исследователей, а сведения по магматическим породам - А.А. Беусом [Беус А.А., Ойзерман М.Т., 1965]. Однако работа Э.Л. Хорстмана базировалась на явно некачественных анализах, выполненных методом фотометрии пламени с предварительным удалением мешающих ионов (кроме кальция и магния) "мокрым" химическим путем. Этот метод, по признанию самого автора, дает "слегка заниженные" результаты, особенно для рубидия. Мы же можем утверждать, что не только для рубидия, но и для цезия, причем для последнего результаты занижены

больше всего. Э.Л. Хорстман не обнаружил цезий ни в одной магматической породе, кроме гранитов, в которых он нашел всего лишь 0,0001 % цезия. Это примерно в 5-8 раз меньше по сравнению с данными большинства предыдущих исследователей.

В последующие годы вышел в свет ряд монографий, в которых дана характеристика поведения рубидия и цезия в гранитоидах [Гаусон Л.В., 1961, 1977; Ставров О.Д., 1963, 1978] и изоменных гранитах - апогранитах ["Альбитизированные", 1962]. Геохимия лития, рубидия и цезия в гранитных редкометалльных пегматитах охарактеризована в работах Н.А. Солодова [1958-1978]. Однако все эти работы посвящены хотя и очень важным, но все-таки отдельным генетическим типам природных геологических образований или отдельным процессам и не дают цельной картины геохимических путей миграции рубидия и цезия в земной коре.

В изучении геохимии лития, рубидия и цезия за последние 15 лет произошли большие качественные и количественные изменения, которые связаны, с одной стороны, с признанием большой роли редких металлов в современной промышленности, новой и оборонной технике, а с другой - с широким внедрением в геологическую практику дешевых и высокочувствительных методов массового анализа на редкие щелочные элементы и в первую очередь таких, как фотометрия пламени и нейтронно-активационный. В результате только в ИМГРЭ за последние 15-20 лет по единой методике были проанализированы на все щелочные металлы десятки тысяч проб минералов, пород, руд, природных минерализованных вод, что естественно ставит геохимию на качественно новую строго количественную высокоточную основу.

Все предыдущие обобщения по геохимии редких щелочных металлов, особенно работы по их кларкам [Виноградов А.П., 1956, 1962; Хорстман Э.Л., 1957; Турекьян К.К., Веполь К.Х., 1961, Солодов Н.А., 1969; Коган Б.И., Названова В.А., Солодов Н.А., 1971], базировались в значительной степени на использовании литературных данных суммированием разнохарактерных анализов, выполненных многими исследователями в разные годы и различными методами и методиками. Естественно, это накладывало на них существенный отпечаток, выражавшийся в противоречивости публикуемых материалов. Большинство исследователей занималось лишь какой-то одной группой пород, в результате сопоставление данных различных авторов не всегда было корректно из-за различий в методах анализа. Особенно, если учесть, что при чувствительности на границе с кларком погрешность определения элементов бывает довольно существенной.

Основу данной работы составляют анализы, выполненные в лабораториях ИМГРЭ. Здесь использованы не только результаты анализов образцов пород, руд, минералов и вод из авторских коллекций но и аналитические материалы других сотрудников института. Больше

количество аналитических данных по водам получено во ВСЕГИНГЕО, где метод анализа был тот же. Таким образом, положенные в основу монографии аналитические данные полностью сопоставимы, и, следовательно, полученные на их базе обобщения должны отличаться достаточно высокой корректностью и надежностью.

ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ В ПРИРОДЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В МИНЕРАЛАХ

ОСНОВНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

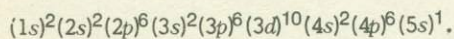
В периодической системе элементов Д.И. Менделеева литий, рубидий и цезий находятся в подгруппе щелочных металлов первой группы. В природе известны два устойчивых изотопа — ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$, распространенность которых соответственно составляет 7,52 и 92,48 %.

Атомы лития имеют сферическую симметрию типа атомов благородных газов. Электронная структура атома $(1s)^2(2s)^1$. Литий — металл серебристо-белого цвета, мягкий, легко режущийся ножом, очень пластичный; самый легкий из всех известных в природе металлов: плотность 0,534 г/см³. Температура плавления 180 °С, кипения 1330 °С. Большинство солей лития сравнительно хорошо растворимо в воде и органических растворителях (спирт, эфир и др.). Исключение составляют Li_2CO_3 и особенно Li_3PO_4 , которые плохо растворяются в воде.

По химическим свойствам литий очень близок к натрию, калию, рубидию и цезию. Однако по кристаллохимическим свойствам (табл. 1) и в основном по размеру радиуса иона он резко отличается от других щелочных элементов и в особенности от калия, рубидия и цезия. Ближе всего из щелочных металлов по размеру ионного радиуса литий стоит к натрию, из элементов других групп — к двухвалентному железу и магнию, в меньшей степени — к алюминию. В природных соединениях литий, как правило, находится в шестерной координации, изоморфно замещая Mg, Fe²⁺ и Al, находящиеся также в шестерной координации. И только в пелитите он имеет четверную координацию.

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

Электронная структура атома рубидия следующая:



Рубидий — очень мягкий металл серебристо-белого цвета. Он, как и все щелочные металлы, характеризуется небольшой плотностью 1,5 г/см³, малой твердостью 0,3, низкой температурой плавления 39 °С, хорошей электропроводностью.

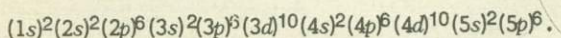
Некоторые свойства лития, рубидия, цезия и
других элементов

Эле- мент	Поряд- ковый номер	Атомная масса	Координа- ционное число [Green J., 1959 г.]	Радиус атома, Å [Бе- лов Н.В., 1954 г.]	Радиус иона, Å [Бо- кий Г.Е., 1954 г.]	Радиус гидратиро- ванного иона, Å [Коттон М., 1960 г.]	Ионный потенци- ал, В [Кэй, Лэби, 1949 г.]	Потенци- ал иони- зации, эВ	Электростатическая энергия, ккал/г. атом	Энергия гидратации, ккал/г. атом
Li	1	6,940	6	1,56	0,68	3,4	1,47	5,39	125	121
Be	4	9,013	4	1,12	0,34	-	2,94	18,14	210	-
Na	11	22,997	6	1,91	0,98	2,76	1,02	5,14	118	98
Mg	12	24,320	6	-	0,74	-	-	14,97	174	-
Al	13	26,97	6	-	0,57	-	5,26	28,31	220	-
K	19	39,100	12	2,38	1,33	2,32	0,75	4,34	100	80
Fe ²⁺	26	55,840	6	-	0,80	-	4,50	16,24	185	-
Rb	37	85,480	12	2,5	1,49	2,28	0,67	4,16	97	74
Cs	55	132,910	12	2,70	1,65	2,18	0,60	3,88	89	63
Tl	81	204,39	12	1,71	1,49	-	0,67	6,11	140	-

В природных процессах рубидий ведет себя как одновалентный элемент. Обычно он тесно ассоциирует с калием, цезием, тапшием, литием и натрием. По своим кристаллохимическим свойствам и размеру ионного радиуса рубидий очень близок к К, Тl и в меньшей степени к цезию и резко отличается от лития и натрия (см. табл. 1).

У цезия имеется только стабильный изотоп ^{133}Cs . Кроме того, известно много искусственно полученных изотопов с массовыми числами от 123 до 144. Период полураспада большинства этих изотопов колеблется от нескольких секунд до 13,7 дня, и лишь у ^{134}Cs , ^{137}Cs и ^{135}Cs составляет соответственно 2, 3 года, 33 года и $3 \cdot 10^6$ лет.

Атомы цезия имеют шаровое строение, подобно атомам благородных газов. Электронную структуру атома цезия можно представить выражением:



Цезий — серебристо-белый металл, мягкий, тягучий. Удельная плотность его $1,903 \text{ г/см}^3$ при 20°C ; температура плавления $28,5^\circ\text{C}$, теплота плавления — $3,76 \text{ кал/г}$, температура кипения 670°C . Кристаллическая решетка кубическая, объемно-центрированная; размер ячейки $a_0 = 6,05 \text{ кх}$. Во всех природных соединениях цезий выступает как одновалентный положительный катион.

Литий, рубидий и цезий, как и подавляющее большинство других металлов, имеют три основные формы нахождения в природе: 1) собственные минералы, 2) примесь в других, несобственных, минералах, 3) растворимые соединения в природных водах. Большая часть редких щелочных металлов находится в рассеянном состоянии среди несобственных минералов; значительна их доля также в природных минерализованных водах, и лишь совсем малая часть этих элементов образует собственные минералы. При этом по сравнению с двумя другими у лития относительно гораздо большая часть находится в форме концентрации, а у рубидия — самая малая.

Газообразные соединения редких щелочных металлов в природе неизвестны. Однако вблизи вулканов они могут находиться в форме аэрозолей, но распространенность этой формы нахождения в природе ничтожна, и мы ее в дальнейшем касаться не будем.

СОБСТВЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ*

Обычно под собственным минералом понимается такое природное соединение, которое обладает отличной от других соединений кристаллической структурой и (или) химическим составом. Однако

* В написании раздела принимала участие М.В. Скосырева.

содержание редких щелочных металлов во многих минералах изменяется от ничтожных долей процента до целых процентов. И в таких случаях трудно провести границу между собственным минералом редкого щелочного металла, литиевой (рубидиевой или цезиевой) разновидностью породообразующих минералов и литийсодержащим (рубидий-, цезийсодержащим) минералом.

Условно мы будем считать собственным минералом редкого щелочного металла такие минеральные виды, в которых его содержание превышает 0,1 атомного количества в кристаллохимической формуле, не обращая внимания на те случаи, когда название минерала звучит как его химическая разновидность, например цезиевый берилл, литиевый фенгит и т.п.

При таком условии в настоящее время в природе установлены 42 минерала лития, 4 минерала рубидия и 7 минералов цезия, т.е. за последние 15 лет их число примерно удвоилось (табл. 2).

подавляющее большинство собственных минералов редких щелочных металлов встречается в месторождениях, связанных с кислыми породами, причем в основном в гранитных пегматитах. Лишь единичные минералы лития (согдианит, дарациозит, бреннокит, сугилит, протопитионит и тайниопит) и цезия (куплетскит и цезиевый астрофиллит) образуются в основном в щелочных породах и связанных с ними метасоматитах и пегматитах. Циннвальдит и монтебразит встречаются также в грейзеновых месторождениях, а авогадит в возгонах на стенках кратеров вулканов. Светлые сплюды и изредка сподумен отмечаются в кислых редкометалльных гранитах, а железо-магниевые сплюды - в щелочных редкометалльных гранитах.

Таблица 2

Собственные минералы лития, рубидия, цезия

Минерал	Формула	Содержание, %		
		Li ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
	Литий			
Литиофорит	(Mn, Li) ₂ O · MnO · H ₂ O	1,3	Не определялось	
Согдианит	KNa ₂ Li ₂ (Fe, Zr)Si ₁₂ O ₃₀	3,7	"	"
Дарациозит	KNa ₂ Li(Mn, Zn, Zr)Si ₁₂ O ₃₀	1,7	"	"
Бреннокит	KLi ₃ SnSi ₁₂ O ₃₀	4,0	"	"
Сугилит	(K, Na)Fe ³⁺ , Ti, Fe ²⁺) ₂ (Li, Al, Fe ³⁺) · Si ₁₂ O ₃₀ · H ₂ O	3,1	"	"
Намбулит	LiNdMn ₈ Si ₁₀ O ₂₈ (OH) ₂	1,55	"	"
Цекстерит	LiNd(Zr, Ti, Hf)Si ₆ O ₁₅	2,8	"	"
Эльбаит	Nd(Li, Al) ₃ Al ₆ B ₃ Si ₆ O ₂₇	1,7-2,5	"	"

Минерал	Формула	Содержание, %		
		Li ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
Петалит	LiAlSi ₄ O ₁₀	2,0-4,1	Не определялось	
Либерит	Li ₂ BeSi ₄ O ₁₀	23,4	"	"
Эвкриптит	LiAlSiO ₄	6,1	"	"
Сянхуапит	Li ₂ Ca ₃ [BeSiO ₄] ₃ F ₂	5,8	"	"
Сподумен	LiAl[SiO ₃] ₂	5,9-7,6	0,02- 0,05	0,005- 0,02
Бикитаит	LiAl[SiO ₃] ₂ ·H ₂ O	6,5	Не определялось	
Балиофиллит	BaMg ₂ LiAl ₃ [Si ₂ O ₆] ₂ (OH) ₈	2,0	"	"
Гольмквистит	Li ₂ (Mg, Fe ²⁺) ₃ (Fe ³⁺ Al) ₂ Si ₄ O ₁₁ × ×(OH, F) ₂	2,1-3,5	0,03- 0,5	0,03- 0,04
Клиногольмквистит	(Na, Ca)(Al, Li, Mg, Fe)Si ₈ O ₂₂ (OH, F) ₂	3,4	Не определялось	
Литиевый фангит	K(Li, Al, Mg) ₂ Al _{0,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH, F) ₂	1,0	0,03	0,02
Криофиллит	K(Li, Fe, Al) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (F, OH) ₂	1,2-2,9	0,2- 0,8	0,02- 0,03
Масутомипит	K ₂ (Mn, Fe) ₂ Li ₂₋₃ Al ₂ [Al ₂₋₁ Si ₆₋₇ O ₂₀] ₁ ·F ₃₋₂ OH ₁₋₂	4,45	1,5	Не опре- деде- лялось
Лепидолит	KLi _{1,5} Al _{1,5} [AlSi ₃ O ₁₀](F, OH) ₂	4,1-5,5	0,4- 1,2	0,3- 1,0
Полипитионит	KLi ₂ Al[Si ₄ O ₁₀](F, OH) ₂	5,5-8,8	1,6	0,03- 0,05
Протолитионит	K(Li, Fe, Al, Mg) ₃ [AlSi ₃ O ₁₀] (OH, F)	1,5-2,8	0,4- 0,6	0,01- 0,07
Тайниолит	KLiMg ₂ [Si ₄ O ₁₀]F ₂	2,4-3,8	0,2	Не опре- деде- лялось
Гекторит	(Mg, Li) ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O	1,2	Не определялось	
Битиит	CaAlLi ₂ [(Al, Be) ₂ Si ₂ O ₁₀](OH) ₂	2,7	"	"
Баратовит	KLi ₂ Ca ₃ Ti ₂ Si ₁₂ O ₃₇ F	2,1	"	"

Минерал	Формула	Содержание, %		
		Li ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
Кукеит	LiAl ₄ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₈	4,3	0,001- 0,008	Не обна- ружено
Манандонит	LiAl ₄ [AlBSi ₂ O ₁₀](OH) ₈	4,0	Не определялось	
Родишит	KNaLi ₄ Al ₄ Be ₃ B ₁₀ O ₂₇	7,8	"	"
Трифипит-лито- офипит	Li(Fe, Mn)PO ₄ -Li(Mn, Fe)PO ₄	6,1 - 8,6	Не обна- ружено	0,002
Литиофосфат	LiPO ₄	37,1	Не определялось	
Сиклерит	Li _{<1} (Mn ²⁺ , Fe ³⁺)PO ₄	До 3,8	"	"
Амблигонит - монтебразит	LiAlPO ₄ F-LiAlPO ₄ OH	6,0 - 9,0	0,001	0,001 0,004
Гебронит	LiAlPO ₄ (F, OH)	9,1	Не определялось	
Таворит	LiFe ³⁺ PO ₄ OH	7,6	Не определялось	
Бертосаит	(Li, Na) ₂ (Ca, Fe, Mn)Al ₄ (PO ₄) ₄ (OH, F) ₄	4,2	"	"
Бастинит	5(Mn, Fe, Li)O · 2P ₂ O ₅ · nH ₂ O		"	"
Папермоит	Li ₂ SrAl ₄ (PO ₄) ₄ (OH) ₄		"	"
Криолитионит	Na ₃ Li ₃ Al ₂ F ₁₂	11,5- 12	"	"
Рубидий				
Рубидиевый микроклин	(K _{0,8} Rb _{0,2})[AlSi ₃ O ₈]	0,05 - 0,15	2,9 - 3,1	0,2
Литиево-руби- диевый фенгит	(K _{0,84} Rb _{0,16})(Al, Mg, Li) ₂ × × [AlSi ₃ O ₁₀](OH, F) ₂	1,9 - 2,2	1,7 - 2,9	0,8 - 0,9
Рубидиевый мусковит	(K _{0,82} Rb _{0,18})Al ₂ [AlSi ₃ O ₁₀] (OH, F) ₂	0,1	3,9	0,4
Рубидиевый лепидолит	(K _{0,79} Rb _{0,21})Al _{1,5} Li _{1,5} [AlSi ₃ O ₁₀ · (OH, F) ₂	4,2 - 5,0	3,7 - 4,5	0,8 - 1,0
Цезий				
Поплушит	CsAlSi ₂ O ₆ · nH ₂ O	0,03 - 0,34	0,15 - 0,8	25,7 - 32,3
Воробьевит (морганит)	(Cs, Be) ₃ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]	0,2 - 0,5	0,003 - 0,005	2,5 - 7,5

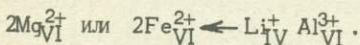
Минерал	Формула	Содержание, %		
		Li ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
Цезиевый биотит	$(K_{0,46}Rb_{0,08}Cs_{0,24}Ca_{0,12})_{0,90} \times (Mg, Fe, Al)_3$	0,4 - 0,6	1,4 - 1,6	3,9 - 7,1
Цезий-куплетскит	$[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ $(Cs_{1,22}K_{0,35}Na_{1,14}Ca_{0,09})_{2,8} \times (Mn, Fe)_7$ $[Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_5]$	0,46	0,18	11,6
Цезиевый астропилит	$(Cs_{1,15}K_{0,67}Na_{1,35})_{2,94} \times$ $\times (Fe, Mn)_7 Ti_2 [Si_8O_{24}] \times$ $\times (O, OH, F)_7$	0,27	0,27	10,8
Родицит	$(K, Cs)Si_4Al_4Be_3B_{10}O_{2,7}$	Не определялось		До 5,0
Авогадрит	$(K, Cs)[B, F]_4$	"	"	-

Большинство минералов лития представлено силикатами (28 видов) и фосфатами (11 видов). Кроме того, выявлен один окисел, один борат и один фторид. Все минералы рубидия встречаются только среди класса силикатов, а из семи минералов цезия пять являются силикатами и два боратами.

Содержание лития в его минералах обычно составляет 1-4 % (в пересчете на металл). Лишь у литиофосфата оно достигает 18% и у либерита 11 %. Обычно низкое весовое содержание окиси лития в собственно литиевых минералах (0,6-12 %) объясняется преимущественно очень малой атомной массой лития, а также тем, что его минералы, как правило, представляют собой двойные соли. Образование литием двойных солей, по-видимому, обусловлено малыми значениями его энергетических показателей, поэтому он не может строить самостоятельные кристаллические структуры и нуждается в помощи энергетически более "сильных" элементов.

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

В собственно литиевых минералах и минералах-носителях для лития особенно характерен гетеровалентный изоморфизм. В природе наиболее широко проявлено изоморфное замещение магния и двухвалентного железа литием по схеме:



Этот вид изоморфизма наблюдается в широких пределах в изоморфном ряду биотит-циннвальдит-лепидолит, а также в литиевых хлоритах, роговой обманке и турмалине.

В спудах В.Л. Барсуков [1957] допускает изоморфное замещение магния литием по схеме $Mg_{VI}^{2+} Fe_{VI}^{3+} \leftarrow Li_{VI}^{+} Sn$. Кроме того, М.В. Кузьменко [1961] предполагает изоморфное замещение в биотитах магния литием при соответствующей компенсации валентностей с одновременным замещением титана ниобием $Mg^{2+} Ti^{4+} \leftarrow Li^{+} Nb^{5+}$, а в мусковитах замещение алюминия литием с компенсацией валентностей за счет одновременного замещения алюминия ниобием и танталом $2Al_{VI}^{3+} \leftarrow Li(Nb, Ta)^{5+}$.

В биотите известно также изоморфное замещение магния в шестерной координации и алюминия в четверной координации литием и кремнием по схеме $Mg_{VI}^{2+} Al_{VI}^{3+} \rightleftharpoons Li_{VI}^{+} Si_{VI}$ [Семенов Е.И., 1959]. В железо-магниевого спудах возможен изоморфизм путем замещения MgO на LiF или на $LiOH$. Установлено, что соединение MgO и LiF при кристаллизации образуют сходные формы и являются изоструктурными.

При отсутствии в спудах магния и двухвалентного железа (ряд мусковит-лепидолит) изоморфное замещение алюминия литием проявляется более широко по схеме $Al_{VI}^{3+} 2Al_{VI}^{3+} \leftarrow Li_{VI}^{+} 2Si_{VI}^{4+}$ и ограничено - по схеме $2Al_{VI}^{3+} 3Al_{VI}^{3+} \leftarrow 3Li_{VI}^{+} 3Si_{VI}^{4+}$, т.е. при одновременном замещении части алюминия кремнием [Гинзбург А.И., Берхин С.И., 1953].

В хрупких спудах (маргарит-битит) часть алюминия замещается литием и бериллием. В этом случае образуются $Li-Be$ -маргарит-битит. При замещении же в них части кальция натрием и литием образуется эфесит. Такой вид изоморфизма возможен только в особо благоприятных для этого структурах типа хрупких спуд, характеризующихся большими расстояниями между слоями (пакетами) и поэтому вмещающих добавочный катион.

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

Содержание рубидия в его собственных минералах составляет всего 1,5-4 %, поскольку ни в одном из них он не имеет самостоятельной позиции, а везде замещает калий. Содержание цезия лишь в полуплите превышает 30 %, в цезиевом астрофиллите и цезий-куплетските достигает 12 %, а в остальных составляет единичные проценты, так как он тоже не имеет в них самостоятельной позиции, замещая калий или располагаясь в структурных полостях.

Современные представления о форме нахождения редких щелочных элементов в наиболее распространенных собственных минералах кратко рассматриваются ниже

Турмалин (эльбаит). В зависимости от характера изоморфных замещений турмалин характеризуется наличием нескольких разновидностей: Присутствие редких щелочных металлов: лития, наиболее характерно для турмалинов эльбаитового состава - рубеллита (0,11-1,9, чаще 0,5-1,7 %) и индигопита (0,12-1,7 %), т.е. алюминиевых

членов изоморфного ряда. Концентрация лития в шерле не превышает 0,8 %, обычно составляя сотые доли процента. По данным Г.П. Барсанова, М.Е. Яковлевой [1965], присутствие лития в турмалине обусловлено изоморфным замещением алюминия в его структуре. Предполагается [Сливко М.М., 1962], что вхождение лития вместе с алюминием в структуру турмалина происходит тогда, когда все железо в процессе минералообразования исчерпано, и может быть описано схемой $2\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{LiAl}^{+3}$ при переходе от шерла к эльбаиту. Это согласуется с присутствием эльбаита в пегматитах с пониженной железистостью. Концентрация рубидия и цезия в рассматриваемом минерале обычно составляет тысячные доли процента, редко сотые и, возможно, связана с присутствием газожидких включений.

Калиевый полевой шпат. Наибольшие концентрации редких щелочных металлов в калиевом полевоом шпате характерны для рубидия вплоть до образования рубидиевого микроклина (до 3,1 % Rb_2O). Концентрации цезия в нем не превышают 0,2 %, лития — обычно сотые доли процента и менее. По данным наиболее полного исследования калиевого полевого шпата, выполненного В.Л. Боруцкой [Боруцкая В.Л., 1975; Боруцкая В.Л., Филиппова Ю.И., 1976], с применением метода микроанализатора весь рубидий замещает калий. Экспериментальные результаты синтеза рубидиевого микроклина свидетельствуют о неограниченной изоморфной емкости этого минерала по отношению к рубидию [Боруцкая В.Л., 1975], в то время как по отношению к цезию она не превышает 0,2 %.

При изучении синтетических образцов с большим содержанием цезия методом микроанализатора установлено присутствие в нем собственно цезиевого минерала (поллуцита) в виде очень мелких вкрапленников.

Проведенные исследования показали, что повышенные содержания рубидия наблюдаются не только в моноклинной неупорядоченной модификации калиевого полевого шпата, но и в максимально упорядоченной модификации — микроклине и, следовательно, рубидий не оказывает стабилизирующего влияния на упорядоченные структуры калиевого полевого шпата, как это предполагалось ранее [Гордиенко В.В., 1970].

Сподумен. Т.Н. Иванова и В.Г. Фекличев [1976] установили, что когда в структуре сподумена наблюдается дефицит лития, происходят компенсация примесями натрия, кальция, калия, цезия и оксония и замещение алюминия железом и магнием. Показательны постоянно наблюдающиеся избыток алюминия и недостаток лития, что позволяет предположить нахождение части алюминия в шестерной координации на месте лития.

Поллуцит. Л.Г. Фельдман и М.А. Плескова [1977] делают вывод о структурной эквивалентности в решетке минерала позиций цезия и воды и неэквивалентности позиций цезия (рубидия и калия) и натрия (а также кальция, железа, лития). В поллуците

нет прямого изоморфного замещения цезия натрием, а происходит вытеснение атомов цезия молекулами воды с одновременным заполнением самостоятельных структурных позиций ионами натрия, обеспечивающими сохранение электростатического баланса.

Так как содержание лития в поплуцитах (даже одного место-рождения) изменяется по данным анализов в слишком широких пределах, его нельзя рассматривать в качестве структурной примеси. Предполагается, что содержание окиси лития в чистом поплуците не должно превышать сотых долей процента, а более высокие содержания (иногда почти до 1,5 %) обусловлены наличием литиевых минералов (сподумен, фосфаты, петалит, лепидолит) в виде характерных для поплуцита микропрожилков.

Группа астрофиллита. Изучение минералов группы астрофиллита [Ганзеев А.А., Ефимов А.Ф., Семенов Н.Г., 1969; "Цезий-куплетский ...", 1971] позволило выявить весьма высокие концентрации окиси цезия (до 10-11 %) при относительно низких содержаниях рубидия и лития. Установлено, что рубидий и цезий в структуре занимают место калия, в то время как литий располагается в октаэдрах, занятых железом, марганцем, магнием. Следует отметить упорядоченное распределение калия и натрия в структуре астрофиллита и, следовательно, отсутствие замещения между этими элементами. Атом калия окружен 13 атомами кислорода, тогда как атом натрия - только 10. Поскольку цезий характеризуется значительно большими размерами, то для замещения им калия необходимы особые кристаллохимические условия, они и реализуются в случае астрофиллита, где калий находится в крупных полостях из-за окружения 13 атомами кислорода. Именно наличие этих крупных полостей и объясняет отсутствие значительного увеличения параметров элементарной решетки астрофиллита при замещении калия цезием.

Слюды. Наиболее обширные и многочисленные данные по изоморфизму редких щелочных металлов имеются для слюд, так как к этой группе минералов проявляется особый интерес как к весьма тонким индикаторам изменения физико-химических параметров среды минералообразования в различных геологических процессах. Слюды являются единственной группой минералов, в которой присутствуют собственные минералы всех трех редких щелочных металлов: литиевые слюды, рубидиевые мусковит и лепидолит и цезиевый битит. Именно в слюдах наиболее широко проявлен изоморфизм рассматриваемых элементов, что обуславливается в первую очередь особенностями структуры и состава этих минералов.

Как и во многих рассмотренных выше минералах, вхождение редких щелочных металлов в слюды связано с присутствием их в различных структурных позициях.

Вхождение цезия и рубидия в слюды обусловлено изоморфным замещением этими элементами межслоевого катиона - калия. Имеющиеся в настоящее время данные, полученные с помощью ме-

года микроанализатора [Хвостова В.А., Лапутина И.П., Петерсон М.Р., 1973; Скосырева М.В., 1978], не подтверждают принятую ранее гипотезу о поспойном чередовании собственно калиевой и собственно рубидиевой (или цезиевой слюды), а однозначно свидетельствуют об изоморфной форме вхождения этих элементов. Весьма характерна неодинаковая изоморфная емкость калиево-алюминиевых и железо-магнезиальных слюд по отношению к этим металлам. Эмпирически установлено, что максимальные концентрации рубидия характерны для алюминиевых слюд (мусковит и лепидолит), а цезия — для железо-магнезиальных (биотит и флогопит). Имеющиеся экспериментальные данные по синтезу слюд соответствуют этой эмпирической закономерности, т.е. синтез рубидиевого мусковита [Карпинская Т.Б., 1974] и цезиевого фтор-флогопита показали практически неограниченную способность к вхождению рубидия и цезия соответственно в данные слюды, но ни в природе, ни экспериментально не существует цезиевого мусковита, и максимально известная в настоящее время концентрация цезия составляет 0,4% для рубидиевого мусковита и 0,2% — для обычного. В настоящее время точного объяснения указанной закономерности не существует. Однако можно высказать некоторые предположения по этому вопросу.

Очевидно, главной причиной является различие структуры диоктаэдрических (мусковит) и триоктаэдрических слюд (биотит, флогопит, лепидолит). Структура мусковита отличается значительным искажением (ввиду наличия 1/3 вакантных октаэдрических пустот) по сравнению с идеальной структурой. В триоктаэдрических слюдах такое искажение отсутствует. Вхождение столь крупного катиона, как цезий, в значительных количествах, может быть, еще более способствует искажению структуры, нарушая принцип энергетической выгоды. По данным В.П. Молошага и А.Г. Теремецкой [1975], преимущественное вхождение цезия в биотиты связано с различным положением гидроксильных групп в структуре рассматриваемых слюд. В структуре биотита положение гидроксильных групп, перпендикулярное к базису, является более благоприятным для ионного обмена в минералообразующей среде, обогащенной цезием, и способствует образованию цезиевого биотита.

В отличие от рубидия и цезия литий занимает октаэдрическое положение в структуре слюд, изоморфно замещая катионы железа и алюминия в октаэдрической координации. Применение метода молекулярных орбиталей [Литовченко А.С., Матяш И.В., 1977] позволило не только подтвердить расположение лития в слюдах в октаэдрических позициях, но и показать их распределение по конкретным октаэдрам — по трансоктаэдрам в литиевых слюдах и по цисоктаэдрам в мусковите. Наблюдаемое распределение обусловливается рассчитанными по методу молекулярных орбиталей различными энергетическими характеристиками в различных слюдах.

При рассмотрении изоморфного вхождения лития в слюды весьма

интересен вопрос о наличии прерывности или непрерывности в рядах мусковит-лепидолит, биотит-лепидолит. По данному вопросу существуют две точки зрения. Ряд исследователей [Гинзбург А.И., 1957; Сердюченко Д.П., 1966; "О некоторых ...", 1971; Семёнов Е.И., 1959; "Новые данные...", 1969] предполагали существование непрерывного ряда твердых растворов серии биотит-лепидолит с криофиллитом, циннвальдитом, литиевым биотитом в качестве промежуточных членов, серии биотит-протолитислит с тапиоцитом и тапиолитом и серии мусковит-лепидолит с литиевым мусковитом в качестве промежуточной разности. Выделение промежуточных членов в ряду железо-магнезиальных и литиево-железистых слюд по концентрации лития было весьма проблематично, а для серии мусковит-лепидолит [Levinson A.A., 1953] указывалось, что мусковиту с содержанием Li_2O до 3,3 % присуща типичная мусковитовая структура с политипной модификацией $2M_1$; при содержании же в нем Li_2O от 3,3 до 4 % имеется механическая смесь мусковита и лепидолита, а при содержании Li_2O выше 4 % слюде свойственна структура лепидолита. Аналогичные результаты были получены при исследовании литиевых слюд методом альфа-радиографии [Гинзбург А.И., Берзина И.Г., Берман Н.Б., 1973]. Однако многие исследователи [Фостер М., 1965; Макрыгин А.И., Гормашева Г.С., Шмакин Б.М., 1972; Коваль П.В., Базарова С.Б., Кашаев А.А., 1975] указывали на разрыв смешимости в ряду диоктаэдрических и триоктаэдрических слюд и, следовательно, на ограниченное вхождение в них лития в виде изоморфной примеси, обуславливающей непрерывность серии твердых растворов. Всестороннее изучение, проведенное Т.А. Шуритой, ряда железо-магнезиальных и литиево-железистых слюд с выделением конкретных разностей в определенном пределе в зависимости от концентрации лития, показало прерывность ряда.

При изучении рубидиевого мусковита нам пришлось столкнуться с несколькими образцами слюд, содержание Li_2O в которой составляет 2,4 %, т.е. значительно ниже предела, указываемого для литиевого мусковита. Однако полный химический анализ и электронографическое изучение этой слюды показали, что слюда по составу весьма близка к лепидолиту и кристаллизуется не в политипной модификации $2M_1$, а в смеси политипов $1M+2M_1$. Сходные данные приведены Н.В. Владыкиным, М.Д. Дорфман, В.И. Коваленко [1974], отмечавшими, что кристаллизация литиевых слюд с содержанием Li_2O 1,5 % происходит в смеси политипов $2M_1 + 1M$ или $2M_2 + 2M_1$, а также А.И. Макрыгиным, Г.С. Гормашевой, Б.М. Шмакиным [1972], указывающими на смесь политипов для литиевых слюд с содержанием Li_2O более 2 % и кристаллизацию мусковита с содержанием Li_2O до 1 % только в политипе $2M_1$.

Несомненно, что граница выделения литиевого мусковита при содержании Li_2O 3,3 % значительно завышена. Вероятно, что

она не превышает 1 % и в таком случае выделение литиевого мусковита как самостоятельной разновидности может быть излишне, так как слюды с содержанием Li_2O или Cs_2O до 1 % не являются самостоятельным минералом. Однако однозначное решение этого вопроса требует дальнейших исследований с применением тонких минералогических методов.

НЕСОБСТВЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ *

Несмотря на обширную литературу по распределению редких щелочных металлов в минералах, данный вопрос все еще недостаточно освещен, так как в большинстве работ приводимые сведения относятся либо к одному минеральному виду, либо к минералам какого-нибудь одного типа пород или процесса. Поскольку различные авторы пользовались в своих исследованиях неодинаковыми методами анализа, их результаты часто трудно сопоставить между собой.

В настоящем разделе обобщены результаты анализов, выполненных в лаборатории физико-химических методов ИМГРЭ на большом числе образцов, собранных как авторами, так и другими сотрудниками института за последние 20 лет. Всего было выполнено свыше 10 000 анализов на щелочные металлы по 120 различным минералам из пегматитов, гранитов и других магматических и осадочных пород. Литературные данные приведены лишь для сравнения по тем минералам, образцами которых мы не располагаем.

Литий. Не считая собственно литиевых минералов, наивысшее содержание лития установлено в берилле до 0,474 %, цветном турмалине до 0,66 %, флогопите до 0,406 %, биотите до 0,61 %, мусковите до 0,678 %, маргарите до 0,298 %; больше 0,1 % Li обнаружено во многих минералах щелочных пегматитов, сподопиллите, Mg-арфведсоните, рибеките, лепидомелане, криптомелане [Семенов Е.И., 1959 г.]. В большинстве остальных проанализированных минералов литий присутствует в количестве от десятых до сотых долей процента (табл. 3).

Основная масса лития, как и всех других редких элементов, рассеянных в минералах, находится в изоморфной форме. Как уже отмечалось, литий, обладающий небольшим ионным радиусом и четверной или шестерной координацией, сравнительно слабо или совсем не изоморфен по изовалентной линии с другими щелочными металлами, имеющими большие размеры ионных радиусов и координацию 8-12, но сравнительно легко замещает близкие по размеру ионы магния, закисного железа, алюминия, обладающих меньшими размерами радиусов и шестерной координацией.

* В написании раздела принимали участие Ю.П.Солодова и Е.А.Фабрикова.

Редкие щелочные металлы в минералах

В числителе приведены значения содержаний, в знаменателе – средние содержания и в скобках число проб

Минерал и его генетический тип	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
Арсенопирит ¹	6,7(11)	-	-	-	-	-
Сфалерит	2,3(1)	2,7(1)	Не обн.	24,5	-	-
Молибденит	1,8(1)	Не обн.	"	-	-	-
Пирит	2,3(1)	8,0(1)	"	16,6	-	-
Пирротин	<u>4,6-13,8</u> 9,2(2)	<u>27,3-163,8</u> 91,0(2)	"	4,1	-	-
Касситерит из гидротермальных месторождений ¹	13(1)	-	-	-	-	-
Кварц из интрузивных гранитов	<u>3,2-20</u> 13,2(40)	<u>7,5-40</u> 33(19)	<u>25-40</u> 3(17)	-	-	11,0
гранодиоритов ²	11(4)	16(4)	25(3)	-	-	0,6
кислых эффузивов ²	27,2(4)	27,5(4)	5,5(2)	-	-	5,0
сподумен-микроклин-альбитовых пегматитов ¹	<u>2-110</u> 26(4)	<u>Не обн.-80</u> 20(4)	<u>Не обн.-120</u> 35(4)	70,5	40,2	0,6
касситерит-сульфидных месторождений ¹	<u>21-1090</u> 24	-	-	-	-	-

Минерал и его генетический тип	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
из кварц-касситеритовых месторождений	<u>3-1392</u> 851	-	-	-	-	-
олигоклаз-флогопитовых жил	<u>-</u> 3,7(4)	<u>8,1-45,5</u> 18,2(4)	9,4(4)	43,5	84,1	1,9
Рутил из олигоклаз-флогопитовых жил	4,6(1)	Не обн.	Не обн.	-	-	-
Ильменит из олигоклаз-флогопитовых жил	18,8(1)	8,1(1)	"	-	-	-
Мироклин из интрузивных гранитоидов	<u>4-60</u> 18(20)	<u>340-1090</u> 550(28)	<u>5,1-12</u> 6,9(141)	-	-	8,00
керамических пегматитов	11,7(12)	568(12)	46(12)	-	-	12,3
сподоносных пегматитов	<u>Не обн.-5</u> 2(11)	<u>200-480</u> 270(11)	<u>20-60</u> 34(11)	400,0	3180,0	8,0
сподумен-микроклин-альбитовых пегматитов	<u>10-480</u> 230(47)	<u>2400-19400</u> 9900(47)	<u>140-3200</u> 1400(47)	11,1	79,0	7,1
альбит-сподуменовых пегматитов	<u>150-500</u> 230(7)	<u>10060-13700</u> 11300(7)	<u>430-910</u> 500(3)	9,7	206,0	22,6
альбит-лепидолитовых пегматитов	<u>3-80</u> 24(7)	<u>1500-2730</u> 2300(7)	<u>24-2670</u> 1240(7)	30,9	572,5	19,2

редкометалльных пегматитов (ранний микроклин I)	<u>5-200</u> 74(31)	<u>1160-7200</u> 3190(31)	<u>20-1250</u> 250(31)	32,0	408,0	13,0
редкометалльных пегматитов (позд- ний микроклин II)	<u>150-300</u> 200(3)	<u>5500-13850</u> 8400(3)	<u>2330-2690</u> 2530(3)	13,4	45,0	3,4
нефелиновых сие- нитов ⁸	Не обн.	<u>400-800</u> 540(7)	Не опр.	233,8	-	-
фенитов ⁸	Не обн.	<u>160-200</u> 180(2)	<u>3-15</u> 7(3)	588,8	15142,8	25,7
альбитов из щелоч- ных сиенитов ⁹	10	1560	10	54,4	8504,0	156,0
Амазонит из гранитов	<u>60-660</u> 280(6)	<u>1170-2060</u> 150(6)	30(6)	66,6	3330,3	50,0
редкометалльных пегматитов	53(1)	10100(1)	190(1)	10,0	530,0	53,0
щелочных пегма- титов	7(2)	<u>3300-3940</u> 3570(2)	80(2)	28,0	1250,0	44,6
Плагиоклаз из интруз- ивных гранитоидов ²	24,7(36)	107(68)	15(2)	-	-	7,1
автохтонных гра- нитоидов ²	24,8(9)	152(4)	7(1)	-	-	21,7
кислых эффузивов ²	23(17)	19(17)	6(1)	-	-	3,1
базальтов ²	67(1)	1,5(1)	-	-	-	-
андезитов ²	13(3)	2(3)	-	-	-	-
метасоматитов ⁸	-	-	<u>0,1-3</u> 2,3(3)	-	-	-
щелочных массивов						
слодяных пегмати- тов ¹⁰	<u>5-22</u> 12(27)	<u>Не обн.-50</u> 24(27)	<u>10-40</u> 30(27)	-	-	-

Минерал и его генетический тип	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
Олигоклаз из олиго- клаз + флогопитовых жил	<u>5-30</u> 19(5)	<u>10-30</u> 17(5)	<u>3-20</u> 10(5)	-	-	1,7
спюдяных пег- матитов	<u>5-22</u> 12-27	He обн.-50 24(27)	<u>10-40</u> 30(27)	-	-	0,8
Альбит из редкоче- тальных пегматитов	3-280	10-130	He обн.-80	58,0	90,0	1,6
Клевеландит из лепи- допит-альбитовых пегматитов	<u>5-90</u> 72(7)	<u>38-395</u> 190(7)	<u>3-79</u> 23(7)	33,1	274,0	8,3
Сахаровидный альбит из лепидопит-альби- товых пегматитов	<u>5-45</u> 20(6)	<u>4-54</u> 28(6)	He обн.	87,0	-	-
Нефелин из нефелино- вых сиенитов щелоч- но-габброидной фор- мации	<u>5-90</u> 11(41)	<u>60-480</u> 150(74)	-	-	-	-
нефелиновых си- енитов калиевой щелочно-базаль- тоидной формации	<u>5-373</u> 62(12)	<u>50-890</u> 210(18)	230	-	-	-
нефелиновых си- енитов щелочно- гранитоидной формации	<u>5-240</u> 68(13)	<u>50-1500</u> 320(12)	-	-	-	-

Лейцит из нефелиновых сиенитов ¹¹	1,7(1)	43(1)	20(1)	820,0	17600,0	2,3
Анальцит из нефелиновых сиенитов	Не обн.	40(1)	30(1)	-	-	1,3
из сиенит-пегматитов ¹²	-	600(1)	200(1)	-	-	3,0
Содалит из нефелиновых сиенитов	170(1)	18(1)	-	-	-	-
Канкринит из щелочных пегматитов	<u>4-40</u> 22(2)	<u>90-120</u> 105(2)	60(2)	60,0	100,0	1,7
Натролит из щелочных пегматитов	Не обн.	20(1)	20(1)	75,0	75,0	1,0
Оливин из ультраосновных пород	<u>2-6</u> 3(5)	Не обн.	<u>20-30</u> 26(5)	-	30,0	-
Гранат из перидотита ¹²	0,7	3,5	Не опр.	-	-	-
редкометаллических пегматитов	<u>230-320</u> 270(5)	<u>Не обн.-150</u> 60(5)	<u>Не обн.-30</u> 10(5)	30,0	180,0	6,0
Сфен из олигоклаз-флогопитовых жил	27,6(2)	136,5(2)	Не обн.	-	-	-
Топаз из лепидолит-альбитовых пегматитов ⁷	<u>140-180</u> 150(4)	<u>45-64</u> 52(4)	<u>28-50</u> 40(4)	40,2	57,5	1,3
редкометаллических гранитов	<u>13-380</u> 230(3)	<u>70-280</u> 140(3)	Не опр.	21,8	-	-
Фенакит из олигоклаз-флогопитовых жил	5,5(1)	36,4(1)	Не обн.	50,0	-	-
Везувиан из олигоклаз-флогопитовых жил	1290(1)	-	-	-	-	-
Эпидот	<u>50-70</u> 22(5)	-	-	-	-	-

Минерал и его генетический тип	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
Кордиерит	<u>90-2940</u> 1820(9)	<u>He обн.-500</u> 56(9)	<u>He обн.-1880</u> 230(9)	14,2	3,4	0,2
Берилл из редкотельных безлитиевых пегматитов	<u>460-900</u> 650(11)	<u>60-100</u> 80(11)	<u>200-800</u> 300(11)	28,0	7,0	0,3
сподумен-микроклин-альбитовых пегматитов	<u>680-4740</u> 2720(28)	<u>30-850</u> 270(28)	<u>710-28600</u> 8400(28)	10,0	0,3	0,03
двуспюдяных грейзенов ³	<u>46-320</u> 180(2)	<u>100-450</u> 220(2)	<u>100-200</u> 150(2)	-	-	-
олигокраз-флогопитовых жил	<u>40-710</u> 340(9)	<u>20-210</u> 73(9)	<u>80-600</u> 270(9)	21,9	5,9	0,3
Турмалин из гранитов	<u>50-200</u> 100(10)	<u>10-70</u> 40(10)	<u>He обн.-30</u> 10(10)	-	-	4,0
Рубеллит из сподумен-микроклин-альбитовых пегматитов	<u>2160-6600</u> 4380(7)	<u>He обн.-420</u> 150(7)	<u>He обн.-30</u> 10(7)	13,3	200,0	15,0
кварц-касситеритовых жил	<u>7-110</u> 57(20)	<u>He обн.-90</u> 30(20)	<u>He обн.-70</u> 50(20)	-	-	0,6
Эвдиалит из щелочных пегматитов	50	80	70	62,5	71,4	1,1
нефелиновых сиенитов	<u>10-13</u> 11(2)	<u>40-50</u> 45(2)	20(2)	110,0	250,0	2,2

Катаптеит из нефелиновых сиенитов	<u>2-5</u> 3(3)	<u>5-50</u> 30(8)	<u>30-40</u> 37(3)	230,0	190,0	0,8
Пироксен из эффузивов	<u>5-90</u> 23(19)	43(19)	<u>6-50</u> 30(19)	70,0	100,0	1,4
Клинопироксен из перидотита ^{1 2}	0,5	1,4	Не опр.	285,0	-	-
Энстатит ²	Не опр.	160	20	-	-	8,0
Авгит из сланцев ⁹	190	180	280	27,8	17,9	0,6
Эгирин из нефелиновых сиенитов ⁹	230-250	270-300	280-380	10,7	9,0	0,8
Роговая обманка из гранитоидов	<u>7-68</u> 32(9)	<u>3-28</u> 9(9)	<u>4-17</u> 10(9)	33,0	300,0	9,0
Тремолит	<u>10-20</u> 15(2)	20(2)	Не обн.	-	-	-
Щелочной амфибол из щелочных гранитоидов ⁴	<u>1000-1900</u> 1340	<u>20-73</u> 52	<u>50-329</u> 96	-	-	0,5
Арфведсонит из альбитов по нефелиновым сиенитам ⁹	3120	160	190	56,3	47,3	0,8
Рибекит из щелочных сиенитов	<u>160-3870</u> 1410(25)	<u>60-850</u> 1700(15)	<u>50-330</u> 2910(10)	-	-	1,9
щелочных гранитов	3200	120	10	131,6	1580,0	12,0
Биотит из гранитов	<u>900-6100</u> 2500(24)	<u>590-8300</u> 2530(24)	<u>40-520</u> 230(24)	330,0	30,0	11,0
хрусталистых пегматитов	<u>1930-2800</u> 2100(4)	<u>2700-2920</u> 2800(4)	<u>40-120</u> 70(4)	-	-	40,0
сплюснутых пегматитов	<u>280-600</u> 480(16)	<u>340-700</u> 520(16)	<u>5-70</u> 30(14)	152,8	2650,0	17,3
экзоконтактов редкометалльных пегматитов	<u>2900-5600</u> 4200(18)	<u>3400-4100</u> 3800(18)	<u>4000-9300</u> 6100(18)	19,9	12,4	0,6

Минерал и его генетический тип	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
редкометалльных гранитов грейзенов	<u>2200-4900</u>	<u>2800-4000</u>	<u>250-420</u>			
	4300(8)	3000(8)	350(8)	-	-	-
	<u>1250-4970</u>	<u>3070-3200</u>	<u>10-200</u>			
	2500(20)	3120(20)	110(20)	-	-	28,3
спюдисто-флюоритовых метасоматитов	<u>3100-3500</u>	1100(1)	150(1)	-	-	7,3
	3300(2)					
скарнов	170(1)	830(1)	170(1)	-	-	11,3
карбонатитов	30(1)	350(1)	20(1)	-	-	17,5
нефелиновых сиенитов	<u>440-2400</u>	<u>800-1800</u>	<u>60-240</u>			
	1200(8)	1230(8)	230(8)	-	-	5,3
Лепидомелан из альбититов по нефелиновым сиенитам	620(3)	<u>2400-16000</u>	<u>280-2160</u>	8,0	57,2	7,0
		7200(3)	1030(3)			
щелочных пегматитов	1210(1)	2850(1)	Не опр.	23,0	-	-
Флогопит из олигоклаз-флогопитовых жил	<u>760-4060</u>	<u>1070-4180</u>	<u>190-820</u>			
	2430(5)	2270(5)	360(5)	32,0	195,0	6,3
скарнов	500(1)	30(1)	70(1)	-	-	0,4
карбонатитов	90(1)	330(1)	20(1)	-	-	16,5
ультраосновных-щелочных пород	10(1)	400(1)	30(1)	-	-	13,0
Вермикулит из ультраосновных-щелочных пород	<u>60-80</u>	<u>80-300</u>	<u>12-30</u>			
	70(2)	190(2)	21(2)	-	-	9,0

Мусковит из хрустале-носных пегматитов	<u>250-380</u> 270(20)	<u>3000-5000</u> 3600(20)	<u>380-820</u> 560(15)	22,2	142,6	6,4
сплюдоносных пегматитов	<u>40-400</u> 210(100)	<u>310-1100</u> 820(100)	<u>10-30</u> 22(200)	100,9	3622,7	27,2
микроклин-альбитовых пегматитов	<u>100-210</u> 140(80)	<u>200-4100</u> 2800(80)	<u>210-300</u> 250(80)	30,3	346,4	11,2
сподумен-микроклин-альбитовых пегматитов	<u>500-2910</u> 1300(220)	<u>3500-10060</u> 5700(220)	<u>450-2500</u> 1120(220)	14,8	76,9	5,2
альбит-сподуменовых пегматитов	<u>300-2760</u> 1700(40)	<u>1000-6000</u> 4010(40)	<u>40-280</u> 200(40)	27,5	328,5	11,9
молибденит-вольфрамитовых грейзенов	<u>100-1200</u> 800(65)	<u>1000-4100</u> 1500(65)	<u>80-250</u> 230(65)	53,1	318,8	6,0
олигокраз-флогопитовых гидротермальных жил	<u>260-1290</u> 700(10)	<u>285-310</u> 300(10)	<u>20-150</u> 80(10)	56,0	940,0	16,9
Гидромусковит из низкотемпературных гидротермальных месторождений	<u>6-50</u> 10(25)	<u>290-380</u> 330(25)	<u>32-50</u> 40(25)	169,1	1607,5	9,5
зон гидротермального изменения нефелиновых сиенитов	<u>10-120</u> 70(15)	<u>880-4400</u> 2200(18)	<u>50-800</u> 410(18)	28,8	144,5	5,4
Фенгит из кварц-мусковитовых сланцев	<u>10-60</u> 30(20)	<u>100-200</u> 160(20)	<u>10-30</u> 22(20)	448,1	3585,0	6,8
Парагонит из низкотемпературных гидротермальных месторождений	1X(4)	<u>90-110</u> 100(2)	Не обн.	348,0	-	-

Минерал и его генетический тип	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
Маргарит из олигоклаз-флогопитовых жил	<u>2910-2980</u> 2950(2)	60(2)	<u>5-7</u> 6(2)	-	-	10,0
Галлуазит	20(4)	<u>60-100</u> 90(4)	<u>He обн.-30</u> 15(4)	374,0	1500,0	6,0
Ферригаллуазит из щелочных пегматитов	20(2)	<u>100-200</u> 150(2)	-	-	-	-
Каолинит из гидротермальных месторождений	40(1)	20(1)	20(1)	4,5	4,5	1,0
Хлорит из кварц-касситеритовых жил	410(2)	<u>30-50</u> 40(2)	<u>He обн.-10</u> 8(2)	-	-	5,0
Хлорит из олигоклаз-флогопитовых жил	140	50	7	-	-	7
Тальк из олигоклаз-флогопитовых жил	800(1)	60(1)	75(1)	-	-	2,0
Астрофиллит из щелочных пегматитов ⁹	33	5870	95	8,1	505,2	6,1
альбититов ⁸	-	<u>2100-2800</u> 2400(2)	<u>100-230</u> 170(3)	-	-	14,1
разгнейсованных рихсчорритов ⁸	-	<u>2600-2900</u> 2700(4)	<u>220-470</u> 320(9)	-	-	8,7
Куплетскит из альбититов	940	4640	940	5,1	25,4	4,9
щелочных пегматитов	940	340	He опр.	13,0	-	-

Нептунит из щелочных пегматитов	<u>4700-6000</u> 5350(2)	310(2)	Не опр.	168,4	-	-
Лабунцовит из щелочных пегматитов	220(1)	260(1)	"	230,0	-	-
Юкспорит из щелочных пегматитов	70(1)	258(1)	"	23,4	-	-
Борнеманит из щелочных пегматитов	460	25	20	-	-	1,0
Монтмориллонит ¹	<u>20-36</u> 7	-	-	-	-	-
Сапонит ¹	<u>230-1530</u> 970	-	-	-	-	-
Сепиопит ¹	<u>370-1000</u> 620	-	-	-	-	-
Аттапульгит ¹	<u>1700-6150</u> 3290	-	-	-	-	-
Стевенсит ¹	<u>170-6150</u> 3290	-	-	-	-	-
Мракезит ¹	370	170	-	-	-	-
Боразит	20(1)	-	-	-	-	-
Гидроборазит	<u>5-10</u> 7(2)	Не обн.	Не обн.	-	-	-
Ашарит	<u>Не обн. -40</u> 10(4)	Не обн.	Не обн.	-	-	-
Бура	<u>14-98</u> 56(2)	-	-	-	-	-
Улексит	<u>4-6</u> 6(2)	-	-	-	-	-

Минерал и его генетический тип	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
Апатит	<u>Не обн.-10</u> 5(2)	Не обн.	Не обн.	-	-	-
Пурпурит	<u>2500-15800</u> 8500	<u>Не обн.-10</u> 5(2)	-	-	-	-
Вольфрамит из апогранитных метасоматитов и грейзенов	5-70	-	-	-	-	-
Кальцит	<u>30-70</u> 40(11)	<u>50-90</u> 70(11)	Не обн.	-	-	-
Ангидрит	<u>5-80</u> 10(4)	10	Не обн.	120	-	-
Гипс	<u>Не обн.-16</u> 8(3)	<u>Не обн.-5</u> 2(3)	Не обн.	25	-	-
Барит	<u>224</u> 3(3)	<u>Не обн.-3</u> 2(3)	10(3)	250	50	0,2
Полигалит	<u>4-20</u> 10(5)	<u>8-10</u> 9(5)	Не обн.	11000,0	-	-
Ярозит	2(1)	200(1)	-	360,0	-	-
Каинит	0,035(2)	<u>8-130</u> 60(3)	<u>Не обн.-3</u> 2(3)	2366	71000	31
Лангбейнит	<u>0,058-0,072</u> 0,065(2)	20(2)	50(2)	8510	3450,0	0,4
Сванбергит	10(1)	20(1)	20(1)	70	70,0	1,0
Кизерит	<u>Не обн.-30</u> 18(5)	Не обн.	3(5)	-	-	-

Гапит	-	<u>6-18</u> 12(2)	-	80	-	-
Сильвин	<u>Не обн., -0,5</u> 2(3)	<u>20-40</u> 30(3)	-	14880	-	6,0
Карнаппит	<u>0,4-0,5</u> 0,5(12)	<u>10-690</u> 100(12)	<u>Не обн., -12</u> 6(12)	1150	-	17,0
Флюорит из сульфидно- го месторождения	<u>30-40</u> 32(7)	<u>30-50</u> 40(7)	Не обн.	-	-	-

- ¹[Доломанова Е.И., Берзина И.Г., Берман И.Е., 1976]; ²[Ляхович В.В., 1972];
³[Власова Е.В., Топунова Г.А., 1971]; ⁴[„Закономерности ...“, 1966];
⁵[Боруцкая В.Л., Филиппова Ю.И., 1976]; ⁶[Гордиенко В.В., 1970];
⁷[Владыкин Н.В., Дорфман М.Д., Коваленко В.И., 1974];
⁸[Тихоненкова Р.П., 1977]; ⁹[Свешникова Е.В., Коленчук О.И., 1962];
¹⁰[Глебов М.П., 1971]; ¹¹[Осокин Н.Д., 1972]; ¹²[Ставров О.Д., 1978].

В табл. 4 приведены разнообразные схемы гетеровалентного изоморфизма лития, В тех схемах, где изоморфизм доказан на собственных литиевых минералах, замещение идет с энергетической выгодой. И, наоборот, те схемы, где изоморфизм геохимически маловероятен, оказываются невыгодными и в энергетическом отношении.

Высокое содержание лития характерно для бериллов из редко-металльных пегматитов. По А.А. Беусу [1959], в берилле литием замещается алюминий в шестерной координации; при этом алюминий переходит в четверную координацию и занимает место бериллия, т.е. изоморфизм происходит по схеме: $2R^+Al_{IV} \rightarrow Al_{VI}Be$, где $R^+ - Li, Na, Cs, K, Rb$. Однако Н.В. Белов [1959] полагает, что бериллий в этом минерале замещается литием, благодаря способности лития выполнять "кислотную" функцию. Компенсация второй валентности бериллия осуществляется щелочными металлами (особенно цезием и натрием), обладающими крупными размерами своих ионов и размещающимися в полых каналах берилла. При таком изоморфизме содержание лития должно примерно соответствовать суммарному содержанию других щелочных металлов (в атомных процентах), что хорошо подтверждается анализами литиевых бериллов (табл. 5). Отношение в них содержания лития к сумме других содержаний щелочных металлов близко к единице или несколько меньше, что, по-видимому, вызвано албитизацией берилла, так как в этих случаях всегда отмечается преобладание натрия.

Следует заметить, что замещение атома бериллия атомом лития и атомом щелочного металла энергетически весьма невыгодно (см. табл. 4). В данном случае крупные щелочные катионы, по всей вероятности, используют какие-то дополнительные силы, возникающие в стенках полых каналов. Содержание цезия в берилле всегда во много раз выше, чем в расплаве-растворе, т.е. данный минерал "всасывает" этот элемент, как капилляр смачивающую жидкость. Содержание же рубидия и особенно калия в берилле во много раз ниже, чем в расплаве-растворе, т.е. эти элементы как бы отталкиваются им.

Рубидий. Лепидопит, криофиллит, шинвальдит, розовый мусковит и жильбертит, как правило, содержат 0,5-1,5 % рубидия, иногда более. Некоторые минералы гранитов, а также редкородных гранитных и щелочных пегматитов: биотит, мусковит, амазонит, микроклин, флогопит, лепидомелан, тайниопит, куплетскит, юкспорит и другие, - часто также обнаруживают высокие содержания рубидия 0,1-1 % и более. В остальных проанализированных минералах содержание рубидия преимущественно не превышает 0,1 % и составляет сотые, тысячные и даже десятитысячные доли процента.

Перечисленные выше, обогащенные рубидием минералы являются минералами калия. Следование за калием, как известно, представляет главную геохимическую закономерность распределения

Энергетическая эффективность различных схем гетеровалентного
изоморфизма лития в минералах

Схема изоморфизма				Энергетическая эффективность, эВ	Источник	Минерал
Замещающие элементы	Сумма потенциалов ионизации замещающих атомов, эВ	Замещаемые элементы	Сумма потенциалов ионизации замещаемых атомов, эВ			
LiAl _{VI}	33,70	Изоморфизм доказан		+3,76	[Ферсман А.Е., 1940]	Биотит-циннвальдит-лепидолит, амфиболы, пироксены
		2Mg	29,94			
LiAl _{VI}	33,70	2Fe ²⁺	32,48	+1,22	"	То же Биотит-тайниолит, турмалин
LiSi	50,34	MgAl _{II}	43,28	+6,06	[Гинзбург А.И., 1957]	
LiSi	50,34	FeAl _{VI}	44,55	+5,79	"	То же Мусковит, литиевый маргарит
Li2Si	95,29	Al _{II} 2Al _{VI}	84,93	+10,36	"	
Изоморфизм возможен						
LiTi	50,05	MgFe	47,97	+2,08	[Барсуков В.Л., 1957]	Биотит
LiMn ³⁺	37,39	2Mg	29,94	+7,45	"	Литиевый турмалин
LiMn ³⁺	37,39	2Fe ²⁺	32,48	+4,91	-	Турмалин
LiFe ³⁺	38,39	2Fe ²⁺	32,48	+5,91	-	Нептунит
LiFe ³⁺	38,39	2Mn ²⁺	31,4	+6,99	-	Куплетскит

Замещающие элементы	Схема изоморфизма			Энергетическая эффективность, эВ	Источник	Минерал
	Сумма потенциалов ионизации замещающих атомов, эВ	Замещаемые элементы	Сумма потенциалов ионизации замещаемых атомов, эВ			
LiFe ³⁺	38,39	2Mg	29,94	+8,45	-	Mg-арфведсонит, флогопит
LiTi	50,05	Fe ²⁺ Fe ³⁺	49,24	+0,81	-	-
LiSn	45,96	MgAl _{VI}	43,28	+2,68	-	-
LiTi	50,05	Mg ²⁺ Al _{VI}	43,28	+6,77	-	-
LiSn	45,96	Fe ²⁺ Al _{VI}	44,55	+1,41	-	-
LiTi	50,05	Fe ²⁺ Al _{VI}	44,55	+5,50	-	-
Изоморфизм маловероятен						
LiNb	54,69	2Al _{VI}	56,62	-1,93	[Кузьменко М.В., 1961]	Мусковит
LiNb	54,69	Fe ²⁺ Ti	60,90	-6,21	"	Биотит
LiSn	45,96	MgFe ³⁺	47,97	-2,01	[Барсуков В.Л., 1957]	"
LiSn	45,96	Fe ²⁺ Fe ³⁺	49,24	-3,28	-	-
LiNb	54,69	2Fe ³⁺	66,0	-11,31	-	-

Щелочные металлы в бериллах

Содержание, %				Na + K + Cs	Li/Na+K+Cs
Li	Na	K	Cs		
0,017	0,034	0,04	0,0005	0,038	0,4
0,029	0,051	0,007	0,0009	0,059	0,5
0,054	0,053	0,005	0,0052	0,063	0,8
0,056	0,041	0,008	0,022	0,071	0,8
0,043	0,047	0,003	0,009	0,059	0,7
0,063	0,045	0,007	0,004	0,056	1,1
0,041	0,027	0,007	0,008	0,042	1
0,049	0,033	0,008	0,009	0,050	1
0,049	0,042	0,008	0,013	0,063	0,7
0,031	0,032	0,006	0,008	0,041	0,7
0,036	0,035	0,008	0,0032	0,046	0,8
0,046	0,032	0,005	0,0015	0,047	1
0,016	0,020	0,0004	0,0010	0,021	0,8
0,051	0,045	0,004	0,0013	0,050	1
0,017	0,024	0,0001	0,001	0,025	0,7
0,052	0,033	0,007	0,010	0,050	1
0,046	0,031	0,008	0,011	0,049	0,9
0,041	0,025	0,007	0,005	0,037	1,1
0,064	0,044	0,001	0,021	0,066	1

рубидия в земной коре. Однако наблюдаются и довольно существенные отклонения от нее. Отношение K/Rb в минералах колеблется в очень широких пределах: от 1,5 до 24 100 (см. табл. 3). Даже в образцах одного и того же минерала, отобранных из различных пород, наименьшие значения K/Rb отличаются от наибольших в десятки раз, поэтому рассеяние рубидия в минералах определяется не только его геохимической близостью к калию, но и еще рядом факторов.

Постоянно высоким содержанием рубидия отличается также полушит, поскольку рубидий и цезий близки в химическом и кристаллохимическом отношении. К тому же вхождение рубидия в решетку полушита энергетически выгодно, так как его потенциал ионизации больше, чем у цезия.

Рубидий по размеру ионного радиуса близок к калию, барью и свинцу. Однако таллий не образует своих собственных минералов в литофильном процессе. Замещение бария слишком невыгодно энергетически и требует электростатической компенсации. Свинец же, являясь двухвалентным халькофилом, неудобен во всех отношениях, поэтому эти элементы не могут сколько-нибудь заметно способствовать рассеянию рубидия.

Цезий. Наивысшее содержание цезия 2,68 % зафиксировано в берилле – воробьевите. Лепидолит и жильбертит содержат от 0,2 до 0,65 % цезия, а в рубидиевом лепидолите установлено даже 0,95 %. В некоторых случаях более 0,1 % цезия имеют поздние микроклины 0,233–0,269 % и розовый мусковит 0,137 % из полупитсодержащих зон редкометальных пегматитов, а также цинквалдтит из грейзенов 0,208 %. Во всех других минералах обычно отмечаются сотые, тысячные и десятитысячные доли процента цезия, а то и меньше.

За исключением берилла, все перечисленные выше, богатые цезием минералы являются минералами калия. Однако по сравнению с рубидием изоморфизм калия и цезия в значительной степени затруднен ввиду большой разницы в размере их ионных радиусов, превышающей 24 %. Поэтому в подавляющем большинстве случаев калиевые минералы содержат не более сотых, а то и тысячных долей процента цезия.

Из-за меньшей геохимической близости калия и цезия K/Cs для различных минералов колеблется в еще больших пределах, чем K/Rb , изменяясь от 0,1 до 100 000 и более. Даже в одном и том же минерале из разных пород наименьшие значения K/Cs от наибольших отличаются в десятки и сотни раз.

В некалиевых минералах K/Rb и особенно K/Cs всегда гораздо ниже, чем в ассоциирующих с ними калиевых минералах. Это свидетельствует о том, что редкие щелочные металлы могут находиться среди минералов в виде как изоморфной, так и неизо-морфной примеси (в адсорбированном виде, газообразные и трехфазовые включения, включения микроминералов и т.д.).

Самые высокие K/Rb и K/Cs наблюдаются в калиевых минералах хемогенного процесса, так как в связи с повышенными адсорбционными свойствами рубидий и цезий сильно адсорбируются глинами и илами, что обедняет их содержание в рассолах и кристаллизующихся из них солях. В калиевых минералах щелочных пород K/Rb и K/Cs в 2–5 раз выше, чем в аналогичных минералах гранитоидов. Самые низкие K/Rb и K/Cs наблюдаются в калиевых минералах гранитоидов и особенно в связанных с ними редкометальных пегматитах. Такое явление происходит из-за того, что рубидий и цезий накапливаются к концу процесса магматической дифференциации.

Ионный радиус цезия близок еще к ионным радиусам рубидия и калия. Однако минералы рубидия и калия столь редки, что не могут влиять на степень рассеяния цезия.

Несмотря на резкие отличия размеров ионных радиусов цезия от всех других элементов, он обнаруживает тяготение к магнию (см. табл. 3, содержание элемента в киверите, оливине, энстатите, тальке), литию (см. табл. 3, содержание элемента в трифилине, амблигоните, сподумене), натрию (см. табл. 3, содержание элемента в гапите, эвдиалите, катаплеите, опигоклазе, альбите,

анальшине, канкрините, натропите), и барии (см. табл. 3, содержание элемента в барите). Хотя высоких содержаний цезия в перечисленных минералах не бывает, тем не менее они очень часто обогащены цезием, особенно по сравнению с рубидием. Отношение в них Rb/Cs во много раз ниже среднего для изверженных пород земной коры, а часто меньше единицы.

Цезий также явно тяготеет к железу, о чем достаточно убедительно свидетельствуют следующие факты. Содержание цезия в железистом шерле из пегматитов больше, чем в марганцовистом цветном турмалине (см. табл. 3), хотя турмалин образуется из более богатого цезием расплава-раствора в центральных зонах жил. По содержанию цезия шинвальдит в апогранитах гораздо богаче криофиллита (см. табл. 3). По данным Б.М. Шмакина [1965], содержание цезия в биотитах из сплюдоносных пегматитов уменьшается симбатно понижению в них железистости, тогда как количество рубидия остается примерно на одном уровне.

Можно перечислить еще несколько фактов, свидетельствующих о тяготении цезия к указанным элементам. В бериппе высокое содержание цезия всегда ассоциирует с повышенным содержанием лития и натрия, в то время как рубидий для этого минерала совершенно нехарактерен. В поллуците постоянно отмечаются значительные количества натрия. Цезием всегда обогащены слюды, содержащие литий, магний и железо, в отличие от мусковита (калиево-алюминиевая слюда), что до сих пор не нашло удовлетворительного объяснения. Известен цезиевый биотит, но неизвестны столь же богатые рубидием железо-магниево-кальциевые слюды, хотя кларк рубидия в 40 раз выше кларка цезия. В то же время найден рубидиевый мусковит, но не обнаружено цезиевой разновидности. Содержание цезия в олигоклазах и микроклинах (в десилицированных и сплюдоносных пегматитах) практически одинаково, а Rb/Cs в кальций-натриевых полевых шпатах на порядок ниже, чем в калиевых (см. табл. 3). Это характерно и для натриевых, и для богатых калием минералов щелочных пород.

Таким образом, эмпирически тяготение цезия к литию, натрию, магнию, железу и барии несомненно, хотя с позиций классической кристаллохимии пока еще невозможно дать сколько-нибудь удовлетворительное объяснение этому явлению (за исключением бария, ионный радиус которого соизмерим с ионным радиусом цезия, однако замещение его цезием совершенно невыгодно энергетически).

Наряду с кристаллохимическими и энергетическими свойствами самых редких щелочных элементов на степень их рассеяния в породообразующих и прочих минералах влияет и ряд других факторов, рассматриваемых ниже.

На степень рассеяния редких щелочных металлов оказывают сильное влияние особенности кристаллических структур минералов, что можно продемонстрировать на ряде примеров. Литий гораздо легче замещает магний в биотите, чем в роговой обманке. Наибо-

лее ярким примером является постоянное наличие цезия в бериллах. Цезиевая разновидность бериллия – воробьевит (морганит) – по содержанию цезия один из самых богатых минералов.

В структурном аналоге бериллия – кордиерите (из кордиеритового сланца вблизи пегматита) О.Д. Ставров [1963] установил повышенное содержание цезия 0,2 %, причем как для берилла, так и для кордиерита Rb/Cs значительно ниже единицы.

В эвдиалите и катапелите, также обладающих кольцевой структурой, Rb/Cs составляют всего 2,2 и 0,8 соответственно, т.е. эти минералы явно обогащены цезием, хотя щелочные породы, в которых они образуются, обеднены им.

Для рубидия влияние кристаллических структур на степень его рассеяния отчетливо видно на примере лепидолита и поллуцита. Эти минералы постоянно ассоциируют, образуются в близких условиях и примерно одновременно. Однако содержание рубидия в поллуците всегда в 2, а то и в несколько раз меньше, чем в ассоциирующем с ним лепидолите. Причем это тем более поразительно, что замещение цезия рубидием в лепидолите невыгодно. Следовательно, в данном случае даже энергетическая выгода при замещении имеет меньшее значение чем "гостеприимность" кристаллической структуры.

На степени рассеяния тяжелых щелочных металлов не менее отчетливо сказываются особенности кристаллических структур собственно калиевых минералов. Калиевые полевые шпаты всегда обеднены рубидием и особенно цезием по сравнению с ассоциирующими с ними слюдами (табл. 6). В калиевых полевых шпатах K/Rb и K/Cs обычно в 1,5–3 раза, а иногда и в 5–25 раз выше, чем в слюдах. Предпочтительное вхождение рубидия и цезия в слюды объясняется тем, что калий здесь находится в координации 12, которая более удобна для крупных катионов, каковыми являются тяжелые щелочные металлы. Сами слюды в различной степени "гостеприимны" к рубидию и цезию. Так, например, биотит и лепидолит по сравнению с мусковитом всегда обогащены цезием. В биотитах содержится всегда больше рубидия, чем в ассоциирующих с ними мусковитах, а в розовом мусковите больше, чем в лепидолите (см. табл. 6).

При прочих равных условиях "гостеприимность" минералов к литию уменьшается в следующем порядке: биотит, мусковит, турмалин, берилл, роговая обманка, пироксен, оливин, поллуцит, плагиоклаз, альбит, калиевый полевой шпат. Для рубидия намечается следующий ряд: лепидолит, биотит, мусковит, микроклин, роговая обманка, пироксен, кордиерит, берилл, альбит; для цезия – кордиерит, берилл, астрофиллит, биотит, лепидолит, оливин, пироксен, роговая обманка, микроклин, мусковит, альбит.

Концентрация элемента в расплаве или растворе, из которого кристаллизуется минерал, является одним из главных факторов, определяющих степень их рассеяния. Это особенно отчетливо

Рубидий и цезий в микроклинах и ассоциирующих с ними слюдах на различных пегматитах

Минерал	Содержание, %		Rb/Cs	K/Rb	K/Cs
	Rb	Cs			
Слюдоносные пегматиты					
Микроклин	0,027	0,0034	8	400	3180
Мусковит	0,057	0,0036	16	132	2080
Биотит	0,066	0,0058	11,4	118	1330
Десилицированные пегматиты					
Микроклин	0,039	0,0018	21	260	2500
Флогопит	0,227	0,036	6,3	32	195
Редкометалльные пегматиты					
Микроклин I	0,319	0,025	13	32	408
Мусковит	0,328	0,030	11	22	240
Редкометалльные пегматиты (центральные зоны)					
Микроклин II	0,840	0,256	3,3	13	45
Жильберит	0,590	0,196	3	7	20
Лепидопит	0,840	0,327	2,5	7,6	19
Розовый мусковит	1,370	0,130	10	5,7	60

видно на примере блокового микроклина из гранитных пегматитов разных типов, в различной степени обогащенных рубидием и цезием (см. табл. 3). Аналогичность влияния концентрации можно проследить и на других минералах. Мусковит из литиевых пегматитов содержит лития больше, чем мусковит из безлитиевых редкометалльных пегматитов, в 10–20 раз, а из слюдоносных пегматитов — в 40 раз. Мусковиты из редкометалльных гранитных пегматитов, обогащенных рубидием и цезием, по сравнению с мусковитами из слюдоносных пегматитов богаче рубидием в 6 раз, а цезием в 8 раз. Берилл из литиевых пегматитов содержит почти в 50 раз больше лития, в 35 раз цезия и в 4 раза рубидия по сравнению с бериллом из редкометалльных пегматитов, которые не имеют в своем составе литиевых и цезиевых минералов (см. табл. 3). Шерл из безлитиевых пегматитовых жип иногда в 100 раз и более беднее литием по сравнению с цветным турмалином из сподумен- и лепидопитсодержащих пегматитов.

Таким образом, чем больше содержание элемента в породе, тем богаче им слагающие ее минералы. Это позволяет использовать данную зависимость при поисках. Изоморфная емкость минера-

лов возрастает с повышением температуры. Однако для рассматриваемых элементов данное явление часто затушевывается другими, противоположными факторами, в частности их концентрацией, которая с ходом процесса, т.е. с понижением температуры возрастает. Тем не менее в ряде случаев влияние температуры кристаллизации на степень рассеяния редких щелочных элементов достаточно очевидно. Например, в последовательном ряду понижения температуры кристаллизации основных породообразующих минералов (оливин, пироксен, роговая обманка, биотит из гранита, мусковит из гранита, микроклин из редкометального пегматита) магматического процесса Rb/Cs и даже K/Cs возрастает (см. табл. 3).

В сильно дифференцированных пегматитах содержание лития, цезия и тапия в микроклине из внешней высокотемпературной зоны графического пегматита заметно выше, чем в образцах этого минерала из соседней, более низкотемпературной зоны мелкозернистого альбита (табл. 7). Однако в более внутренних зонах в связи с возрастанием концентрации этих элементов их содержание в микроклине снова резко увеличивается. Интересно отметить, что для рубидия в данном случае главное — понижение концентрации калия, а не падение температуры, поэтому его содержание в микроклине неизменно возрастает от краевой к внутренней зоне (см. табл. 7).

Таблица 7

Редкие элементы в микроклине из разных зон сподумен-микроклин-альбитового пегматита

Зона в порядке расположения от альбандов к центру жил	Расстояние от альбанда, м	Содержание, %				Rb/Cs	K/Rb	K/Cs
		Li	Rb	Cs	Tl			
Графическая кварц-микроклин-овая	1	0,008	0,116	0,020	0,0018	5,8	76	440
Мелкозернистого альбита	4	0,003	0,153	0,006	0,0010	25,5	69	1762
Блокового микроклина I	30	0,006	0,300	0,020	0,0025	15,00	35	525
Кварц-клевеландит-сподуменовая с лепидолитом и поллузитом	50	Микроклина не содержит						
Блокового микроклина II	70	0,015	0,550	0,258	0,0061	2,1	20	43

Аналогичные примеры можно найти в литературе по другим редкометальным [Солодов Н.А., 1962], сплюдоносным [Шмакин Б.М., 1965] и камерным пегматитам [Капита Е.Д., Чернышкова Л.Н., 1965].

Кроме рассмотренных факторов на степень изоморфного вхождения редких элементов в минералы влияют также величина давления в процессе минералообразования, скорость кристаллизации, вязкость расплава-раствора и др. Надо заметить, что для объяснения наличия микроколичеств элементов в том или ином минерале необязательно привлекать законы изоморфизма. Редкие щелочные металлы в таких случаях могут находиться в виде микроминералов, отдельных молекул и атомов, захваченных породообразующими минералами в момент их роста, особенно при быстрой кристаллизации из вязкого расплава.

Можно отметить и другие формы неизоморфной примеси. Это прежде всего материал разнообразных кристаллогазовых, кристалложидких и газожидких включений. Только наличием таких включений в кварце и можно объяснить обычное содержание в нем редких щелочных металлов (см. табл. 3), которые, по-видимому, находятся здесь в форме сложных гапоидов или рассолов. Подобные включения характерны и для многих других минералов.

Большой размер ионного радиуса у тяжелых щелочных металлов способствует их вхождению в некоторые минералы в адсорбированном виде. Это характерно для криптомелана, каолинита, галлуазита, сванбергита, талька, шимотопита и др. Причем из-за большего размера ионного радиуса цезий более легко адсорбируется этими минералами, чем рубидий, поэтому Rb/Cs в перечисленных минералах низкое, а иногда приближается к единице.

Таким образом, степень рассеяния лития, рубидия и цезия в породообразующих и прочих (несобственных) минералах зависит от многих факторов, имеющих неодинаковое значение для каждого из этих элементов. Для рубидия определяющим фактором является близость его кристаллохимических свойств с калием. На содержание цезия в минералах часто больше влияют особенности их кристаллических структур, а также повышенная способность его к неизоморфной форме рассеяния. На степень рассеяния лития почти одинаково влияют его гетеровалентный изоморфизм с магнием, железом, алюминием, бериллием и наличие благоприятных кристаллических структур.

Из нескольких тысяч минеральных видов, известных в земной коре, к настоящему времени, точными методами проанализировано на литий, рубидий и цезий всего лишь около 4 %, так как обычно анализу подвергаются лишь те минералы, в которых согласно классическим законам изоморфизма можно ожидать обнаружения иско-

мых элементов. Однако в настоящее время этот узко направленный подбор образцов для анализа на редкие щелочные металлы ограничивает возможности обнаружения повышенных содержаний их, в условиях, не предусмотренных классическими правилами изоморфизма.

Сейчас перед исследователями встает задача — проанализировать минералы литофильного процесса на все характерные для него редкие элементы (аналогично и в других процессах). Результаты такого анализа могут быть самыми неожиданными, в справедливости этого нас убеждает обнаружение исключительно высокого содержания цезия (до 11 %) в астрофиллите, который может представить интерес даже для промышленного получения данного элемента.

КОСМОС, ЗЕМЛЯ, ЗЕМНАЯ КОРА

Среднее содержание лития, рубидия и цезия в космосе, земной коре и различных геологических образованиях изучено еще недостаточно, поэтому величины кларков, приводимые различными авторами для этих элементов, нередко различаются на порядок и более. Даже одни и те же авторы в разных своих публикациях приводят кларки, отличающиеся в 2-3 раза от своих более ранних цифр. Такой разницей объясняется тем, что до самого последнего времени проблема кларков элементов не поставлена на подлинно научную основу. На Международном геохимическом конгрессе в Москве в 1971 г. проблема кларков не обсуждалась. Некоторые авторы публикуют кларки редких элементов, полученные без собственных анализов каменного материала, на основании простого вывода среднего содержания по литературным данным. Эти цифры, но усредненные используются последующими учеными, из-за чего погрешности анализа и ошибки вследствие непредставительного подбора образцов переходят из одной работы в другую. Поэтому в нашей работе, где это было возможно, мы брали за основу собственные данные.

По Зюссу и Юри [1956 г.], на 10 000 атомов кремния в Солнечной системе приходится всего 1 атом лития, 0,07 атома рубидия и 0,005 атома цезия, при атомном Mg/Li равном 9100, $K/Rb = 459$, $K/Cs = 6400$ и $Rb/Cs = 14$.

В метеоритах, по К. Ранкама и Т.Сахама [Rankama K., Sahama Th. G., 1950], содержится 0,0004 % лития. В хондритах К.Л. Штрок [Strok L.W., 1936] определил 0,00035 % лития, В. Пинсон и Л. Аренс [1953] 0,00027 %, Э.Л. Хорстман [Horstman E.L., 1957] 0,0004 %, Б. Мейсон [1965 г.] 0,0002 %. Кларк лития для метеоритов, по А.П. Виноградову [1962], составляет 0,0003 % при Mg/Li равном 46 666. В отличие от других редких элементов сходные цифры кларка лития приведены исследователями и для земной коры (табл. 8). По А.П. Виноградову [1962] он равен 0,0032 %, при Mg/Li равном 650.

Содержание рубидия и цезия в каменных метеоритах, по данным А.П. Виноградова [1962], соответственно составляет 0,0005 и 0,00001 %, Rb/Cs в них равно 50, $K/Rb = 134$, $K/Cs = 8500$. Результаты, полученные при помощи нейтронно-активационного анализа и масс-спектрометрии по 24 хондритам, показали гораздо более низкие значения - в среднем 0,000245 % рубидия и 0,00000073 % цезия при Rb/Cs , равном 335 [Cabell M.J., Smaltes A.A., 1957 г.]. В австралитах Тэйлор В.Х. и Сакс С.

Литий, рубидий и цезий в земной коре

Среднее содержание, %			Mg/Li	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs	Источник
Li	Rb	Cs					
0,004	0,00п	0,000000п	485	-	-	10 000	[Кларк Ф., Вашингтон Х., 1924 г.]
0,005	0,008	0,001	470	300	2350	8	[Ферсман А.Е., 1939 г.]
0,0065	0,03	0,0007	-	83	3575	43	[Виноградов А.П., 1949 г.]
0,005	0,03	0,001	-	83	2500	30	[Виноградов А.П., 1956 г.]
0,0032	0,015	0,00037	580	166	6756	40	[Виноградов А.П., 1962 г.]
0,0029	0,012	0,001	1060	133	1600	12	[Шоу Б.М., 1964 г.]
0,002	0,009	0,0003	1045	288	8630	30	[Мейсон Б., 1966 г.]
0,003	0,012	0,00027	460	250	10500	44	[Ведеполь К.Г., 1967 г.]
0,0027	0,0082	0,0005	-	-	-	16	Данные авторов*

* Обоснование приведенных здесь и в последующих таблицах средних содержаний дано в заключительной части работы.

[Taylor W.H., Sacks S., 1964 г.] нашли в среднем по 24 образцам 0,0082 % рубидия и 0,00026 % цезия при Rb/Cs 31, K/Rb 224, K/Cs 7000. При анализе методами пламенной фотометрии, спектральным и рентгеноспектральным тектитов Техаса по 21 образцу было установлено: 0,0062 % рубидия и 0,00018 % цезия при Rb/Cs 34; K/Rb 282 и K/Cs 9600 [Cuttita F., 1963 г.]. В семи образцах хондритов К. Альбукерк [1971 г.] нашел 0,0001-0,00042 % рубидия, а в мезосидерите - менее 0,0001 %. В микрогаббро лунного грунта американскими исследователями обнаружено 0,0027-0,006 % рубидия.

Кларки рубидия и цезия для земной коры, по данным различных авторов, сильно отличаются (см. табл. 8). По последней публикации А.П. Виноградова [1962], кларк рубидия составляет 0,015%, цезия 0,00037 % при Rb/Cs 32, K/Rb 166, K/Cs 6770. По сравнению с хондритами земная кора богаче данными редкими щелочными элементами соответственно в 30 и 37 раз, тогда как литием всего в 10 раз.

По распространенности элементов в земной коре рубидий занимает 17-е, литий 36-е, а цезий 43-е место. Лития и цезия содержится в земной коре гораздо больше, чем таких обычных элементов, как мышьяк, ртуть, сурьма, олово, серебро. Рубидий в этом отношении находится впереди свинца, цинка, меди, никеля, широко употребляемых во многих отраслях народного хозяйства и в повседневной жизни.

УЛЬТРАБАЗИТЫ, БАЗИТЫ И СРЕДНИЕ ПОРОДЫ

Среднее содержание лития в ультраосновных породах, по данным различных исследователей, изменяется от сотых долей процента (табл. 9). При этом оригинальные анализы по ним немногочисленны. Авторы часто заимствуют цифры у предыдущих исследователей без достаточно критического анализа. Так, явно резко заниженное содержание лития в ультрабазитах, по Э. Хорстману (0,00001 %), А.П. Виноградов уточнил и принял равным 0,00005 %, что на порядок ниже истинного. По нашим данным, которые обсуждаются в заключительной части данной работы, среднее содержание в ультрабазитах составляет 0,0011%, что мы и принимаем за кларк в этих породах. В основных породах содержание лития, по данным большинства исследователей, составляет около 0,0015%, и лишь по данным Уэйджера и Митчела, оно на порядок меньше (см. табл. 9). В средних породах все, за исключением Уэйджера и Митчела, указывают содержание 0,002-0,003% лития. По нашим данным, соответственно равно: в базитах-0,0013% в средних породах 0,0022%.

Постепенное увеличение содержания лития от ультраосновных и основных пород к средним согласуется с его распределением в комагматических сериях пород интрузивов сложного состава, где также обычно происходит увеличение его содержания от ранних к поздним образованиям. Основная часть лития в процессе образо-

Среднее содержание рутиния в магматических породах (в %)

Породы				Источник
Ультраосновные	Основные	Средние	Кислые	
0,0002	0,0010	0,0020	0,0180	[Goldschmidt V.H., Berman H., 1933]
0,0020	0,0009	0,0020	0,0150(?)	[Strok L.W., 1936]
0,00015	0,0015	-	0,0050	[Sahama Th. W., 1955 г.]
0,0002	0,0002	0,0003	0,0020	[Wager L.H., Mitchell R.L., 1943]
0,0010	0,0030	0,0035	0,0020	[Nöckolds S.R., Mitchell R.L., 1948]
0,0002	0,0015	0,0020	0,0070	[Виноградов А.П., 1956]
0,0026	0,0017	0,0024	0,0040	[Horstman E.L., 1957]
-	0,0016	0,0032	0,0043	[Тайсон Л.В., 1961]
0,0000 л	0,0017	0,0024	0,004	[Turekian K.K., Wedepohl K.H., 1961]
0,00005	0,0015	0,0020	0,004	[Виноградов А.П., 1962]
0,0011	0,0013	0,0022	0,0031	Данные авторов

вания ранних магматических пород рассеивается в кристаллических структурах темноцветных минералов — опивине, пироксенах, роговой обманке, флогопите, биотите.

В ультраосновных породах содержание рутиния, по данным различных авторов, колеблется от десятитысячных долей процента до первых тысячных [Коган Б.И., Названова В.А., Солодов Н.А., 1971]. К. Турекян и К. Ведеполь [Turekian K.K., Wedepohl K.H., 1961], а также А.П. Виноградов [1962] указывают среднее содержание рутиния в этих породах, равное 0,0002 %. А.А. Беус и М.Т. Ойзерман [1965] по большому числу проб нашли среднее содержание равным 0,0009 %.

В соответствии с данными сотрудников ИМГРЭ содержание рутиния в глубинных ультраосновных породах СССР колеблется от 0,0020 до 0,0057 %, в среднем по 10 опробованным массивам составляет 0,0038 % [Коган Б.И., Названова В.А., Солодов Н.А., 1971], а в эффузивах 0,00077 %. В среднем для всех ультрабазитов оно равно 0,0023 %. Хотя эта цифра самая высокая из числа известных в литературе, нам представляется, что она наиболее близка к кларку ультраосновных пород, так как высокое содержание в них рутиния хорошо согласуется с его содержанием в главном минерале-носителе — пироксене, который в среднем по 19 образцам содержит 0,0043 % рутиния, а в отдельных случаях до 0,016 % (см. табл. 3).

По содержанию цезия в ультраосновных породах достоверные данные в сущности отсутствуют. Э.Л. Хорстман [Horstman E.L., 1957], К.К. Турекян и К.Х. Ведеполь [K.K. Turekian, K.H. Wedepohl, 1961] среднее содержание цезия в этих породах оценивают на уровне сотысячных долей процента. А.П. Виноградов [1962] указывает всего 0,00001 %. Судя же по данным сотрудников ИМГРЭ, содержание цезия в глубинных ультраосновных породах гораздо выше и колеблется от 0,0005 до 0,0023 %, в среднем по девяти опробованным массивам составляя 0,002 %, т.е. на два порядка выше [Коган Б.И., Названова В.А., Солодов Н.А., 1971]. В ультраосновных эффузивах, по нашим данным, содержание Cs равно 0,00006 %, а в среднем для всех ультрабазитов оно составляет 0,0011 %. Несмотря на такое резкое расхождение, мы считаем, что данные авторов более близки к истинному кларку цезия в ультраосновных породах, так как они вполне согласуются и с результатами анализа на цезий главных минералов этих пород — оливина и пироксена (см. табл. 3). Отношение рубидия к цезию в ультраосновных породах равно 2.

В основных породах содержание рубидия, по данным различных исследователей, колеблется в большинстве случаев в пределах первых тысячных долей процента [Коган Б.И., Названова В.А., Солодов Н.А., 1971]. И лишь Б.А. Гоишвили и Н.П. Поддубный [1965 г.] в дайковой серии этих пород обнаружили 0,012–0,016% рубидия. Л.Х. Аренс, У.Р. Либенберг [1952], а также Ю.А. Шукколюков, С.З. Яковлева, Э. Варшавская [1965] отмечают содержание рубидия в основных породах в пределах первых десятичных долей процента. По данным К. Турекяна и К. Ведеполя [K.K. Turekian, K.H. Wedepohl, 1961], оно равно 0,003 %, по А.А. Беусу и М.Т. Ойзерман [1965], 0,0028 %.

В большинстве опробованных массивов основных пород СССР, по данным сотрудников ИМГРЭ [Коган Б.И., Названова В.А., Солодов Н.А., 1971], содержание рубидия колеблется от 0,004 до 0,007 %, составляя в среднем 0,006 %. В основных эффузивах, по нашим данным, оно составляет 0,0038 %, а в среднем по всем базитам оно равно 0,005 %, что мы думаем наиболее близко к кларку этого элемента для данных пород.

Содержание цезия в основных породах не изучено. Известно всего лишь несколько анализов этих пород на цезий, различающихся между собой на один-два, а то и три порядка [Коган Б.И., Названова В.А., Солодов Н.А., 1971]. Среднее содержание в них цезия, по данным К. Турекяна и К. Ведеполя [K. Turekian, K. Wedepohl, 1961], а также А.П. Виноградова [1962], составляет 0,0001 %. Э.Л. Хорстман [Horstman E.L., 1957] считает, что оно ниже этой величины. Мы думаем, что эти цифры занижены примерно на порядок. Судя по отношению рубидия к цезию в амфиболах, пироксенах, плагиоклазах и биотитах (см. табл. 3), среднее содержание цезия в глубинных основных породах должно

быть около 0,001 %, при Rb/Cs равном 6. В основных эффузивах, по нашим данным, содержится 0,00034 % цезия, а в среднем оно для всех базитов равно 0,00067 %.

В средних породах содержание рубидия, по данным анализа проб из отдельных массивов, колеблется от 0,002 до 0,013 % [Коган Б.И., Названова В.А., Солодова Н.А., 1971]. По данным К. Турекяна и К. Ведыполя, А.П. Виноградова и А.А. Беуса, его среднее содержание равно 0,011 %. В средних эффузивах, по нашим данным, содержится 0,0078 % рубидия, а в среднем для всех средних пород 0,0095 %. Этот результат можно считать близким к кларку для рассматриваемых пород.

Среднее содержание цезия в средних породах изучено также недостаточно. Однако имеющиеся немногочисленные данные Б.И. Когана, В.А. Названовой, Н.А. Солодова [1971] укладываются в довольно узкие пределы 0,0003–0,0012 %. В средних эффузивах, по нашим данным, содержится 0,0005 % цезия. Поэтому кларк, приводимый для средних пород 0,0002 % К. Турекяном и К. Ведыполем, по-видимому, занижен. По нашим данным, он равен 0,00055 %, при Rb/Cs равном 17.

Таким образом, содержание рубидия последовательно возрастает от 0,0023 % в ультраосновных породах до 0,0095 % в средних, что обычно вполне согласуется с отмечаемым характером распределения этого элемента. Содержание же цезия хотя и не сильно, но уменьшается от 0,0011 до 0,00055 %, что противоречит существующим представлениям о характере его распределения в главных группах магматических пород.

Поскольку от ультраосновных пород к кислым содержание калия возрастает от 0,2 до 3,34 %, а содержание цезия падает, то можно сделать вывод, что поведение цезия в магматическом процессе не зависит от поведения калия. Наряду с ранее намечавшимся тяготением цезия к минералам магния и железа на поведении цезия сказывается его явная способность к увеличению рассеяния в минералах, образующихся при более высокой температуре. Так, пироксены, образующиеся при повышенной температуре, заметно богаче цезием, чем амфиболы (см. табл. 3). Рубидий в этом отношении полностью противоположен цезию. Его содержание, как и калия, возрастает от ультраосновных пород к средним, а концентрация в минералах не обнаруживает зависимости от температуры.

КИСЛЫЕ ПОРОДЫ

СРЕДНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛИТИЯ, РУБИЯ, ЦЕЗИЯ

Содержание редких металлов в гранитоидах наиболее подробно к настоящему времени изучено Н.И. Тихомировой [1975], которая обобщила и систематизировала 8 000 определений этих элементов для 260 гранитных массивов СССР.

В соответствии с существующими классификациями гранитоидов [Бескин С.М., Марин Ю.Б., 1972, 1973; Марин Ю.Б., 1976; Таусон Л.В., 1977] Н.И. Тихомировой рассмотрены пять формаций гранитоидов, относящихся к двум генетическим группам — производным базальтовой магмы и корового сиалического магматизма. В составе первой группы рассмотрена одна формация — габбро-гранитная, во второй группе — четыре: гранодиоритовая, гранитная, лейкогранит-аляскитовая и литиево-гранитовая. Каждую гранитную формацию можно подразделить на несколько самостоятельных парагенетических типов. Например, литиево-гранитная формация подразделяется на мусковит-топаз-альбитовый, мусковит-микроклин-альбитовый, лепидолит-микроклин-альбитовый, криофиллит-амазонит-альбитовый типы [Солодов Н.А., 1978]. В данной главе мы возьмем за основу рассмотрения формацию гранитов. Характеристика же распределения лития, рубидия и цезия по парагенетическим типам, да и то лишь одной формации (литиево-гранитной), редкие щелочные металлы которой имеют практическое значение, будет дана ниже.

Н.И. Тихомировой впервые подмечена существенная разница в содержании редких щелочных элементов в гранитах, расположенных на участках земной коры с режимом преобладающих нисходящих и восходящих движений, что ранее было установлено В.В. Ивановым и Г.М. Мейтувом [1972, 1976] на примере халькофильных элементов рудных месторождений. По данным Н.И. Тихомировой [1975], граниты, расположенные в структурах с преобладающим режимом восходящих движений и отсутствием магматизма в доорогенный этап (т.е. эпигеоантиклинальные поднятия, по К.Л. Волочковичу, или перикратонные геоантиклинальные зоны, по Е.Н. Алтухову и А.Д. Смирнову), всегда характеризуются в пределах одной и той же формации более высокими содержаниями всех щелочных металлов (табл. 10). Особенно велико расхождение в содержаниях цезия; по различным формациям оно колеблется от 4 до 15 раз. Последняя цифра характеризует гранодиоритовую формацию. Наименьшие различия в содержаниях характерны для рубидия, у которого они составляют всего 1,3–2,5 раза. У лития разница колеблется в сравнительно узких пределах от 3 до 5 раз.

Базальтоидные граниты по содержанию всех редких щелочных металлов всегда беднее сиалических гранитов. Даже если сравнивать граниты, расположенные в структурах с преобладающим режимом нисходящих движений, то и первая группа беднее второй в 2 раза по рубидию, в 3 раза по цезию и почти в 5 раз по литию. Если же сравнивать содержание их в базальтоидных гранитах с содержанием во всех сиалических гранитах, то эта разница возрастает еще больше, в частности у лития и цезия она будет около 8 раз.

Содержание лития в массивах различных сиалических гранитных формаций колеблется от 10 до 500 г/т. Среднее содержание

Содержание редких щелочных металлов
в различных формациях гранитоидов (в г/т)

Формация и генетическая группа гранитоидов	В структурах с преобладающим режимом движений		Среднее
	нисходящих	восходящих	
	Литий		
Габбро-гранитная	4,3(14;63)*	-	4,3(14;63)
Базальтоидные граниты	4,3(14;63)*	-	4,3(14;63)
Гранодиоритовая	19(24;137)*	122(3;37)*	30(27;174)
Гранитная	18(51;500)*	70(33;490)*	37(84;990)
Лейкогранит-аляскитовая	24(24;179)*	81(29;138)*	55(53;317)
Литиево-гранитная	-	261(17;110)*	261(17;110)
Сиалические граниты	18,5(99;816)	76(82;775)	38(181;1591)
Все граниты	17(113;879)	76(82;775)	36(195;1654)
	Рубидий		
Габбро-гранитная	85(16;140)*	-	85(16;140)
Базальтоидные граниты	85(16;140)*	-	85(16;140)
Гранодиоритовая	103(24;139)*	260(3;37)*	120(27;186)
Гранитная	183(54;834)*	251(35;601)*	209(89;1435)
Лейкогранит-аляскитовая	221(27;272)*	292(32;217)*	260(59;489)
Литиево-гранитная	-	686(18;190)*	686(18;190)
Сиалические граниты	164(105;1245)	254(70;855)	193(175;2100)
Все граниты	156(121;1385)	254(70;855)	186(191;2240)
	Цезий		
Габбро-гранитная	1,1(15;97)*	-	1,1(15;97)
Базальтоидные граниты	1,1(15;97)*	-	1,1(15;97)
Гранодиоритовая	3(24;115)*	45(3;37)*	8(27;152)
Гранитная	3(53;708)*	11(36;535)*	6(89;1243)
Лейкогранит-аляскитовая	2,8(27;313)*	25(34;140)*	15(61;453)
Литиево-гранитная	-	66(17;170)*	66(17;170)
Сиалические граниты	3(104;1136)	15(90;882)	8(194;2018)
Все граниты	2,8(119;1233)	15(90;882)	7,4(209;2115)

В скобках дано число массивов и проб.

* По Н.И. Тихомировой, 1975.

его по формациям сиалических гранитов, расположенных в структурах с преобладающим режимом нисходящих движений, изменяется от 18 до 24 г/т, а в структурах с преобладающим режимом восходящих движений - от 70 до 261 г/т. При этом в обоих случаях содержание лития от ранней гранодиоритовой формации сначала уменьшается к гранитной формации, а затем снова возрастает к самым поздним формациям лейкогранит-аляскитовой и особенно литиево-гранитной.

Содержание рубидия в отдельных массивах гранитов составляет 50-1000 г/т. Среднее содержание по формациям в обеих группах структур последовательно возрастает соответственно от 103 и 260 г/т в ранних формациях до 221 и 686 г/т в поздних.

Содержание цезия в отдельных массивах гранитов сиалической группы обычно колеблется от 1 до 220 г/т. Среднее содержание его в формациях сиалических гранитов, расположенных в структурах с режимом нисходящих движений, фактически остается на одном уровне, около 3 г/т, тогда как в структурах с режимом восходящих движений оно сначала довольно резко уменьшается от 45 г/т в гранодиоритовой формации до 11 г/т в собственно гранитной и затем снова возрастает до 66 г/т в литиево-гранитной [Тихомирова Н.И., 1975].

Таким образом, у лития и цезия кривые распределения от ранних к поздним формациям сходны между собой и отличаются от кривой распределения рубидия. Объясняется это очень просто. Распределение редких щелочных металлов в гранитном процессе управляется двумя основными факторами. Поскольку литий, рубидий и цезий по сравнению с их элементами-лидерами (магний и калий) обладают более низкими энергетическими показателями, их концентрация должна возрастать к концу процесса, т.е. в поздних формациях. Однако у лития и цезия этому препятствует кристаллохимический фактор. Основным минералом-носителем лития и цезия является биотит [Таусон Л.В., 1977], содержание которого преобладает в ранних формациях, что и обеспечивает здесь большее содержание лития и цезия. У рубидия основным минералом-носителем является микроклин, содержание которого по формациям не имеет резких колебаний, а в целом даже может возрастать к концу процесса, почему и концентрация этого элемента последовательно увеличивается в том же направлении.

Для вывода кларка редких щелочных металлов в гранитах по каждой формации мы, воспользовавшись данными Н.И. Тихомировой (см. табл. 10), определили среднее содержание в гранитах, расположенных в структурах обоих типов, по числу изученных массивов, условно приняв, что в среднем размер массивов в той и другой группе одинаков.

Среднее содержание лития в сиалических гранитах СССР постепенно возрастает от 30 г/т в гранодиоритовой формации до 216 г/т в литиево-гранитной, рубидия - от 120 до 686 г/т. Среднее содержание цезия в гранодиоритовой формации составляет

8 г/т, затем оно понижается до 6 г/т в гранитной и снова возрастает до 66 г/т в литиево-гранитной.

Для вывода кларка в сиалических гранитах и затем во всех гранитоидах надо обязательно учитывать не только число массивов, но и их средний размер по каждой формации, поскольку он очень сильно колеблется. Точных данных о размере формации, однако, нет. Поэтому мы условно приняли, что по сравнению со средним размером массива лейкогранит-аляскитовой формации средний размер массива габбро-гранитной формации в 5 раз больше, гранодиоритовой и гранитной формаций в 10 раз больше, а литиево-гранитной формации в 10 раз меньше.

Среднее содержание редких щелочных металлов, т.е. их кларки, в гранитоидах СССР нами было подсчитано исходя из средних содержаний по формациям с учетом числа и относительного размера массивов в каждой из них (см. табл. 10). В результате среднее содержание лития в сиалических гранитах, расположенных в структурах с режимом преобладающих нисходящих движений, оказалось равным 18,5 г/т, т.е. оно в 4,5 раза выше, чем в базальтоидных гранитах, расположенных в тех же структурах, и в 4 раза ниже его содержания в сиалических гранитах, находящихся в структурах с режимом преобладающих восходящих движений.

Среднее содержание лития во всех гранитах, расположенных в структурах с режимом преобладающих нисходящих движений, равно 17 г/т, в структурах с режимом преобладающих восходящих движений - 76 г/т, а его кларк для гранитов СССР оказался равным 36 г/т, что довольно близко к кларку А.П. Виноградова [1962] 41 г/т.

Среднее содержание рубидия в сиалических гранитах, расположенных в структурах с режимом преобладающих нисходящих движений, оказалось равным 164 г/т, что почти в 2 раза выше, чем в базальтоидных гранитах, и примерно в 1,5 раза ниже, чем в гранитах, расположенных в структурах с режимом преобладающих восходящих движений.

Среднее содержание рубидия во всех гранитах, расположенных в структурах с режимом преобладающих нисходящих движений, равно 156 г/т, в структурах с режимом преобладающих восходящих движений - 254 г/т, а вычисленный нами кларк рубидия для гранитов СССР оказался равным 186 г/т, что еще ближе к данным А.П. Виноградова - 200 г/т по сравнению с литием, т.е. у А.П. Виноградова он завышен всего лишь на 7%.

Среднее содержание цезия в сиалических гранитах, расположенных среди структур с преобладающим режимом нисходящих движений, равно 3 г/т, что почти в 3 раза больше, чем в базальтоидных гранитоидах и в 5 раз меньше, чем в сиалических гранитах в структурах с режимом преобладающих восходящих движений. Среднее содержание цезия во всех гранитах, расположенных в структурах с режимом нисходящих движений, составляет 2,8 г/т, в структурах с режимом восходящих движений 15 г/т, а кларк этого эле-

мента для гранитов СССР оказался равным 7,4 г/т, что почти в 1,5 раза выше данных А.П. Виноградова (5 г/т).

Мы полагаем, что определенные нами кларки редких щелочных металлов для гранитов СССР вполне можно распространить на граниты всей земной коры, поскольку территория нашей страны занимает 1/6 часть суши и распространение различных формаций гранитов примерно правильно отражает их соотношение в целом для земной коры. Хорошая сходимость наших кларков с кларками А.П. Виноградова по таким подробно изученным до нас металлам, как рубидий и литий,шний раз подтверждает правомерность распространения кларков СССР на все металлы земной коры. Расхождение "гранитных" кларков, подсчитанных авторами и А.П. Виноградовым, по цезию вполне естественно, так как распространенность этого металла до самого последнего времени была изучена недостаточно.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ, РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ

Содержание редких щелочных металлов в минералах гранитов приведено в табл. 3. Их распределение по минералам подробно изучалось Л.В. Таусоном, В.В. Ляховичем, О.Д. Ставровым и др. Главным носителем и концентратором лития в гранитах является биотит, на долю которого приходится от 50 до 90 % этого элемента, в мусковитовых гранитах до 60 % лития, также содержится он и в спуде. На долю роговой обманки даже в амфиболитовых гранитах приходится не более нескольких процентов лития. Роговая обманка обычно содержит в 10-25 раз меньше лития, чем сопутствующий ей биотит.

Главным минералом-носителем рубидия в гранитах является калиевый полевой шпат; затем идет биотит, реже мусковит, хотя в биотите содержание рубидия обычно в 2-3 раза выше, чем в микроклине (см. табл. 3). На долю микроклина приходится до 70-80 % всего рубидия в гранитах, и лишь в меланократовых разностях на первое место по доле рубидия, приходящегося на минерал, выходит биотит. На долю мусковита, в силу его обычно невысокого содержания в породе и сопоставимого с микроклином содержания в нем рубидия, приходится обычно не более 10-15 % этого металла даже в лейкократовых разностях.

Для цезия, как и для лития, главным минералом-носителем в гранитах является биотит. На его долю падает от 50 до 90 % всего цезия в гранитах. Лишь в мусковитовых гранитах цезий распределен в основном между микроклином и мусковитом.

Изучение распределения редких щелочных металлов по фазам, в дифференцированных комплексах гранитов показывает, что только у рубидия содержание всегда возрастает от первой ко второй фазе (табл. 11). В большинстве случаев аналогичный характер распределения наблюдается у цезия и лития, но бывает и обратный характер изменения содержания, что в основном объясняется соот-

Распределение редких щелочных элементов
по фазам интрузивных дифференцированных
гранитоидных комплексов [Ставров О.Д., 1978]

Гранитоидный комплекс, массив	Фаза	Среднее содержание, г/т			K/Rb	K/Cs	Rb/Cs	Na/K
		Li	Rb	Cs				
Комплекс								
Алтае-Саянский ниже- протерозойский	1	32	210	2,5	215	18 000	84	0,52
	П	27	270	3,5	173	13 000	77	0,48
Алтае-Саянский верх- непротерозойский	1	46	150	11	204	2800	13,8	0,87
	П	37	320	8	130	5200	40	0,58
Массив								
Сусамырский	1	32	170	7	206	5000	24	0,65
	П	55	250	10	155	3900	25	0,64
Восточно-Кунгейский	1	23	130	2,5	230	12000	52	0,88
	П	43	360	5	106	7600	72	0,95
Терскейский	1	20	140	6	233	5400	23	0,7
	П	50	360	10	111	4000	36	0,8

Каратюбинский	1	52	170	8	227	4800	21	0,71
	П	127	264	18	164	2400	15	0,63
Зирабупак-Зиатэдинский	1	56	176	7,9	214	4800	22	0,88
	П	165	295	22	159	2100	13	0,56
Тамдинский	1	32	184	5,9	241	7500	31	0,62
	П	55	255	11	175	4000	23	0,60
Калбинский	1	85	150	7	213	4600	21	0,86
	П	123	260	14	160	3000	28	0,63
Ынных-Хайский, Арга- Ынных-Хайский	1	112	190	13	182	2700	16	0,73
	П	187	320	31	121	1300	10	0,64

ношением кристаллохимического и дифференционного факторов. Если в поздней фазе резко уменьшается содержание минералов-носителей, в основном биотита, то в ней и содержание редких элементов падает. В некоторых массивах фактор магматической дифференциации, однако, настолько сильно проявлен (по-видимому, в случае спокойной тектонической обстановки формирования гранитов), что содержание редких металлов в поздних фазах очень сильно возрастает, несмотря на отсутствие биотита. Более того, в них появляются собственные минералы лития (сподумен, амблигонит, литиевые слюды) и богатые редкими щелочными металлами светлые слюды.

Содержание редких щелочных металлов в жильной и допони- тельной фазах особенно чувствительно к минеральному составу. В них даже содержание рубидия иногда оказывается ниже, чем во П фазе гранитов, если в дайках гранитов или допинах мало каплевых минералов.

Аплиты, как правило, беднее редкими щелочными металлами, чем граниты, а пегматиты обычно наоборот.

Лишь K/Rb , как правило, убывает от ранней к поздней фазе, что же касается K/Cs и особенно Rb/Cs , то отмечается как уменьшение, так и возрастание этих отношений с ходом гранитного процесса. Это опять-таки определяется соотношением степени проявления кристаллохимического фактора и фактора магматической дифференциации.

По фациям гранитов обнаруживается резкое уменьшение содержаний лития и цезия от эндоконтактной к главной фации, тогда как у рубидия это понижение значительно меньше, а иногда наблюдается, хотя и слабо выраженная, обратная тенденция (табл. 12). Увеличение содержания редких элементов в эндоконтактной фации главным образом объясняется их дополнительным привнесом из центра массива во время его становления, на что, в частности, указывает закономерное возрастание K/Rb , K/Cs и Rb/Cs от эндоконтактной к главной фации.

В апикальных частях, как частном случае эндоконтакта, также всегда происходит накопление редких металлов, которое здесь еще более ярко выражено из-за накопления летучих и легкоплавких соединений. При хорошо экранирующей кровле массива, подпрудживающей эти соединения, их концентрация возрастает настолько, что начинается процесс аутометасоматоза, приводящий к резкому увеличению содержаний редких элементов вплоть до образования месторождений редкометальных гранитов. Высокие концентрации элементов (до десятых долей процента лития и рубидия, до первых сотых долей цезия) в этом случае прослеживаются в пределах первых десятков метров от кровли массива, а уже на глубине нескольких сот метров их содержание приближается к кларковому. Когда же в гранитных массивах аутометасоматические изменения отсутствуют, то на глубине, измеряемой километрами, содержание редких щелочных элементов остается удивительно постоянным (табл. 13).

Распределение редких щелочных металлов
по фациям в первых фазах
гранитных массивов [Ставров О.Д., 1978]

Гранитоидный комплекс, массив	Фация	Содержание, г/т			Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
		Li	Rb	Cs				
Алтае-Саянский ниже- протерозойский комплекс	Эндоконтактовая	43	280	4,2	0,57	150	10000	67
	Главная	27	270	3,5	0,48	173	13000	77
Алтае-Саянский выше- протерозойский комплекс	Эндоконтактовая	46	150	11	0,87	204	2800	14
	Главная	37	320	8	0,58	130	5200	40
Калбинский массив	Эндоконтактовая	140	170	12	0,77	200	4600	21
	Главная	85	150	5	0,86	213	3000	28

Распределение щелочных элементов в вертикальном разрезе
Эльдзуртинского гранитного массива
 [Ляхович В.В., 1965]

Относительное превышение, м	Содержание, %					Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
	Na	K	Li	Rb	Cs				
1800	3,54	3,87	0,006	0,024	0,005	0,9	160	770	5
1000	2,88	3,78	0,005	0,024	0,005	0,8	160	770	5
500	3,63	4,20	0,006	0,025	0,005	0,9	168	840	5
0	3,68	4,14	0,004	0,023	0,005	0,9	180	840	5

В последние годы накапливается материал по распределению редких металлов в разрезе геологического возраста гранитов. Для одного и того же региона содержание лития и цезия (у рубидия менее однозначно) в более поздних гранитах отчетливо увеличивается (табл. 14). Такая же тенденция наблюдается и в целом для гранитов СССР. Однако в этом случае сопоставление разновозрастных гранитов из различных регионов затрудняется геохимической специализацией отдельных территорий на те или иные металлы.

Указанная закономерность хорошо согласуется с обратной тенденцией распределения запасов редких элементов в месторождениях гранитных пегматитов, запасы которых резко уменьшаются с омоложением возраста материнских гранитов [Солодов Н.А., 1971]. Иначе говоря, древние граниты относительно больше отдают редких щелочных металлов в пегматиты и тем самым обедняются, а молодые граниты наоборот.

Таблица 14

Распределение редких щелочных металлов
в гранитах в разрезе геологического времени

Провинция	Возраст гранитов	Содержание, г/т			Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs	Источник
		Li	Rb	Cs					
Украинский кристаллический щит	Ag-Pr ₁	27	99	1,5	-	-	-	66	[“Редкие...”, 1976]
	Pr ₁	36	118	3,8	-	-	-	30	
	Pr ₂	6,5	276	5	-	-	-	55	
Алтае-Саянская	Pr ₁	30	230	2,8	0,51	198	16300	82	[Ставроп. О.Д., 1978]
	Pr ₃	40	190	10	0,78	176	3300	19	

Анатектические граниты отличаются пониженными содержаниями редких щелочных металлов. Содержание лития и цезия в них обычно в 3-10 раз ниже кларка этих элементов для гранитов, а содержание рубидия - в 1,2-2 раза. Пониженные содержания редких металлов в анатектических гранитах нельзя объяснить, как правило, их древним возрастом. Наблюдался прямой вынос редких элементов в процессе анатексиса, так как анатектические граниты обычно беднее исходных гнейсов и кристаллических сланцев по содержанию лития, цезия, а иногда и рубидия. По данным И.С. Седовой [1977 г.], содержание лития в процессе гранитизации понижается в 3,5 раза, цезия почти в 3 раза, а рубидия только на 15-20 % (табл. 15). Различный характер изменения содержания лития и цезия, с одной стороны, и рубидия, с другой, объясняется неодинаковым поведением их элементов-лидеров в процессе гранитизации.

При анатексисе исходных пород все легкоплавкие компоненты, естественно, должны будут отгоняться и тем самым содержания редких щелочных металлов в получающихся гранитах должны были бы уменьшиться. Этому способствует и вынос при анатексисе магния, железа, вместе с которыми уходит и литий, поэтому содержание последнего всегда понижается в процессе гранитизации. Однако калий при анатексисе привносится и с ним привносится какое-то количество рубидия. Этим и объясняется неоднозначность в изменении содержания рубидия при гранитизации. Если вынос преобладает над привнесом, происходит некоторое обеднение анатектического гранита по сравнению с исходной породой. Если преобладает привнос, получается обратная картина: цезий, как было сказано выше, не так сильно связан с калием, он тяготеет и к магнию, железу, марганцу, кальцию, которые выносятся при плавлении исходных пород. С ними уходит и цезий, поэтому содержание этого щелочного элемента в анатектических гранитах всегда ниже. Однако, по-видимому, какая-то часть цезия также привносится вместе с калием, особенно на первых стадиях процесса. Редкие щелочные элементы, как более подвижные, должны опережать калий, из-за чего, возможно, и происходит обогащение цезием промежуточных продуктов гранитизации (гранито-гнейсов, гранитизированных сланцев, см. табл. 15).

В.В. Ляхович [1977] подметил, что по сравнению с неизменными гранитами, обладающими довольно равномерным характером распределения рубидия и цезия, в измененных (грейзенизированных, альбитизированных, микроклинизированных) гранитах распределение как рассматриваемых, так и других редких элементов весьма неравномерно. Поскольку с измененными гранитами связаны повышенные концентрации ряда полезных минералов, то большая неравномерность распределения редких элементов в гранитах может служить поисковым признаком.

Рассмотренные выше петрографические закономерности распределения редких щелочных металлов с учетом состава вмещающих

Поведение щелочных элементов в процессе гранитизации
биотит-амфибол-плагиоклазовых сланцев [И.С. Седова, 1971 г.]

Анализиру- емый ма- териал	Порода	Содержание, %		Содержание, г/т			Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs	
		Na	K	Li	Rb	Cs					
Вся проба	Кристаллический сланец	3,39	2,64	30,3	149	3,40	1,30	177	7800	44	
	Гранитизированный сланец	3,70	3,57	16,9	104	2,90	1,00	344	12300	36	
	Гранито-гнейс	3,22	4,00	11,8	108	1,10	0,80	370	36300	98	
	Гранит	3,25	4,59	8,4	120	1,27	0,70	383	36200	94	
Калишпат	Кристаллический сланец	Калишпат отсутствует									
	Гранитизированный сланец	1,45	11,00	2,6	225	1,0	0,13	489	110000	225	
	Гранито-гнейс	1,37	11,40	3,5	264	1,25	0,12	489	91000	211	
	Гранит	1,36	11,70	2,9	307	2,0	0,12	381	58000	153	
Биотит	Кристаллический сланец	0,18	7,45	121	563	13,6	0,024	132	5500	41	
	Гранитизированный сланец	0,12	7,90	147	582	16,2	0,015	135	4900	36	
	Гранито-гнейс	0,10	7,56	198	675	20,9	0,013	112	3600	32	
	Гранит	0,095	7,16	192	661	20,7	0,013	108	3400	32	

пород обуславливают геохимическую специализацию провинций. Наиболее равномерно от провинции к провинции распределен рубидий. Его средние содержания в гранитах разных провинций СССР колеблются в пределах от 140 до 250 г/т, т.е. крайние значения отличаются друг от друга меньше чем в 2 раза. Наиболее неравномерно распределен цезий; его средние содержания в гранитах разных провинций составляют от 3 до 17 г/т, т.е. крайние значения отличаются почти в 6 раз. Содержания лития изменяются в пределах от 30 до 135 г/т, а крайние значения его отличаются в 4 раза.

Очень важен вопрос о геохимической специализации гранитов, с которыми связаны собственные месторождения лития, рубидия и цезия в пегматитах, окологегматитовых метасоматитах, редкометалльных гранитах или грейзен-гидротермальных образованиях. По-видимому, можно говорить о региональной положительной специализации гранитов на редкие щелочные металлы лишь для провинций, в которых известны месторождения редкометалльных гранитов. Что же касается провинций с месторождениями редких металлов в гранитных пегматитах, то здесь скорее наблюдается отрицательная геохимическая специализация гранитов, да и то только по литию и частично цезию. Так, например, по сравнению с гранитами тех провинций, в которых известны пегматитовые месторождения, в гранитах Урала и Тянь-Шаня, где нет редкометалльных пегматитов с промышленной концентрацией описываемых элементов, среднее содержание лития выше в 2-3 раза и заметно больше содержание цезия.

ЩЕЛОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Среднее содержание редких щелочных металлов в нефелиновых сиенитах вычислялось многими исследователями [Герасимовский В.И., 1963; Осокин Е.Д., 1977 г.; Бородин Л.С., Осокин Е.Д., 1972]. Для анализа воспользуемся наиболее полными данными Л.С. Бородина (табл. 16).

Нефелиновые сиениты различных формаций содержат неодинаковое количество редких металлов. Если расположить формации в ряд последовательного убывания по Na/K , то содержание всех редких элементов в нефелиновых сиенитах будет закономерно возрастать от щелочно-ультраосновной формации к калиевой щелочно-базальтоидной (г/т): у лития от 8 до 33, рубидия от 90 до 370, цезия от 1 до 16,8. Единственное небольшое отклонение от этой закономерности наблюдается у лития, который имеет максимальное содержание в нефелиновых сиенитах щелочно-гранитоидной формации (60 г/т). В соответствии с этим общим правилом в том же направлении убывают K/Rb от 456 до 196, K/Cs от 41 000 до 4310, Rb/Cs от 90 до 22; Mg/Li также уменьшается от

Щелочные металлы и магний
в нефелиновых сиенитах
 [Бородин Л.С., 1972]

В числителе приведены значения средних содержаний,
 в знаменателе - число массивов,
 и скобках - число проб

Формации нефелиновых сиенитов	Li	Rb, %	Cs, %	Mg, %	K, %	Na, %	Na/K%	Mg/Zi	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
Щелочно-ультраосновная	0,0008	0,0090	0,00010	0,86	4,1	6,0	1,46	1075	456	41000	90
Щелочно-габброидная	0,0030	0,0146	0,00032	0,41	4,5	5,87	1,3	137	308	14060	46
Щелочно-гранитоидная	0,0060	0,0195	0,00061	0,37	4,9	5,6	1,14	62	251	8030	32
Калиевая щелочно-базальтоидная	0,0033	0,0370	0,00168	0,55	7,24	3,77	0,52	167	196	4310	22
Среднее	0,0040	0,0200	0,00069	0,46		5,48	1,12	115	244	7070	29
	91(460)	91(460)	83(401)	135(1043)		135(1043)					
					4,88						
					135(1043)						

1075 в щелочно-ультраосновной формации до 62 в щелочно-гранитовидной, хотя в щелочно-базальтоидной оно снова возрастает до 167.

Средние содержания лития в нефелиновых сиенитах СССР составляют 40 г/т, рубидия 200 г/т, а цезия 6,9 г/т, что очень близко к подсчитанным выше кларкам для гранитоидов, соответственно, 36; 184 и 7,4. Нефелиновые же сиениты щелочно-базальтоидной формации содержат в 2 раза больше рубидия и цезия, чем в среднем щелочноземельные граниты. По литию щелочно-гранитоидная формация в 1,5 раза богаче щелочноземельных гранитов.

Недавно появилась работа В.Г. Лазаренкова [1978], в которой подсчитаны средние содержания редких металлов не только в нефелиновых сиенитах, но и в карбонатитах, щелочных сиенитах и щелочных гранитах, т.е. фактически охвачены все наиболее распространенные типы щелочных пород (табл. 17). В.Г. Лазаренковым изучена также распространенность различных щелочных пород и с учетом этого подсчитано среднее содержание редких металлов для всей группы щелочных пород. Наиболее распространены щелочные граниты, которые составляют до 44,5 % всей массы щелочных пород, затем щелочные сиениты 28,2 %. Меньше всего распространены щелочные габброиды 1,1 %, карбонатиты 1,3 % и щелочно-ультраосновные породы 3,2 %. Агпайтовых нефелиновых сиенитов среди щелочных пород 9,1 %, миаскитовых 12,6 %.

Среднее содержание лития в щелочных породах составляет 59 г/т, что в 2 раза превышает его кларк для магматических пород щелочноземельного ряда. Наивысшие содержания лития определены в агпайтовых нефелиновых сиенитах 107 г/т, а наименьшие 23 г/т найдены в йопитах и щелочных габброидах (см. табл. 17), т.е. так же как и в соответствующих породах щелочноземельного ряда. Щелочные граниты содержат в 2 раза больше лития (71 г/т), чем щелочноземельные (36 г/т).

Среднее содержание рубидия в щелочных породах равно 227 г/т, что в 1,5 раза выше, чем в щелочноземельных. Наивысшие содержания рубидия установлены в агпайтовых (296 г/т) и миаскитовых нефелиновых сиенитах (270 г/т), а наименьшие в карбонатитах (40 г/т) и йопитах (100 г/т). Щелочные граниты содержат (221 г/т) рубидия. Они всего лишь на 20 % богаче щелочноземельных гранитов (184 г/т).

Среднее содержание цезия в щелочных породах В.Г. Лазаренковым [1978] определено равным 6,4 г/т, что несколько выше, чем в щелочноземельных породах. Наивысшее содержание цезия установлено в массивных нефелиновых сиенитах (12 г/т). Самые низкие содержания этого элемента обнаружены в щелочных гранитах (3,3 г/т). Это в 2 с лишним раза меньше, чем в щелочноземельных гранитах 7,4 г/т. В остальных щелочных породах установлены примерно одинаковые содержания Cs около 8 г/т.

Редкие щелочные металлы
в щелочных интрузивных породах
[Лазаренков В.Г., 1978]

Порода	Распространенность %	Содержание, г/т (число объектов)			Дисперсия σ^2			Rb/Cs
		Li	Rb	Cs	Li	Rb	Cs	
Карбонатиты	1,3	34(8)	40(8)	-	-	-	-	
Щелочные-ультраосновные (йолиты)	3,2	23(5)	100(5)	6,5(2)	-	-	-	15
Щелочные габброиды	1,1	23(5)	188(14)	8,0(4)	441	7396	16	24
Нефелиновые сиениты								
агпайтовые	9,1	107(7)	296(8)	7,8(8)	11 025	19 044	25	37
миаскитовые	12,6	44(31)	270(29)	12(14)	2746	66669	200	23
Щелочные								
сиениты	28,2	38(15)	192(21)	8,1(9)	1136	21 188	90	24
граниты	44,5	71(12)	221(20)	3,3(13)	3937	9319	6	67
Среднее по щелочным породам	100	59(83)	227(105)	6,4(49)	-	-	-	35

В щелочных породах Rb/Cs изменяется в пределах от 15 до 37, и лишь в щелочных гранитах достигает 67. Последний результат сильно отличается от Rb/Cs в щелочноземельных гранитах, где оно равно 25. Среднее отношение Rb/Cs во всех щелочных породах составляет 35, несколько выше такового для пород щелочноземельного ряда.

Сопоставление данных В.Г. Лазаренкова и Л.С. Бородина затрудняется из-за неодинаковости границ выделяемых групп пород; что касается ультраосновных щелочных пород, для которых это сравнение правомерно, данные Л.С. Бородина сильно занижены по литию и цезию, несколько меньше занижены по рубидию.

По щелочным гранитам средние содержания элементов были подсчитаны также Ю.Б. Мариным [1976], данные которого сильно завышены по всем рассматриваемым металлам: 80 против 71 г/т лития, 300 против 221 г/т рубидия, 10 против 3,3 г/т цезия. Ю.Б. Марин, по-видимому, непропорционально много включил данных по редкометалльным массивам щелочных гранитов. Он не указывает число использованных объектов, равно как и способ подсчета, поэтому в данной работе за кларковые значения мы принимаем результаты В.Г. Лазаренкова.

Главными минералами-носителями лития в нефелиновых сиенитах являются амфиболы и слюды. В арфведсоните содержание лития достигает 0,1 % и более, тогда как в эгирине, эвдиалите, содапите оно не превышает тысячных долей процента, а в микроклине, нефелине и альбите — даже десятитысячных. Главными минералами-носителями рубидия являются микроклин и нефелин, в которых его содержание составляет сотые доли процента, иногда до 0,1 %. Содаптит, арфведсонит, эвдиалит содержат тысячные доли рубидия, а эгирин, альбит — даже десятитысячные. Аналогично распределение по минералам и цезия, но его содержания на 1,0–1,5 порядка ниже.

Поведение редких щелочных металлов в щелочном магматическом процессе управляется несколькими ведущими факторами. Прежде всего, они, следуя за своими элементами-лидерами, накапливаются в тех породах, которые содержат больше магния (железа) и калия, но в эту закономерность вносят коррективы кристаллизационный и кристаллохимический факторы. Поскольку литий по сравнению с магнием и железом обладает гораздо меньшими энергетическими показателями, он накапливается к концу процесса кристаллизации. В то же время магний и железо в амфиболах (арфведсонитах) замещаются литием гораздо легче, чем те же элементы в пироксенах (эгирин). Поэтому амфиболовые пувриты в несколько раз богаче литием по сравнению с пироксеновыми. Все это приводит к тому, что абсолютные содержания лития от ранней к поздней фазе, равно как и от ранних к поздним породам нефелиновых сиенитов, в комплексных щелочных массивах не всегда закономерно возрастают (табл. 18), хотя в целом эта

Щелочные элементы, магний и железо
в породах массива Илимауссак, Гренландия
[Герасимовский В.И., 1969]

Фаза внедрения, порода*	Содержание, %							Na/K	Mg/Li	$\frac{Mg+Fe^{2+}}{Li} - K/Rb$		K/Cs	Rb/Cs
	Li	Rb	Cs	Mg	Fe ²⁺	Na	K						
1 Авгитовые сиениты	0,0022	0,016	0,0005	0,24	5,62	4,44	3,88	1,14	109	2664	242	7760	32
II Щелочные граниты	0,0312	0,0623	0,00034	0,14	3,00	4,17	3,21	1,3	4,4	101	52	9500	19
III Содалитовые файяпиты	0,031	0,047	0,001	0,22	2,92	8,6	3,35	2,56	7,0	98	71	3350	47
Науяиты	0,0287	0,035	0,001	0,198	2,20	8,73	3,09	2,82	6,9	83	88	3100	35
Какортокиты	0,0094	0,036	0,0007	0,095	1,84	10,62	3,83	2,77	27,6	206	105	5500	52
Луявриты эгириновые	0,0262	0,028	0,0013	0,35	4,71	7,68	3,31	1,98	12,1	193	92	2550	22
Луявриты амфиболо- вые	0,0155	0,056	0,0005	0,246	0,96	8,00	2,93	2,73	16,0	78	52	5900	112
	0,0791	0,063	0,002	0,35	5,70	7,09	3,07	2,31	4,4	76	9	1500	31

*

Последовательность формирования, по Дж. Фергюсону [1964 г.]

тенденция безусловно имеет место во всех массивах. Поэтому Mg/Li и особенно $(Mg + Fe^{2+})/Li$ хотя в целом и уменьшаются от ранних к поздним фазам и дифференциатам, но в отдельных случаях наблюдаются отклонения и довольно значительные.

Содержания рубидия и цезия в щелочных массивах в целом возрастают от ранних к поздним фазам и дифференциатам, а отношения K/Rb и K/Cs в общем уменьшаются, но и у этих элементов наблюдаются отклонения от данной закономерности (см. табл. 18), что объясняется вариациями минерального состава.

Формирование щелочных массивов сопровождается мощным метасоматозом вмещающих пород, а также ранних фаз и фаций. Нередко продукты щелочного метасоматоза занимают половину (а то и более) всех образований щелочного комплекса. Иногда на современном эрозионном срезе прослеживаются одни метасоматиты.

По характеру образования и минеральному составу метасоматиты, связанные с щелочными породами, чрезвычайно разнообразны: скарны, фениты, альбититы, пегматиты, либнеритовые сиениты и др. Многие метасоматические образования несут промышленные концентрации редких земель, циркония, ниобия, тантала, бериллия, иногда цезия [Солодов Н.Я., 1978]. Охарактеризовать более или менее детально геохимию лития, рубидия и цезия во всем этом чрезвычайно разнообразии метасоматических проявлений, в данной работе невозможно. Поэтому, здесь рассмотрим лишь основные примеры (табл. 19) и главные закономерности поведения редких щелочных металлов в процессе метасоматоза.

На основании имеющихся материалов можно сделать вывод, что в процессе метасоматоза редкие щелочные металлы выносятся из магматического расплава в окружающие породы. При этом, если вновь образующиеся метасоматиты содержат железо-магниевые слюды и астрофиллит, то этими минералами улавливаются литий, рубидий и цезий. Иногда здесь возникают собственные минералы лития (полипитонит, тайниопит, изредка сподумен) и цезия (цезиевый астрофиллит и цезий-куплетскит). В результате образуются повышенные концентрации данных редких металлов в щелочных метасоматитах (см. табл. 19). По сравнению с материнскими и вмещающими (часть этих металлов мобилизуется из вмещающих пород) породами наблюдается многократное обогащение, иногда на порядок, особенно литием и цезием. Цезий в отдельных случаях образует в астрофиллитсодержащих метасоматитах концентрации до 0,1 %, что на три порядка выше кларка любых формаций щелочных пород.

Однако в тех случаях, когда метасоматиты не содержат существенных количеств минералов, "гостеприимных" к редким щелочным металлам минералов, они могут оказаться беднее этими металлами, особенно литием и цезием, чем материнские породы. Например, альбититы бывают в 2-3 раза беднее цезием, чем материнские нефелиновые сиениты, а метасоматические либнеритовые сиениты могут оказаться в несколько раз беднее литием.

Редкие щелочные металлы в метасоматитах,
связанных с нефелиновыми сиенитами

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе - средние содержания в скобках число проб

Формация, массив, метасоматиты	Li, %	Rb, %	Cs, %
Щелочно-габброидная Хибинский массив ¹	<u>0,003-0,017</u> 0,0075(30)	<u>0,014-0,026</u> 0,019(30)	<u>0,0005-0,0016</u> 0,0009(41)
Альбитизированные пегматиты и апоба- зитовые фениты	<u>0,001-0,039</u> 0,017(8)	<u>0,01-0,056</u> 0,02(8)	<u>0,001-0,0025</u> 0,0014(8)
Слабоальбитизированные апобазитовые фениты	-	-	<u>0,0003-0,0011</u> 0,0006(5)
Альбитизированные эгирин-полевошпа- товые жилы	<u>0,001-0,006</u> 0,003(6)	<u>0,008-0,02</u> 0,014(6)	<u>0,0002-0,0011</u> 0,0005(6)
Слабоальбитизированные апогнейсовые фениты	-	-	<u>0,0004-0,0009</u> 0,0005(6)
Эгирин-астрофиллитовые альбититы и мариуполиты	<u>0,0045-0,0084</u> 0,0055(6)	<u>0,009-0,023</u> 0,017(6)	<u>0,0008-0,0025</u> 0,0016(6)
Эгирин-астрофиллитовые прожилки зон расланцования	<u>0,0016-0,0090</u> 0,0044(10)	<u>0,012-0,070</u> 0,026(10)	<u>0,0005-0,0015</u> 0,0009(6)
Щелочно-гранитоидная Сахариокский массив	<u>0,060-0,087</u> 0,0070(9)	<u>0,025-0,029</u> 0,027(15)	<u>0,0009-0,0074</u> 0,0043(19)
Меланократовые метасоматиты	-	<u>0,011-0,06</u> 0,025(6)	<u>0,0008-0,0140</u> 0,0074(10)

Хушагольский массив ¹ Экзоконтактовые астрофиллитовые метасоматиты	<u>0,032-0,079</u> 0,060(3)	<u>0,010-0,076</u> 0,029(9)	<u>0,0005-0,0020</u> 0,0009(9)
Калиевая щелочно-базальтоидная	-	-	-
Сыннырский массив ² Магнезиальные скарны	0,0024(32) 0,02	0,032(12) 0,03	0,0004(4) -
Лейкократовые фениты	0,0021(15)	0,038(4)	-
Мезомеланократовые фениты	0,0029(14)	0,028(6)	0,0004(4)
Нефелин-полевошпатовые фениты	0,0019(3)	0,030(2)	-
Альбититы	0,004(2)	0,042(2)	0,0005(1)
Либенеритовые сиениты	0,0011(10)	0,051(10)	0,0004(4)
Бурпапинский массив ³ Астрофиллитовые метасоматиты	-	-	0,1

¹ [Тихоненкова Р.П., 1977]

² [Тихоненкова Р.П., 1971]

³ [Ставров О.Д., 1961].

Изучение геохимических особенностей вулканических пород представляет большой научный и практический интерес, поскольку на долю этих пород в СССР приходится 48,6 % от всех магматических образований [Соловьев С.Л., 1952]. В геосинклинальных областях эффузивы составляют 25 % по отношению к осадочным породам [Ронов А.Е., Ярошевский А.А., 1967].

К настоящему времени в литературе имеется значительное количество данных о содержании лития, рубидия и цезия в вулканических породах [Шатков Г.А., Гушин Е.Н., 1969; Кравченко С.М., 1972; Кременецкий А.А., Лебедева Л.И., Солодов Н.А., 1973; Лебедева Л.И., 1973; Лебедева Л.И., Шаткова Л.Н., 1975; Нурлыбаев И.Н., Панченко А.Г., 1973; Герасимовский В.И., 1977, 1978; "Распределение рубидия и цезия...", 1974; Ляхович В.В., 1976 и др.]. Однако, как правило, в этих работах рассматриваются или вопросы геохимии ограниченного числа петрохимических разновидностей эффузивов, или приводятся данные только по одному из интересующих нас элементов. Кроме того, подобные исследования проводились в основном на комагматических вулканогенных комплексах отдельных регионов [Таусон Л.В., Захаров М.Н., 1974; Яковлева С.З., Лобач-Жученко С.Б., Чекупаев В.П., 1972; Оди-кадзе Г.Л., 1973 и др.], часто без сравнительной оценки их с другими районами.

Значительное число работ, особенно зарубежных авторов, посвящено изучению дифференциации магматических расплавов и выявлению характеризующих этот процесс индикаторных геохимических отношений, например K/Rb [Shaw D.M., 1968; Кравченко С.М., 1972]; K/Cs [Hart S.R., 1969], Rb/Cs ["Распределение редких...", 1967] и Li/Mg [Адамян А.А., 1973; Герасимовский В.И., Несмеянова Л.И., 1977 и др.]. Между тем только в некоторых работах приведены кларки лития, рубидия и цезия для эффузивных пород [Taylor S.R., 1968; Виноградов А.П., 1962; Кременецкий А.А., Лебедева Л.И., Солодов Н.А., 1973]. Однако эти сведения весьма неполные и часто базируются лишь на литературных источниках. Отсутствие кларков данных элементов для наиболее распространенных петрохимических групп вулканических пород затрудняет в настоящее время проведение прогнозной оценки вулканогенных комплексов на редкие щелочные металлы.

Актуальность проведения такой оценки резко возросла за последние годы в связи с обнаружением в различных районах мира повышенных и аномально высоких концентраций цезия и рубидия в кислых вулканических стеклах, представляющих известный практический интерес [Шатков Г.А., Гушин Е.Н., 1969; Лебедева Л.И.,

* В написании раздела принимала участие Н.А. Юшко.

1973; "О некоторых...", 1971; Ляхович В.В., 1972; Янев И., Караджова Б., 1976].

Для выявления основных тенденций распределения редких щелочных металлов в различных по составу вулканических породах мы использовали диаграмму М.А. Петровой и Т.И. Фроловой, построенную по принципу петрохимической систематики изверженных горных пород А.М. Маракушева [1973]. В основу диаграммы положена зависимость минерального состава эффузивов от общей щелочности $K_2O + Na_2O$ и кремнекислотности SiO_2 . В порядке возрастания щелочности пород на диаграмме отчетливо выделяются три ряда: I—щелочноземельный, II—повышенной щелочности и III—щелочной (рис. 1). Сочетание этих рядов с общепринятыми границами групп по кремнекислотности позволяет разделить все многообразие эффузивов в пределах вышеуказанных рядов на следующие петрохимические группы:

I. Щелочноземельный ряд: 1) пикриты, меймечиты, анкарамиты; 2) базальты, андезит-базальты, допериты, диабазы; 3) андезит-дациты, плагиоандезиты; 4) дациты, плагиодациты, альбитофиры, гранодиорит-порфиры; 5) липариты, липарит-дациты, кварцевые порфиры; 6) вулканические стекла липаритового состава.

II. Ряд повышенной щелочности: 1) щелочные пикриты; 2) трахиандезит-базальты, трахибазальты, щелочные базальты, тефриты; 3) трахиты, трахиандезиты (латиты); 4) трахидациты, щелочноземельные трахиты; 5) трахилипариты; 6) вулканические стекла липаритового состава.

III. Щелочной ряд: 1) базаниты, нефелиниты, авгититы, нефелиновые и меллитовые базальты; 2) фонолиты, нефелин-сиенитовые порфиры, тингуаиты, базанитоиды, нефелиновые тефриты, лейцитовые базальты, лейцитофиры, лейцититы; 3) щелочные трахиты; 4) пантелпериты; 5) комендиты.

По данным средних химических составов вулканических пород, заимствованных из работ Р.А. Дэли [1936], Ю.А. Кузнецова [1964], С.П. Соловьева [1970], В.В. Наседкина [1963] и др., мы рассчитали средние значения кремнекислотности и общей щелочности для выделенных петрохимических типов и на их основании показали тенденции изменения химизма рассматриваемых пород (см. рис. 1). В грубом приближении полученные тенденции в каждом из рядов щелочности отвечают эволюции химических составов вулканических пород в ходе дифференциации магматических расплавов. Для выявления особенностей поведения лития, рубидия и цезия в соответствии с этими тенденциями для каждого петрохимического типа вулканических пород, включая их разновидности, были рассчитаны средние содержания металлов.

В основу расчетов положен оригинальный фактический материал (около 2000 проб по 22 регионам СССР), частично дополненный данными литературных источников (табл. 20). Анализ полученных данных позволяет наметить следующие закономерности распре-

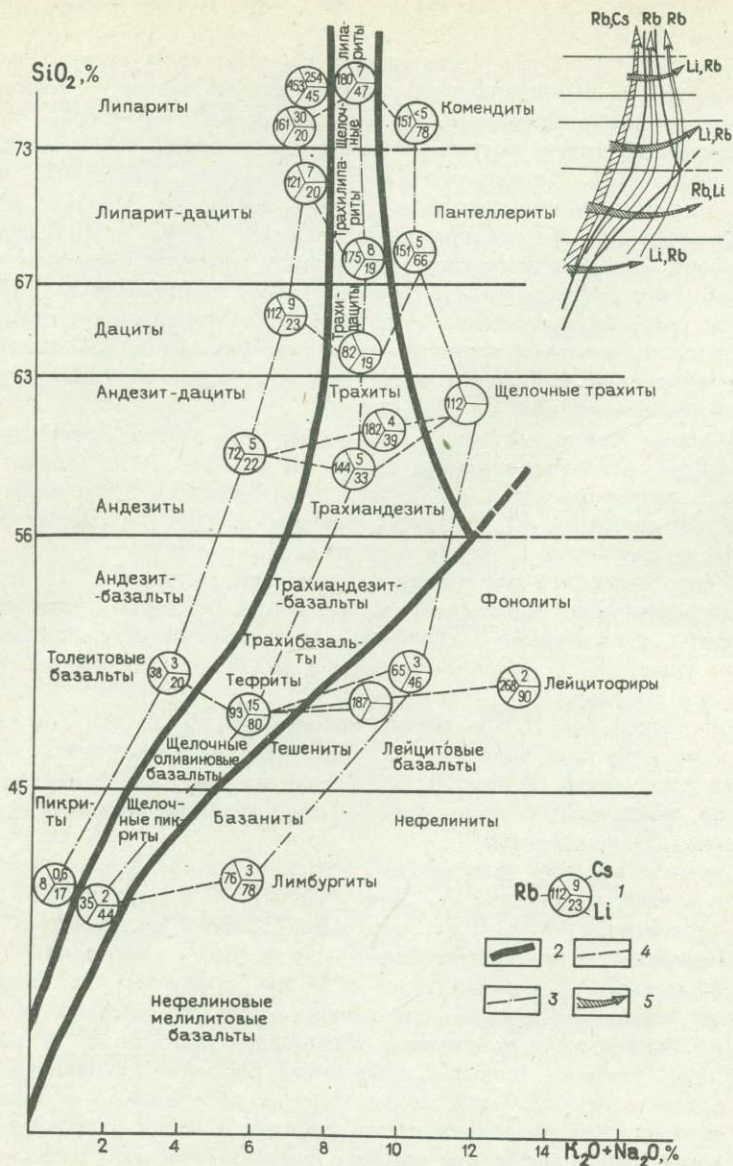


Рис. 1. Распределение редких щелочных металлов в вулканических породах различного состава.

1 — средние содержания лития, рубидия и цезия в петрохимических типах эффузивов; 2 — границы полей эффузивов различной щелочности; тенденции измененных средних содержания лития, рубидия, и цезия в эффузивных сериях обусловленные: 3 — кремнекислотностью, 4 — щелочностью; 5 — главные тенденции накопления элементов в эффузивах

Щелочные металлы в вулканических породах

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе - средние содержания и в скобках число проб

Ряд щелочности	Петрохимический тип вулканических пород	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	Na, %	K, %	Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs	
Щелочно-земельный	Стекла кислого состава гидротермально измененные	<u>4-360</u> 39(78)	<u>50-3000</u> 453(91)	<u>2-3150</u> 254(91)	<u>0,33-3,64</u> 2,08(49)	<u>0,34-4,55</u> 2,58(54)	0,81	57	102	1,8	
	Стекла кислого состава	<u>3-147</u> 20(129)	<u>14-880</u> 161(189)	<u>1,3-410</u> 30(188)	<u>0,05-4,30</u> 2,42(100)	<u>0,84-6,10</u> 3,00(173)	0,81	186	1000	5,4	
	Липариты и липарит-дациты	<u>0,2-170</u> 20(279)	<u>1,5-440</u> 121(418)	<u>0,25-168</u> 7(415)	<u>0,001-3,91</u> 1,93(174)	<u>0,01-7,23</u> 2,86(274)	0,67	236	4086	17,3	
	Дациты	<u>1,5-89</u> 23(107)	<u>5-330</u> 112(115)	<u>2-25</u> 9(111)	<u>0,07-4,45</u> 1,70(66)	<u>0,27-9,05</u> 3,12(80)	0,54	278	3467	12,4	
	Андезиты	<u>0,2-180</u> 22(140)	<u>5-370</u> 72(195)	<u>0,05-90</u> 5(195)	<u>0,001-4,62</u> 2,07(109)	<u>0,07-4,40</u> 1,57(146)	1,32	218	3140	14,4	
	Базальты и андезит-базальты	<u>0,2-220</u> 20(177)	<u>5-330</u> 38(310)	<u>0,05-33</u> 3(278)	<u>0,05-3,33</u> 1,89(138)	<u>0,02-3,20</u> 0,76(154)	2,49	200	2533	12,7	
	Пикриты и пикритовые базальты	<u>10-30</u> 17(6)	<u>2-14</u> 8(6)	<u>0,5-1,0</u> 0,6(6)	<u>0,47-1,48</u> 0,85(6)	<u>0,02-0,68</u> 0,24(6)	3,54	300	4000	13,3	
	Повышен-	Стекла кислого состава	<u>11-62</u> 47,5(23)	<u>80-340</u> 180(24)	<u>2-28</u> 7(23)	<u>2,45-4,00</u> 3,29(12)	<u>3,00-3,93</u> 3,53(12)	0,93	196	5043	25,7

Ряд щелочности	Петрохимический тип вулканических пород	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	Na, %	K, %	Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs	
ной щелочности	Трахиитпариты	<u>0,02-29</u>	<u>80-439</u>	<u>2-19</u>	<u>2,65-3,39</u>	<u>3,00-3,16</u>					
		19(3)	175(4)	8(4)	3,02(2)	3,08(2)	0,97	178	3900	21,9	
	Трахиты	<u>1,7-170</u>	<u>50-440</u>	<u>2-15</u>	<u>1,39-3,81</u>	<u>2,57-4,80</u>					
		39,5(11)	182(22)	4(20)	2,40(9)	3,46(9)	0,69	190	8650	45,5	
	Трахиандезиты	<u>0,2-90</u>	<u>5-360</u>	<u>1,1-22</u>	<u>1,19-4,20</u>	<u>1,66-4,10</u>					
		33(27)	144(32)	5(32)	2,23(15)	3,32(15)	0,67	230	6640	28,8	
	Трахиандезит-базальты - щелочные оливиновые базальты	<u>5,3-380</u>	<u>5-300</u>	<u>0,9-140</u>	<u>0,05-6,33</u>	<u>0,04-7,09</u>					
		80(82)	93(119)	15(93)	2,78(67)	2,33(68)	1,19	250	1553	6,2	
	Щелочной	Щелочные пикриты	<u>26-61</u>	<u>30-40</u>	<u>2</u>						
			44(4)	35(4)	2(4)						17,5
Комендиты		<u>78</u>	<u>85-390</u>	<u>5</u>	<u>3,27-4,37</u>	<u>3,14-4,09</u>	1,12	244	7360	30,2	
		78(1)	151(9)	5(1)	4,12(9)	3,68(9)					
Лантеплериты		<u>56-79</u>	<u>120-225</u>	<u>4,5-6,5</u>	<u>4,09-5,62</u>	<u>3,49-4,32</u>					
		66(5)	151(26)	5,5(5)	4,84(26)	3,69(26)	1,31	244	6709	27,4	
Щелочные трахиты			<u>70-170</u>		<u>2,29-4,02</u>	<u>4,65-8,55</u>					
			112(6)		3,36(5)	6,18(5)	0,54	552			
Фонолиты - базанитоиды		<u>10-87</u>	<u>20-320</u>	<u>2-5</u>	<u>1,22-5,70</u>	<u>1,30-6,35</u>					
		46,5(6)	65(25)	3(6)	4,29(23)	2,82(23)	1,52	434	9400	21,7	
Лейцитсодержащие щелочные базальтоиды		<u>70-380</u>		<u>0,34-2,44</u>	<u>2,07-9,00</u>						
		187(15)		1,36(13)	5,34(13)	0,25	285				

Лейцититы - лейцитифиры	<u>49-130</u>	<u>120-700</u>	<u>2</u>						
	90(2)	268(5)	2(2)						
Нефепиниты	<u>7,5-290</u>	<u>5-220</u>	<u>2-9</u>	<u>2,50-2,89</u>	<u>1,00-1,86</u>				
	78(6)	76(12)	3(10)	2,69(2)	1,43(2)	1,88	188	4766	25,3

Примечание. Наряду с материалами авторов, использованы литературные данные Н.В. Бутурлинова, А.И.Зарицкого, А.М. Стрёмовского [1968]; В.И. Герасимовского [1963, 1978]; В.И. Герасимовского, Л.И. Несмеяновой [1977]; С.М. Кравченко [1972]; Л.И. Лебедевой и Л.Н. Шатковой [1975]; Л.Л. Леоновой и Н.И. Удадьцовой, Б.В. Иванова [1971]; Г.В. Нестеренко и Л.П. Фроловой [1965]; И.Н. Нурлыбаева и А.Г. Панченко [1973]; Г.Л. Одикадзе [1973]; Л.В. Таусона и М.Н. Захарова [1974]; "Распределение редких ...", [1967]; Г.А. Шаткова и Е.Н. Гущина [1969]; R.A. Zielinski, P.W. Zipman, H.T. Millard [1977].

деления щелочных металлов в вулканических породах в зависимости от их кремнекислотности и общей щелочности.

Литий. В пределах рядов щелочности литий не проявляет каких-либо отчетливых тенденций с увеличением кремнекислотности эффузивов. Однако для него характерно последовательное возрастание средних концентраций от эффузивов щелочноземельного ряда 17-23 г/т через ряд повышенной щелочности 19-80 г/т к щелочному ряду 46-145 г/т. При этом максимальные значения средних содержаний и аномально высокие содержания лития отмечаются в базанитах $\bar{x} = 78$; $x_{\max} = 290$ и в лейцитофирах $\bar{x} = 90$; $x_{\max} = 130$. Малая выборка проб по этим породам не позволяет достоверно оценить средние значения содержаний данного элемента в них. Неравномерность распределения лития обусловлена, с одной стороны, высокой миграционной способностью его иона относительно других щелочных металлов, с другой — склонностью к преимущественному накоплению в железо-магнезиальных минералах (биотиты, амфиболы, пироксены), содержание которых в эффузивах характеризуется крайне неравномерным распределением.

Рубидий. Для рубидия наиболее четко проявлены две тенденции: 1) увеличение средних содержаний в пределах каждого из выделенных рядов щелочности в соответствии с увеличением кремнекислотности: в щелочноземельном ряду от 8 г/т в пикритах до 161 г/т в вулканических стеклах кислого состава; в ряду повышенной щелочности от 35 г/т в щелочных пикритах до 180 г/т в щелочных липаритах; в щелочном — от 61 г/т в базанитах-нефелинитах до 151 г/т в пантептеритах и комендитах; 2) увеличение средних концентраций рубидия от ряда щелочноземельных эффузивов 8-16 г/т через ряд повышенной щелочности 35-180 г/т к щелочному ряду 61-268 г/т.

Максимальные значения средних содержаний, а также аномально высокие концентрации рубидия отмечаются в лейцитах и лейцитофирах ($\bar{x} = 268$; $x_{\max} = 700$), а также в кислых вулканических стеклах ($\bar{x} = 161$; $x_{\max} = 980$).

Основными концентраторами рубидия в вулканических породах являются как минералы вкрапленников (лейцит, санидин, биотит, в меньшей степени мусковит, калиевые полевые шпаты и нефелин), так и стекловатая основная масса. В соответствии с данными М. Барбиери, М. Фомасери, А. Пента ([Barbieri M., Fomaseri M., Penta A., 1968] в щелочных эффузивных породах Центральной Италии содержание рубидия в фенокристаллах лейцита достигает 0,3 %, в биотите — 0,09 %, а в сандине — 0,06 %. Не исключено, что повышенные концентрации рубидия в лейцитах и лейцитофирах могут быть вызваны аккумуляцией лейцита в процессе дифференциации щелочной магмы. Этот вывод основан на предположении о всплывании в щелочно-базальтовой магме лейцита [Barbieri M., Fomaseri M., Penta A., 1968] или осаждения в ней санидина и роговой обманки [Erlank A.E., 1968].

В эффузивных породах, являющихся субвулканическими аналогами альбит-лепидолитовых гранитов, аномально высокие концентрации рубидия (0,22–0,25 %) связаны с присутствием слюд мусковита и лепидолита [“О некоторых эффузивах...”, 1971].

В вулканических стеклах содержание рубидия колеблется от 14 до 880 г/т, при этом преобладающее количество (80–95 %) рубидия концентрируется в стекловатой основной массе; процессы гидротермального изменения стекол приводят к резкому увеличению концентраций рубидия ($x_{\max} = 0,3\%$; $\bar{x} = 0,045\%$) в этих породах. Подробнее геохимия редких щелочных металлов в вулканических стеклах будет рассмотрена ниже.

Цезий. Для цезия отчетливо выявляется только одна тенденция: закономерное возрастание содержания в щелочноземельном ряду от пикритов 0,4 г/т к кислым вулканическим стеклам 56 г/т. В рядах повышенной щелочности и щелочном эта тенденция не наблюдается. В целом для эффузивных пород, за исключением кислых вулканических стекол, характерны низкие значения данного элемента 0,6–9 г/т, так как цезий, имея самый крупный радиус иона, обладает ограниченной способностью к изоморфным замещениям в минералах магматических пород. В связи с этим он совместно с рубидием может накапливаться в конечных продуктах дифференциации магматического расплава, например в кислых эффузивах $x_{\max} = 168$ и $\bar{x} = 7$ и особенно в кислых вулканических стеклах $x_{\max} = 410$ и $\bar{x} = 30$. При гидротермальном изменении стекол содержания в них цезия, так же как и рубидия, резко возрастают, достигая аномально высоких значений $x_{\max} = 0,315\%$ и $\bar{x} = 0,025\%$.

Несмотря на сходные тенденции накопления рубидия и цезия от основных разновидностей эффузивов к кислым, соотношение содержаний этих элементов с калием различно. Так, анализ величин индикаторных геохимических отношений K/Rb, K/Cs и Rb/Cs в эффузивах щелочноземельного ряда показал, что с ростом кремнекислотности вулканических пород происходит уменьшение K/Rb от 300 до 186, свидетельствующее о преимущественном накоплении рубидия относительно калия. Этому способствует увеличение количества калийсодержащих минералов в поздних продуктах дифференциации магматического расплава и изоморфное замещение калия рубидием в них.

У цезия, несмотря на четко выраженную тенденцию увеличения содержаний этого элемента от основных эффузивов 0,6–3 г/т к кислым 7–9 г/т, значения K/Cs последовательно увеличиваются от 2533 до 4086. Причина этого, по-видимому, заключается в ограниченной способности к изоморфным замещениям между калием и цезием в породообразующих минералах эффузивов, за исключением второстепенного биотита. Кроме того, общеизвестно, что с падением температуры кристаллизации магматических расплавов уменьшается и степень изоморфных замещений в минералах.

Таким образом, в породообразующих минералах эффузивов ультраосновного, основного и среднего состава калий накапливается быстрее, чем цезий. Однако с увеличением в породе доли стекловатой массы, например в стекловатых эффузивах и кислых вулканических стеклах, значение K/Cs в вулканических породах резко падает от 4086 до 1000, что свидетельствует о преимущественном накоплении цезия в стекле. Как будет показано ниже, это обусловлено особой структурой вулканического стекла, которая благоприятна для концентрации крупнообъемных катионов щелочных металлов.

Следовательно, с помощью рассмотренной выше диаграммы четко выявляются две основные тенденции распределения редких щелочных металлов в вулканических породах: 1) увеличение содержания лития и рубидия с повышением щелочности и 2) накопление цезия и рубидия с увеличением кремнекислотности. Вторая тенденция отвечает модели магматической дифференциации, в ходе которой происходит обогащение остаточных магм редкими щелочными металлами.

Этот вывод хорошо подтверждается результатами изучения химизма магматических серий вулканических пород из различных регионов [Shaw D.M., 1968; Герасимовский В.И., Несмеянова Л.И., 1977; Кравченко С.М., 1968, 1972 и др.] Рассмотрим один из примеров поведения рубидия и цезия в ходе дифференциации щелочно-базальтовых магм. Исходными данными послужили результаты изучения дифференцированных базальт-трахитовых серий [Распределение рубидия...", 1974] следующих провинций: Маймеча-Котуйской (P_3-T_1), Кольского полуострова (палеозойские вулканические породы кровли Ловозерского и Контозерского массивов), северо-восточной части Припятского грабена (D_3), зоны сочленения Донецкой складчатой области с Приазовским кристаллическим массивом - Волновахская (D_{2-3}), северо-восточной части Кузнецкого Алатау (D_{1-2}) и кайнозойской - Прибайкалья.

По данным табл. 21, в которой приведены предельные и средние содержания редких щелочных металлов в породах изученных эффузивных серий, в породах базальт-трахитового ряда концентрации рубидия и цезия увеличиваются по мере перехода от оливиновых базальтов (28 и 0,8 г/т) к крайним членам дифференциационного ряда: трахиандезитам (103 и 0,95 г/т), трахифонолитам и трахитам (150 и 1,54 г/т). Выявленная закономерность для пород базальт-трахитовой серии позволяет рассматривать кристаллизационную дифференциацию как основной фактор, обеспечивающий концентрацию рубидия и цезия в производных щелочных оливин-базальтовых магмах. Содержание лития при этом сохраняется практически неизменным 51-60 г/т.

Основная тенденция распределения рубидия и цезия в бесполовошпатовых щелочных базальтоидах совпадает с тенденцией полевощпатового ряда, т.е. увеличение концентраций этих элементов про-

Щелочные элементы в вулканических породах
щелочно-базальтовых ассоциаций

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе - средние содержания и в скобках число проб

Порода	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K, %	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
Кварцевые толеиты	-	-	-	<u>0,58-1,16</u>			
		10(4)	0,10(2)	0,78(4)	780	78 000	100
Оливиновые толеиты	-	<u>10-20</u>	-	<u>0,70-1,51</u>			
		14(5)	0,10(3)	0,99(5)	707	99 000	140
Анкармиты	<u>35-36</u>	-	-	<u>1,24-1,75</u>			
	35,5(2)	40(2)	0,10(2)	1,50(2)	375	150 000	400
Оливиновые базальты	<u>11-110</u>	<u>10-60</u>	<u>0,1-2,4</u>	<u>0,58-1,50</u>			
	51(9)	28(19)	0,8(16)	1,20(19)	429	15 000	35
Щелочные базальты	<u>0,5-68</u>	<u>20-140</u>	<u>0,1-3,0</u>	<u>1,00-3,41</u>			
	21(9)	62(24)	0,59(23)	2,00(24)	323	33 898	105
Трахиандезит-базальты	<u>5,3-97</u>	<u>30-150</u>	<u>0,1-3,0</u>	<u>1,50-6,72</u>			
	34(13)	62(18)	0,68(20)	2,90(25)	468	42 647	92
Трахиандезиты	<u>0,5-61</u>	<u>60-160</u>	<u>0,1-3,2</u>	<u>2,66-4,49</u>			
	31(10)	103(14)	0,95(13)	3,51(14)	341	36 947	108
Трахиты, трахифонолиты	<u>3,6-170</u>	<u>100-250</u>	<u>0,1-8,0</u>	<u>2,65-10,79</u>			
	60(6)	151(12)	1,54(12)	5,73(12)	379	37 208	98
Базаниты, базанитоиды	<u>7,5-81</u>	<u>20-70</u>	<u>0,1-6,1</u>	<u>0,58-2,49</u>			
	44(22)	33(11)	1,47(6)	1,31(11)	370	89 116	22
Щелочные базанитоиды	-	<u>20-70</u>	<u>0,1-0,2</u>	<u>1,67-2,74</u>			
		39(15)	0,15(8)	2,32(15)	595	154 670	260
Авгититы	<u>31-51</u>	<u>50-100</u>	<u>0,1-2,2</u>	<u>1,53-2,56</u>			
	41(2)	62(4)	1,15(4)	2,01(4)	324	17 478	54

Порода	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K, %	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
Лимбургиты	<u>16-21</u> 19(2)	<u>30-60</u> 48(5)	<u>0,1-14,0</u> 4,96(5)	<u>0,97-2,19</u> 1,45(5)	302	2923	10
Бергалиты	- <u>19(1)</u>	- <u>130(1)</u>	- <u>1,60(1)</u>	- <u>3,24(1)</u>	249	2025	81
Нефелиниты	<u>7,6-150</u> 94(6)	- <u>50(1)</u>	- <u>2,10(1)</u>	- <u>1,49(1)</u>	298	7095	24
Нефелиниты, в том числе лейцитовые	<u>58-84</u> 71(2)	<u>40-140</u> 94(10)	<u>0,1-9,2</u> 2,53(10)	<u>0,50-2,82</u> 2,07(10)	220	8182	37
Нефелиниты, в том числе мелилитовые	-	- <u>50(1)</u>	- <u>0,1(1)</u>	- <u>1,94(1)</u>	388	194000	500
Оливиновые нефелиниты	<u>11-110</u> 46(3)	<u>40-80</u> 59(13)	<u>0,1-1,3</u> 0,76(13)	<u>0,75-2,38</u> 1,25(13)	212	16447	78
Нефелиновые лейцититы	<u>49-130</u> 90(2)	- <u>150(2)</u>	- <u>14(2)</u>	<u>2,32-2,90</u> 2,61(2)	174	1864	11
Мелилиты	-	<u>30-60</u> 45(2)	<u>0,3-0,5</u> 0,4(2)	<u>0,31-1,05</u> 0,69(2)	153	17250	113
Оливиновые мелилиты	-	- <u>50(1)</u>	- <u>0,4(1)</u>	- <u>1,05(1)</u>	210	26250	125
Анкаратрит-пикриты	-	<u>30-40</u> 35(2)	<u>0,6-1,5</u> 1,1(2)	<u>0,56-0,66</u> 0,61(2)	174	5546	32
Пикритовые порфириты, в том числе мелилитовые	<u>26-61</u> 46(3)	<u>20-30</u> 26(4)	<u>0,1-0,57</u> 0,24(7)	<u>0,62-1,24</u> 1,02(7)	392	42500	108

исходит с увеличением содержания калия. Максимальная же концентрация лития 150 г/т связана с нефелинитами ($K=1,49\%$), тогда как в высококалийевых бергалитах ($K=3,24\%$) содержание лития составляет всего 19 г/т.

Для выяснения характера связи между калием и рубидием в исследуемых породах были вычислены эмпирические коэффициенты корреляции логарифмов содержаний этих элементов и произведена статистическая оценка их значимости. Изучение соотношения логарифмов калия и рубидия с помощью регрессионного анализа (рис. 2)

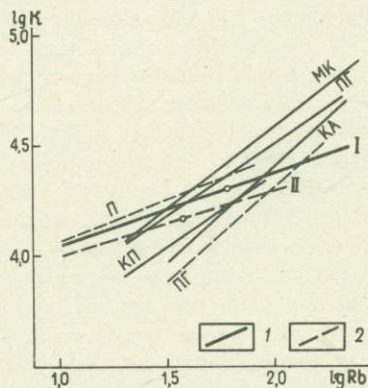


Рис. 2. Линии регрессии для логарифмов содержаний калия и рубидия в вулканических породах щелочных оливин-базальтовых ассоциаций.

МК – Маймеча-Котуйская провинция; КП – Кольский полуостров; ПП – Припятский грабен; П – Прибайкалье; КА – Кузнецкий Алатау.
 1 – породы базальт-трахитовой серии; 2 – бесполовошатовые щелочные базальтоиды;
 I и II – усредненные линии регрессии.

показывает, что углы наклонов аппроксимирующих прямых к оси абсцисс близки к 45° или несколько меньше, свидетельствуя в одних случаях об относительном накоплении рубидия, а в других – о пропорциональном накоплении обоих элементов в ходе фракционирования рассматриваемых серий вулканических пород. Отличия, наблюдаемые в положении частных и усредненных линий регрессии, определяются, по-видимому, различным соотношением исходных концентраций калия и рубидия в изученных сериях пород для каждой конкретной провинции и, таким образом, не противоречат известным тенденциям поведения этих элементов в процессе фракционирования [Shaw D.M., 1968; Кравченко С.М., 1972].

В настоящее время средние содержания редких щелочных металлов рассчитаны лишь для отдельных групп эффузивов – андезитов [Тейлор С.Р., 1972], базальтов [Engel A.E.J., Engel G.G., Havens R.G., 1965] и кислых вулканических стекол [Кременецкий А.А., Лебедева Л.И., Соподов Н.А., 1973]. Для остальных петрохимических типов эффузивов средние содержания до сих пор не

установлены, в связи с чем исследователи вынуждены использовать кларки редких щелочных элементов, рассчитанные для магматических пород в целом, включая и интрузивные, и эффузивные разновидности [Виноградов А.П., 1962; Turekian K.K., Wedepohl K.H., 1961]. Это в значительной степени затрудняет проведение как региональных металлогенических исследований, так и поисково-оценочных работ на литий, рубидий и цезий.

Оценка сходства и различия средних содержаний редких щелочных металлов в эффузивах щелочноземельного ряда и ряда повышенной щелочности, проведенная с помощью t -критерия Стьюдента, послужила основанием для объединения петрохимических типов обоих рядов в одну подгруппу кислых (или соответственно средних) эффузивов. Исходя из неравномерности и незначительности распространения кислых вулканических стекол, выделены кислые эффузивы, включая вулканические стекла, и без стекловатых разновидностей. Кроме того, кислые вулканические стекла выделены в самостоятельную петрохимическую группу в связи с наличием в них резко повышенных содержаний рубидия и цезия, а также из-за высокой потенциальной способности этих пород концентрировать редкие щелочные металлы, особенно при их гидротермальном изменении. Это послужило причиной разделения группы кислых вулканических стекол на две подгруппы: гидротермально измененных и неизмененных. Учитывая относительно низкую распространенность эффузивов щелочного ряда и присущую им геохимическую специализацию на литий, рубидий, эти породы были объединены только в две подгруппы, различающиеся по кремнекислотности: $\text{SiO}_2 < 56\%$ и $\text{SiO}_2 > 56\%$.

Средние содержания лития, рубидия и цезия в петрохимических группах и подгруппах вулканических пород оценивались методом средневзвешенного по числу проб в каждой выборке, приближенно отвечающему относительной распространенности данных пород. Полученные в результате средние содержания (предварительные кларки) редких щелочных металлов в петрохимических группах (подгруппах) приведены в табл. 22. Однако отметим, что эти содержания не следует принимать за окончательные кларки, так как при их расчете необходимо учитывать относительную распространенность петрохимических типов, достоверных сведений о соотношении которых в земной коре пока не существует.

Согласно расчетам А.Б. Ронина и А.А. Ярошевского [1967], главные петрохимические группы эффузивов имеют следующую относительную распространенность: кислые - 9,2 %, средние - 38 %, основные - 52,8 %. Взвешивая по распространенности групп эффузивов средние содержания в них лития, рубидия и цезия (см. табл. 25), кларки данных элементов в вулканических породах литосферы оказались равными: литий 22 г/т, рубидий 61 г/т, цезий 4,4 г/т. Ультраосновные и щелочные эффузивы в расчет не принимались из-за их небольшой распространенности.

Редкие щелочные металлы в главных группах
вулканических пород

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе — средние содержания и в скобках число проб

Петрохимические группы и под- группы пород	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т
Ультраосновные (пикриты)	<u>10-30</u> 17(6)	<u>2-14</u> 7,7(6)	<u>0,5-1,0</u> 0,6(6)
Основные (базальты)	<u>0,2-220</u> 20(177)	<u>5-330</u> 38(310)	<u>0,05-33</u> 3,4(278)
Средние (андезиты, трахиандезиты)	<u>0,2-180</u> 24(167)	<u>5-370</u> 78(227)	<u>0,05-90</u> 5,0(227)
Кислые	<u>0,02-170</u> 23(541)	<u>1,5-880</u> 125(750)	<u>0,25-410</u> 7,7(741)
В том числе липариты, липарит-дашты, дашты, трахилипариты, трахидашты неизмененные щелочноземельные и повышенной щелочности вулканические стекла липаритового состава	<u>0,02-170</u> 21(389)	<u>1,5-489</u> 120(577)	<u>0,25-168</u> 7,5(530)
Гидротермально измененные щелочноземельные вулканические стекла липаритового состава	<u>3-147</u> 25(152)	<u>14-880</u> 167(213)	<u>1,3-410</u> 9(211)
Щелочные	<u>4-557</u> 45,5(79)	<u>50-3000</u> 453(91)	<u>2-3150</u> 254(91)
В том числе трахиандезит-базальты, щелочные оливковые базальты, щелочные пикриты, лейцитовые эффузивы, базаниты, нефелиниты ($\text{SiO}_2 < 56\%$), трахиты, щелочные трахиты, пантеллериты, комендиты ($\text{SiO}_2 > 56\%$)	<u>1,7-380</u> 57(117)	<u>5-700</u> 76(243)	<u>0,9-140</u> 3,6(141)
	<u>5,3-380</u> 58(100)	<u>5-700</u> 47(180)	<u>0,9-140</u> 3,4(115)
	<u>1,7-170</u> 49(17)	<u>50-440</u> 158(63)	<u>2-15</u> 4,3(26)

Используя средние содержания лития, рубидия и цезия в главных петрохимических группах эффузивов, можно оценить геохимическую специализацию на эти элементы отдельных регионов СССР. С этой целью для каждого из 25 изученных регионов были вычислены средние содержания редких щелочных металлов, наиболее распространенных в пределах петрохимических групп эффузивов, и проведено сравнение этих значений с соответствующими кларками.

В результате установлено, что в одних регионах все эффузивы любого состава значительно обеднены (в 5-11 раз) редкими щелочными металлами (например, Камчатка, Восточный Урал, Алтай-Саянская область), тогда как в других средние содержания лития, рубидия и цезия в 3-65 раз выше соответствующих кларков. В частности, наиболее обогащены рубидием и цезием эффузивы Забайкалья, Буреинского массива, Срединного Тянь-Шаня, Приморья (до 809 г/т рубидия и 566 г/т цезия), а литием и рубидием - эффузивы Алданского шита, Яно-Колымского края, Енисейского края (до 89 г/т лития и 192 г/т рубидия). Сопоставление концентраций данных металлов в разновозрастных эффузивах, развитых на территории СССР, позволяет наметить ряд провинций с повышенными концентрациями лития, рубидия и цезия (например, среди палеозойских эффузивов - Срединный Тянь-Шань и Украинский шит, а среди мезозойских - Восточное Забайкалье, Колымский массив). При этом однако в каждой петрохимической группе эффузивов, характеризующейся различным возрастом, средние содержания редких щелочных металлов довольно близки друг другу.

Так, в группе кислых вулканических стекол максимальные значения средних концентраций рубидия и цезия характерны для мезозойских стекол Забайкалья и Буреинского массива (72 г/т лития; 260 - 809 г/т рубидия; 39-566 г/т цезия). Казалось, что в более древних стекловатых породах содержание редких щелочных металлов должно быть меньше, поскольку этому способствуют процессы девитрификации вулканического стекла. Однако величины средних содержаний рубидия 617 г/т и цезия 49 г/т в палеозойских стеклах кислого состава (Срединный Тянь-Шань) не уступают соответствующим значениям в мезозойских стеклах 260 - 301 г/т рубидия; 39-80 г/т цезия; исключение представляют лишь вулканические стекла Восточного Забайкалья - 809 г/т рубидия и 566 г/т цезия.

Учитывая вышеизложенное, мы попытались сгруппировать вулканические породы по возрасту с учетом геологоструктурного положения региона. Формирование изученных нами вулканогенных пород различных регионов СССР связано с герцинским и мезокайнозойским этапами (рис. 3), геологическая история которых в общем виде может быть выражена последовательной сменой стадий: геосинклинальная → орогенная → тектоно-магматической активизации, приводивших к образованию соответствующих структурно-формационных зон.

Вычисленные средние содержания лития, рубидия и цезия для различных петрохимических групп эффузивов позволяют по каждой из этих зон наметить следующие тенденции распределения данных элементов как во времени, так и в пространстве (см. рис. 3). Для всех петрохимических групп вулканических пород, сформировавшихся в течение герцинского этапа, характерно постепенное увеличение средних содержаний редких элементов от геосинкли -

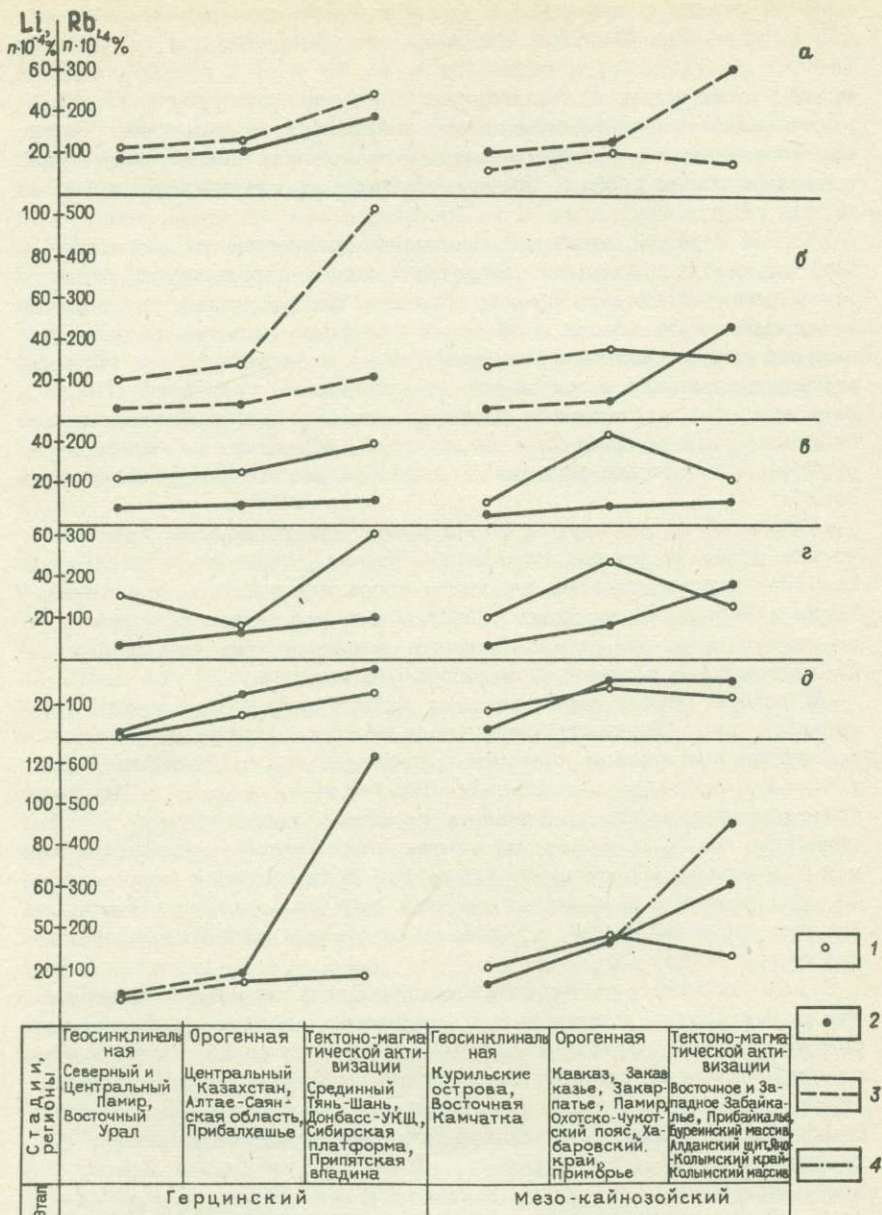


Рис. 3. Распределение лития и рубидия в вулканических породах различного возраста и структурно-формационной принадлежности.

1 – литий; 2 – рубидий; 3 – экстраполяция по аналогии с другими группами пород; 4 – гидротермально измененные стекла; щелочные эффузивы с содержанием SiO_2 : а – $> 56\%$, б – $< 56\%$; эффузивы: в – основные, г – средние, д – кислые

нальной стадии к орогенной и далее к стадии тектоно-магматической активизации. Особенно наглядно это проявлено для рубидия (от 90 до 617 г/т) и цезия (от 4 до 49 г/т) в группе кислых вулканических стекол. Аналогичная тенденция для рубидия и цезия устанавливается в эффузивах мезо-кайнозойского возраста, тогда как максимальные значения средних содержаний лития отмечаются в вулканических породах преимущественно орогенной стадии (от 27 до 48 г/т).

Таким образом, наиболее высокие концентрации редких щелочных металлов характерны для вулканических пород стадии тектоно-магматической активизации. Однако, как известно, характер вулканизма этой стадии в пределах платформ (или зон сочленения платформ со складчатыми сооружениями) и складчатых областей, консолидированных в докембрии или палеозое, различен. Так, в первом случае проявляется преимущественно щелочной и щелочно-базальтоидный вулканизм; а во втором — образуются контрастные липарит-базальтовые формации с широким развитием вулканических стекол.

Принимая во внимание установленную специализацию вулканических пород на редкие щелочные металлы, можно заключить, что наиболее перспективными на обнаружение повышенных концентраций лития и рубидия в пределах платформ или зон сочленения платформ со складчатыми областями являются линейные зоны разломов (типа рифтовых) с развитием щелочного вулканизма.

В особую группу перспективных цезиеносных вулканогенных провинций следует выделить складчатые области, консолидированные в докембрии или нижнем палеозое с последующим проявлением тектоно-магматической активизации. Заключительные фазы образования контрастных липарит-базальтовых формаций, свойственных этим областям, часто сопровождаются гидротермально-метасоматической деятельностью, в результате которой в вулканических породах резко увеличивается содержание цезия и рубидия, достигая аномально высоких значений в стеклах кислого состава (цезиеносные вулканические стекла).

Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что формирование повышенных и аномально высоких концентраций редких щелочных металлов в вулканических породах определяется следующими факторами: 1) наличием минералов-концентраторов (биотита, лейцита и т.д.), величиной кремнекислотности и общей щелочности, а также повышенной стекловатостью эффузивов; 2) развитием пород в вулканотектонических структурах в пределах зон тектоно-магматической активизации; 3) проявлением эпигенетической гидротермально-метасоматической деятельности.

Осадочные породы, формируясь в результате разрушения литосферы, химического осаждения и жизнедеятельности организмов, образуют в земной коре оболочку, известную под названием стратисферы. Стратисфера составляет всего 5 % от объема литосферы; 95 % приходится на долю изверженных и метаморфических пород.

Поскольку осадочные породы постепенно переходят, с одной стороны, в метаморфические, а с другой — в вулканогенно-осадочные, то авторы настоящей работы к категории собственно осадочных относят лишь те породы, в которых доля новообразованных метаморфогенных минералов или вулканического материала не превышает 50 % от всей массы породы. Главными типами осадочных пород являются карбонатные, песчанистые и глинистые, наиболее достоверные соотношения которых в стратисфере выражаются следующими цифрами: 20, 30 и 50 % соответственно [Рухин Л.Б., 1958].

Анализируя данные, приведенные в табл. 23, можно наметить следующие закономерности распределения щелочных элементов в главных типах осадочных пород и их разновидностях.

В группе карбонатных пород в мергелях наблюдается относительно более высокие содержания редких щелочных металлов 33,6 г/т лития, 22,1 г/т рубидия, 5,2 г/т цезия, чем в загрязненных известняках — 16,1 г/т лития, 19,5 г/т рубидия, 2,4 г/т цезия, что свидетельствует о преимущественном накоплении этих элементов в породах, содержащих примесь глинистого материала. Несколько более высокие содержания лития, рубидия и цезия в ангидрит-доломитах и ангидритсодержащих глинисто-карбонатных породах — 47,4 г/т лития, 30 г/т рубидия — несколько выше чем в обычных доломитах, известняках и мергелях; это объясняется принадлежностью ангидрит-доломитов к отложениям соленосных формаций, где обычно скапливаются значительные количества рубидия, накапливаясь, например, в карналлите и других солях. Минимальные концентрации редких щелочных металлов отмечаются в эдафогенных известковых илах^{***}: 5,6 г/т лития, 6,3 г/т рубидия, 1,6 г/т цезия, представляющих собой продукт подводного выветривания ультраосновных пород и содержащих примесь CaCO₃ до 30–40 %.

В группе песчанистых пород наблюдается четкая тенденция увеличения средних концентраций лития, рубидия и цезия в зависимости от их гранулометрического состава и содержания глинистого

* В написании раздела принимал участие Д.Д. Будянский.

** Данные по этому типу отложений получены при анализе проб, представленных Т.В. Розановой.

Щелочные элементы в осадочных породах

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе — средние содержания и в скобках число проб

Породы	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	Na, %	K, %	Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
Карбонатные									
Известняки, в том числе глинистые, доломитизированные и др.	<u>2,3-160</u> 19,1(109)	<u>10-150</u> 26,4(105)	<u>5-10</u> 2,9(66)	<u>0,01-0,2</u> 0,11(16)	<u>0,03-0,34</u> 0,23(16)	0,48	87	793	9
Мергели	<u>3,3-180</u> 33,6(78)	<u>10-60</u> 22,1(66)	<u>5-7</u> 5,2(45)	<u>0,05-0,63</u> 0,32(7)	<u>0,15-1,11</u> 0,98(7)	0,33	443	1885	4
Эдафогенные известковые илы	<u>0,2-17</u> 5,6(59)	<u>1-30</u> 6,3(59)	<u>1-15</u> 1,6(59)	<u>0,82-3,29</u> 1,60(59)	<u>0,12-0,78</u> 0,42(59)	3,81	667	2625	4.
Карбонатные неустановленного состава	<u>0,7-53</u> 14,4(254)	<u>4-110</u> 23,8(254)	<u>-</u> 5,8(246)	<u>-</u> 0,10(89)	<u>-</u> 0,21(89)	0,48	88	362	4
Среднее	<u>0,2-180</u> 17,4(500)	<u>1-150</u> 22,0(484)	<u>1-15</u> 4,7(416)	<u>0,01-3,29</u> 0,63(171)	<u>0,03-1,11</u> 0,32(171)	1,97	145	681	5
Песчаные									
Алевриты	<u>13,4-120</u> 43,9(281)	<u>20-200</u> 81,0(246)	<u>5-12</u> 7,9(101)	<u>0,15-2,26</u> 1,68(289)	<u>0,7-3,18</u> 2,1(293)	0,80	259	2658	10
Песчаники	<u>1-130</u> 24,6(950)	<u>10-170</u> 64,2(930)	<u>3-23</u> 9,32(664)	<u>0,25-2,18</u> 2,09(396)	<u>0,8-3,1</u> 1,95(402)	1,07	304	2092	7
Пески	<u>2-72</u> 28,9(35)	<u>11-160</u> 70,7(35)	<u>-</u> 7(1)	<u>0,03-2,23</u> 0,82(35)	<u>0,38-3,93</u> 1,58(35)	0,52	223	2257	10
Среднее	<u>1-130</u> 29,0(1266)	<u>10-200</u> 67,8(1211)	<u>3-23</u> 9,1(766)	<u>0,03-2,26</u> 1,86(720)	<u>0,7-3,93</u> 1,99(730)	0,93	294	2187	7

Глиноземистые									
Аптиты	<u>29-560</u>	<u>10-140</u>	<u>2-40</u>	<u>-</u>	<u>-</u>				
	228,2(19)	66,7(19)	6,6(19)	0,03(1)	0,92(10)	0,03	138	1394	10
Бокситы	<u>25-430</u>	<u>10-110</u>	<u>3-20</u>		<u>0,03-1,7</u>				
	157(33)	33,5(31)	7,0(31)	-	0,21(11)	-	63	300	5
Среднее	<u>25-560</u>	<u>10-140</u>	<u>2-40</u>	<u>-</u>	<u>0,03-1,7</u>				
	183,0(52)	46,1(50)	6,8(50)	0,03(1)	0,55(21)	0,05	119	809	7
Глины									
каолинитовые	<u>96-310</u>	<u>10-40</u>	<u>4-8</u>	<u>0,02-0,14</u>	<u>0,06-0,55</u>				
	185,6(7)	27,1(7)	5,6(7)	0,05(7)	0,24(7)	0,21	88	428	5
монтмориллонитовые	<u>8-157</u>	<u>29-154</u>	<u>3-70</u>	<u>0,09-2,12</u>	<u>0,14-4,29</u>				
	42,6(29)	83,1(29)	10,8(30)	0,9(25)	2,05(25)	0,44	247	1898	8
гидрослюдистые	<u>13-90</u>	<u>31-980</u>	<u>2-23</u>	<u>0,22-3,07</u>	<u>0,42-4,29</u>				
	52,5(126)	117,6(127)	11,6(121)	1,25(134)	2,57(134)	0,49	218	2216	10
попиминеральные	<u>10-182</u>	<u>25-260</u>	<u>3-45</u>	<u>0,01-3,26</u>	<u>0,8-4,81</u>				
	54,3(689)	140,3(688)	14,7(559)	1,09(195)	2,67(204)	0,41	190	1816	10
Среднее	<u>8-310</u>	<u>10-980</u>	<u>2-70</u>	<u>0,01-3,26</u>	<u>0,06-4,81</u>				
	54,7(851)	134,0(851)	13,9(717)	1,12(361)	2,55(370)	0,44	190	1834	10
Средние содержания в стратифере	39,53	91,74	10,62	1,24	1,94	0,64	211	1827	9

Примечание. В таблице наряду с материалами авторов использованы коллекции Л.Н. Алексинской, а также литературные данные В.С. Порядина [1973]; Н.И. Бабаева, Р.А. Мартиросяна [1973 г.]; Н.М. Бабиной, А.Э. Канторович [1966]; Е.И. Флегантовой [1961]; "К геохимии..." [1977]; С.А. Волкова [1966]; Е.С. Гуткина [1971]

материала: 24,6 г/т лития, 64,2 г/т рубидия, 9,3 г/т цезия - в псаммитах, 43,9 г/т лития, 81 г/т рубидия, 7,9 г/т цезия - в алевролитах.

Группа глинистых пород отличается самым высоким содержанием редких щелочных металлов: 54,7 г/т лития, 130 г/т рубидия, 13,9 г/т цезия. При этом максимальные значения редких щелочных металлов в глинах устанавливаются: лития 310 г/т в каолинитовых, рубидия 980 г/т в гидрослюдистых, а цезия 70 г/т в монтмориллонитовых глинах; минимальные значения лития 8 г/т в монтмориллонитовых, рубидия 10 г/т в каолинитовых, а цезия 2 г/т в гидрослюдистых. Это отличие объясняется частичным унаследованием содержаний редких щелочных металлов из материнских пород, что видно при сравнении средних значений; например, с одной стороны, в элювиальных гидрослюдисто-каолиновых глинах, образованных при выветривании кварц-биотитовых и двуслюдяных сланцев, содержится рубидия 144 г/т, с другой - в бентонитовых глинах, являющихся продуктом разложения вулканических стекол и пепла, содержится рубидия 69 г/т. По данным одних исследователей, концентрации редких щелочных металлов в начальных продуктах выветривания незначительно уменьшаются, а других - увеличиваются. Однако в последующих зонах профиля земной коры выветривания независимо от состава материнских пород отчетливо проявлена тенденция последовательного выноса рубидия и особенно резко при переходе от зоны конечного выщелачивания - каолинит-гидрослюдистой 138,5 г/т к зоне конечного гидролиза, или свободного глинозема, - бокситам 31,8 г/т; для лития характерно постепенное накопление от 52,9 г/т в исходных породах до 169-241,6 г/т в зоне конечного гидролиза (табл. 24). Неоднородность распределения лития, рубидия и цезия в группе глинистых пород, в основном переотложенных, зависит как от условий их образования, так и от сорбционных свойств слагающих их глинистых минералов.

Таким образом, устанавливается четкая тенденция увеличения средних содержаний редких щелочных металлов от группы карбонатных пород, где лития 21,4 г/т; рубидия 22,0 г/т; цезия 4,7 г/т, к песчанистым - лития 26,5 г/т, рубидия 66,0 г/т, цезия 9,1 г/т и глинистым - лития 54,2 г/т, рубидия 130,2 г/т, цезия 13,9 г/т. Средние содержания лития, рубидия и цезия, вычисленные по многочисленным пробам осадочных пород различного состава, возраста, местоположения и структурно-формационной принадлежности (см. табл. 23), предлагается рассматривать как предварительные кларки для карбонатных, песчанистых и глинистых пород, развитых на территории СССР, которые при учете распространения этих образований в стратифере (карбонатные - 20 %, песчаные - 30 %, глинистые - 50 %) позволяют рассчитывать кларки редких щелочных металлов в осадочных породах земной коры: лития 39,5 г/т, рубидия 91,7 г/т, цезия 10,6 г/т.

Распределение щелочных элементов
в профиле коры выветривания
месторождения бокситов
 По материалам В.И. Сиротина и А.А. Кременецкого

Зоны профиля коры выветривания	Число проб	Среднее содержание, г/т			Среднее содержание К, %	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
		Li	Rb	Cs				
Исходные породы (серицитовые и гидрослюдистые сланцы)	22	52,9	152,3	7,0	3,73	245	5329	22
Зона конечного выщелачивания, гидратации и гидролиза (глинистая зона)	17	112,1	138,3	7,0	2,18	158	3114	20
Зона конечного гидролиза:								
аптиты	14	241,6	50,9	7,0	2,10	412	3000	7
бокситы	30	169,0	31,8	7,1	0,21	68	296	4

В соответствии с представлениями А.А. Маракушева [1973] в основу используемой в данной работе классификации метаморфических пород положена группировка их по химизму: породы, бедные кальцием, богатые кальцием, карбонатные и прочие с последующим подразделением каждой группы или подгруппы по минеральным фациям или зонам метаморфизма.

Ниже приведены принятые в работе наименования зон и их индексы прогрессивного регионального метаморфизма умеренных давлений ($p=3-5-10-15$ кбар) в соответствии со схемой фаций Н.Л. Добрецова и др. [Фации метаморфизма..., 1970]. Фации: зеленых сланцев ($p = 350-550^{\circ}\text{C}$) - I серицит-хлоритовая зона, II биотитовая зона; эпидот-амфиболитовая ($t = 500-650^{\circ}\text{C}$) - III гранатовая зона; ставролит-андалузитовая зона или при $p > 14$ кбар - VIб ставропий-дистеновая подзона; V силпиманит-мусковитовая зона; амфиболитовая ($t = 650-800^{\circ}\text{C}$) - VI силпиманит-капиевопопеловшпатовая зона, включающая VIа биотит-силпиманитовую и IV кордиерит-гранатовую подзоны; гранулитовая ($t = 750-1000^{\circ}\text{C}$) - VIIа гиперстеновая подзона, VIIб диопсид-гиперстеновая подзона.

В группе высокоглиноземистых метанепитов (табл. 25) минимальные средние содержания лития, 5,6-6 г/т, рубидия 13,2 г/т и цезия 0,5-3,5 г/т отмечаются в ставролит-кианитовых и силпиманит-андалузитовых сланцах, максимальные - лития 68-188 г/т; рубидия 120-158 г/т; цезия < 30 г/т в биотит-мусковитовых и мономусковитовых сланцах. Такое резкое колебание содержаний в пределах одной петрохимической группы обусловлено тем, что исходными породами для ставролит-кианитовых и силпиманит-андалузитовых сланцев являлись глины существенно каолинитового состава, т.е. бедные щелочами породы, тогда как двуспую - даяные и анхимоноспудяные сланцы сформировались за счет смешаннослойных образований монтмориллонит-гидроспудистого типа, которые, как было показано выше, характеризуются наиболее высокими средними содержаниями лития 62-75 г/т, рубидия 110-135 г/т и цезия 15-21 г/т.

В группе пород, бедных кальцием, средние концентрации редких щелочных металлов последовательно снижаются от нормальных метанепитов - лития 54,2 г/т; рубидия 120 г/т, цезия 3,92 г/т к метаалевролитам - лития 27,2 г/т, рубидия 67,9 г/т, цезия 2,5-3 г/т и далее к метасаммитам - лития 17,3 г/т, рубидия 35,6 г/т, цезия 2,5 г/т. Выявленная тенденция обуслов-

* В написании раздела принимала участие Л.К. Самодурова.

пена последовательным уменьшением количества главного минерала-концентратора этих элементов — биотита или мусковита — при переходе от нормальных метапелитов (спюды > 40 об. %) к метаалевропитам (~ 10-40 об. %), и, наконец, к метасаммитам (< 10 об. %). Иными словами, метаморфические породы данной петрохимической группы вплоть до эпидот-амфиболитовой фации практически полностью наследуют тенденции распределения редких щелочных металлов в соответствующих им первичноосадочных эквивалентах. В этих же породах, относящихся к более высокотемпературным фациям (амфиболитовой и особенно гранулитовой), концентрации редких щелочных металлов обычно в 3-45 раз ниже, чем в их низко- и среднетемпературных разновидностях. Как будет показано ниже, причины такого резкого изменения содержаний лития, рубидия и цезия связаны с особенностями минеральных превращений в условиях повышенных температур и давлений (исчезновение спюд и новообразование калиевых полевых шпатов).

В группе пород, богатых кальцием, наиболее высокие средние значения лития 11,3-30,5 г/т, в ассоциациях с биотитом — до 78 г/т; рубидия 6-17,8 г/т, в ассоциациях с биотитом — до 75 г/т отмечаются в метаандезитоидах; цезия 4,6 г/т устанавливаются только в разновидностях, содержащих биотит. При переходе к метабазальтоидам средние содержания элементов значительно снижаются: лития от 24 до 14 г/т, рубидия от 19,5 до 12,5 г/т. Однако в биотитсодержащих разновидностях концентрации этих элементов соизмеримы с концентрациями в метаандезитоидах: лития до 54 г/т, рубидия 94 г/т, цезия 6,4 г/т. Сравнение полученных значений с соответствующими средними содержаниями лития, рубидия и цезия в средних и основных эффузивах щелочноземельного ряда (лития 22 и 20 г/т, рубидия 72 и 38 г/т, цезия 5 и 3 г/т) показывает относительное сходство между ними, что позволяет сделать вывод о сохранении исходного уровня концентрации редких щелочных металлов в процессе низко- и среднетемпературного метаморфического изменения пород андезитовидного и базальтоидного состава. Этот уровень концентраций мало изменяется вплоть до гранулитовой фации, где лития 11,3-15,5 г/т, рубидия 17,8-19,5 г/т, что обусловлено близкой изоморфной емкостью первичномагматических и замещающих их метаморфогенных пироксенов и амфиболов.

В группе карбонатных метаморфических пород устанавливаются еще более низкие средние содержания редких щелочных металлов: лития 9,4 и 2,1 г/т; рубидия 8,5 и 5,0 г/т; цезия < 5,0 г/т, которые характерны также и для их неметаморфизованных исходных пород — известняков, доломитов, ультрабазитов.

Выявленные закономерности полностью согласуются с характером распределения лития, рубидия и цезия как в осадочных, так и в магматических породах, свидетельствуя об относительном

Таблица 25

Щелочные элементы в главных петрохимических типах

В числителе приведены значения содержаний

Содержание окислов, %	Исходные породы	Метаморфические породы		Содержание сплуд, %	Фация	Число проб
CaO < 3	Глиноземистые	Al ₂ O ₃ > 25%	Высокоглиноземистые метapelиты	< 5	Эпидот-амфиболитовая	58
				≥ 5	Зеленосланцевая	10
				≥ 5	Эпидот-амфиболитовая	84
				> 80	Эпидот-амфиболитовая	5
	Глинистые	Al ₂ O ₃ < 25%	Нормальные метapelиты	> 50	Зеленосланцевая	135
				> 50	Эпидот-амфиболитовая	172
				> 50	Амфиболитовая	16
				> 15	Гранулитовая	11
	Алевриты		Метаалевролиты	> 15	Зеленосланцевая	37
				> 15	Эпидот-амфиболитовая	48
				> 15	Амфиболитовая	22
				> 5	Гранулитовая	26
CaO < 3	Псаммиты	Метapесчаники	> 5	Зеленосланцевая	26	
			> 5	Эпидот-амфиболитовая	19	
			> 5	Амфиболитовая	1	
			> 5	Гранулитовая	16	
CaO-3-8	Карбонатсодержащие осадочные (из-	Метapороды среднего	> 5	Зеленосланцевая	4	

метаморфических пород из различных фациальных серий
в знаменателе – средние содержания

Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	Na, %	K, %	Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
$\frac{3-16}{9,4}$	$\frac{10-57}{35}$	$\frac{0,5-5}{1,84}$	$\frac{0,07-0,76}{0,26}$	$\frac{0,2-1,0}{0,58}$	0,45	166	3152	19,02
$\frac{-}{32}$	$\frac{-}{95}$	-	$\frac{-}{0,99}$	$\frac{-}{1,54}$	0,64	162	-	-
$\frac{8-110}{23,6}$	$\frac{30-160}{65}$	$\frac{1-5}{3,2}$	$\frac{0,39-1,36}{0,98}$	$\frac{1,23-1,91}{1,45}$	0,67	223	4531	20,31
$\frac{68-390}{164}$	$\frac{110-200}{182}$	$\frac{15-20}{19}$	$\frac{0,82-1,88}{1,41}$	$\frac{4,49-7,68}{5,95}$	0,24	327	3132	9,58
$\frac{21-120}{59,8}$	$\frac{60-200}{114}$	$\frac{4,5-11}{5,2}$	$\frac{0,48-3,22}{1,39}$	$\frac{1,52-4,69}{2,62}$	0,53	230	5038	21,92
$\frac{14-160}{54,4}$	$\frac{50-240}{128}$	$\frac{3,5-11}{6,1}$	$\frac{0,14-3,14}{1,25}$	$\frac{1,14-4,49}{2,65}$	0,47	207	4344	20,98
$\frac{13-170}{37,9}$	$\frac{10-200}{122}$	$\frac{4,5-14}{5,1}$	$\frac{1,08-2,66}{1,84}$	$\frac{2,06-3,40}{2,59}$	0,71	212	5078	23,92
$\frac{0,25-15}{4,5}$	$\frac{50-110}{80}$	$\frac{-}{4,5}$	$\frac{0,42-2,51}{1,20}$	$\frac{2,08-3,77}{2,74}$	0,44	343	6089	17,78
$\frac{4,7-58}{29,1}$	$\frac{10-170}{60}$	$\frac{2,5-5}{2,5}$	$\frac{1,03-3,38}{2,02}$	$\frac{0,46-1,95}{1,27}$	1,59	212	5080	24
$\frac{10-66}{31,9}$	$\frac{25-200}{78}$	$\frac{2,5-8}{2,9}$	$\frac{0,60-3,48}{2,10}$	$\frac{0,84-1,99}{1,45}$	1,45	186	5000	26,90
$\frac{13-81}{31,3}$	$\frac{25-160}{79}$	$\frac{-}{< 5}$	$\frac{1,11-3,30}{2,08}$	$\frac{0,85-1,90}{1,42}$	1,46	180	-	-
$\frac{2,4-60}{12,3}$	$\frac{5-100}{51}$	$\frac{-}{< 5}$	$\frac{0,46-3,49}{1,91}$	$\frac{1,13-1,98}{1,46}$	1,31	286	-	-
$\frac{13-23}{21,6}$	$\frac{40-44}{43}$	$\frac{-}{< 5}$	$\frac{0,70-1,91}{1,32}$	$\frac{0,58-0,95}{0,91}$	1,45	212	-	-
$\frac{10-26}{20,2}$	$\frac{20-80}{46}$	$\frac{-}{< 5}$	$\frac{0,05-3,04}{1,22}$	$\frac{0,53-0,99}{0,73}$	1,67	159	-	-
$\frac{-}{8,6}$	$\frac{-}{50}$	$\frac{-}{< 5}$	$\frac{-}{1,02}$	$\frac{-}{0,92}$	1,11	184	-	-
$\frac{1,3-16}{7,4}$	$\frac{5-50}{9}$	$\frac{-}{< 5}$	$\frac{0,27-2,97}{1,68}$	$\frac{0,08-0,86}{0,44}$	3,82	489	-	-
$\frac{-}{78}$	$\frac{-}{56}$	$\frac{-}{-}$	$\frac{-}{1,20}$	$\frac{-}{1,24}$	0,97	221	-	-

Продолжение табл. 25

Содержание окислов, %	Исходные породы	Метаморфические породы	Содержание слюд, %	Фация	Число проб
CaO=3-8	вестковистые граувакки и др.)	состава	< 5	Эпидот-амфиболитовая	15
	Средние вулкани-ты и интрузивные	Метаандези-тоиды	< 5	Эпидот-амфиболитовая	27
			Не обн.	Амфиболитовая	5
			< 5	Амфиболитовая	4
			Не обн.	Гранулитовая	9
	> 5	Гранулитовая	4		
	Карбонатсодержащие осадочные (мергели)	Металпороды основного состава	> 15	Зеленосланцевая	8
> 15			Эпидот-амфиболитовая	26	
> 5			Амфиболитовая	7	
CaO-8-15	Основные вулкани-ты и интрузивные	Метабазальтоиды	Не обн.	Зеленосланцевая	28
			> 5	Зеленосланцевая	3
			Не обн.	Эпидот-амфиболитовая	556
			> 5	Эпидот-амфиболитовая	38
			Не обн.	Амфиболитовая	22
			> 5	Амфиболитовая	13
			Не обн.	Гранулитовая	85
			> 5	Гранулитовая	13
CaO > 15	Карбонатные	Кристаллические известняки, мраморы	Не обн.	Зеленосланцевая	4

Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	Na, %	K, %	Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
$\frac{24-38}{30,5}$	$\frac{8-30}{18}$	—	$\frac{1,92-1,96}{1,94}$	$\frac{0,17-0,93}{0,52}$	3,73	289	—	—
$\frac{10-37}{21,7}$	$\frac{10-20}{16}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{0,31-2,83}{0,87}$	$\frac{0,34-2,76}{1,66}$	0,52	1037	—	—
$\frac{0,25-110}{71,8}$	$\frac{5-10}{6}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{0,06-3,29}{2,35}$	$\frac{0,02-1,26}{0,38}$	6,18	633	—	—
$\frac{14-150}{63,5}$	$\frac{5-40}{14}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{1,15-3,13}{2,51}$	$\frac{0,25-1,00}{0,51}$	4,92	364	—	—
$\frac{5,1-16}{11,3}$	$\frac{5-70}{18}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{0,03-2,76}{2,16}$	$\frac{0,38-1,05}{0,71}$	3,04	394	—	—
$\frac{11-21}{15,8}$	$\frac{30-120}{75}$	$\frac{2,5-11}{4,6}$	$\frac{1,19-2,92}{2,09}$	$\frac{1,14-2,02}{1,50}$	1,39	200	3261	16,30
$\frac{—}{54}$	$\frac{—}{94}$	$\frac{—}{—}$	$\frac{—}{0,76}$	$\frac{—}{2,02}$	0,38	215	—	—
$\frac{5-53}{44,4}$	$\frac{5-105}{78}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{0,53-2,40}{0,94}$	$\frac{0,06-2,42}{1,89}$	0,50	242	—	—
$\frac{14-54}{25,3}$	$\frac{10-80}{33}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{0,23-4,47}{1,19}$	$\frac{0,19-0,61}{0,36}$	3,31	109	—	—
$\frac{5,2-34}{23,6}$	$\frac{3,83-60}{13,0}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{0,58-2,75}{2,23}$	$\frac{0,11-1,72}{0,32}$	6,97	246	—	—
$\frac{13-34}{21}$	$\frac{5-50}{28}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{0,48-1,03}{0,79}$	$\frac{0,47-1,13}{0,78}$	1,01	278	—	—
$\frac{2-180}{19,6}$	$\frac{3,1-130}{32}$	$\frac{2-85}{3,4}$	$\frac{0,03-3,75}{1,58}$	$\frac{0,03-1,26}{0,53}$	2,98	166	1559	9,41
$\frac{6,5-82}{23,3}$	$\frac{5-160}{43}$	$\frac{2,5-64}{6,4}$	$\frac{0,24-3,31}{1,55}$	$\frac{0,14-3,20}{0,88}$	1,76	205	1375	6,72
$\frac{4,7-53}{14,2}$	$\frac{5-40}{15}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{0,83-3,45}{1,61}$	$\frac{0,15-1,16}{0,38}$	4,24	253	—	—
$\frac{10-140}{34,6}$	$\frac{10-200}{50}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{—}{2,87}$	$\frac{—}{0,66}$	4,35	132	—	—
$\frac{2-80}{15,5}$	$\frac{5-280}{20}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{0,18-2,97}{1,61}$	$\frac{0,01-0,87}{0,35}$	4,60	175	—	—
$\frac{5,6-52}{16,5}$	$\frac{5-120}{56}$	$\frac{—}{< 5}$	$\frac{0,47-2,84}{1,87}$	$\frac{0,46-2,08}{1,32}$	1,42	236	—	—
$\frac{—}{17,0}$	$\frac{—}{13,0}$	—	$\frac{—}{0,98}$	$\frac{—}{0,25}$	3,92	192	—	—

Окончание табл. 25

Содержание окислов, %	Исходные породы	Метаморфические породы	Содержание сплуд, %	Фация	Число проб
MgO > 20			Не обн.	Эпидот-амфиболитовая	26
			< 5	Эпидот-амфиболитовая	2
	Ультраосновные	Метаультрабазиты	Не обн.	Эпидот-амфиболитовая	1
			"	Амфиболитовая	2
			"	Гранулитовая	6

унаследовании содержаний редких щелочных металлов в процессе метаморфического преобразования исходных пород различного состава.

Средние содержания лития, рубидия и цезия, вычисленные по многочисленным пробам метаморфических пород различного состава, возраста, местоположения и фациальной принадлежности (см. табл. 25), можно рассматривать в качестве предварительных кларков для их главных петрохимических групп, развитых на территории СССР (табл. 26).

Значения предварительных кларков с учетом распространенности главных петрохимических типов метаморфических пород в земной коре позволяют вывести кларки лития, рубидия и цезия в целом для литосферы. Поскольку достоверные данные о распространенности различных типов метаморфических пород в земной коре отсутствуют, мы приняли за основу оценки распространенности осадочных и вулканогенных пород, вычисленные А.Б. Роновым и А.А. Ярошевским [1967] для фанерозойских геосинклинальных зон. После необходимых пересчетов (исключение составляют эвапориты, уменьшение доли карбонатных пород и т.д.) распространенность главных петрохимических типов метаморфических пород мы условно оцениваем так: метапелиты, включая метаалевролиты и кислые эффузивы, 42 %, метапесчаники, включая кислые метаэффузивы, 19 %, карбонатные породы 6 %, метапороды среднего состава, включая метаандезитоиды, 13 %; метапороды основного состава, включая метабазальтоиды, 20 %.

Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	Na, %	K, %	Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
$\frac{0,25-13}{9,4}$	$\frac{2,5-12}{8}$	$\frac{-}{< 5}$	$\frac{0,03-1,75}{0,89}$	$\frac{0,03-0,32}{0,21}$	4,24	263	-	-
$\frac{10-12}{11}$	$\frac{20-40}{30}$	$\frac{-}{< 5}$	$\frac{0,07-0,10}{0,09}$	$\frac{0,49-0,58}{0,54}$	0,17	180	-	-
$\frac{-}{16}$	$\frac{-}{10}$	$\frac{-}{< 5}$	$\frac{-}{0,20}$	$\frac{-}{0,13}$	1,54	-	-	-
$\frac{1,1-3,1}{2,1}$	$\frac{-}{10}$	$\frac{-}{< 5}$	$\frac{0,13-0,30}{0,21}$	$\frac{0,03-0,07}{0,05}$	4,20	-	-	-
$\frac{0,25-29}{9,4}$	$\frac{-}{10}$	$\frac{-}{< 5}$	$\frac{0,05-0,97}{0,58}$	$\frac{0,04-0,36}{0,18}$	3,22	-	-	-

Вычисленные с учетом распространенности пород кларки редких щелочных металлов в метаморфических породах земной коры (см. табл. 26) составляют лития 29,2 г/т, рубидия 56,4 г/т, цезия 3,4 г/т.

ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЯ, РУБИДИЯ, И ЦЕЗИЯ В ПРОЦЕССЕ МЕТАМОРФИЗМА

Анализ многочисленных работ, посвященных изучению поведения щелочных металлов, в первую очередь натрия и калия, при прослеживании одного или нескольких пластов в различных метаморфических зонах показывает, что эти элементы в одних случаях являются подвижными [Лопадю-Арг П., 1950; Барт Т., 1956 г.; Алешин С.М., 1969], а в других - инертными [Фации метаморфизма", 1970; Кебезинская К.Б., 1976]. Наиболее слабо изучены в этом отношении являются редкие щелочные металлы.

С целью выяснения данного вопроса было проведено изучение закономерностей распределения калия, натрия, лития, рубидия и цезия в двух главных группах метаморфических пород - метapelитах и метабазитах - на примере зональных метаморфических комплексов ладожской формации (Северное Приладожье), воронцовской серии (Воронежский кристаллический массив) и горно-алтайской серии (Южно-Чуйский хребет).

В геологическом строении Северного Приладожья (рис. 4) принимают участие архейские гнейсо-граниты фундамента и нижне-протерозойские метаморфические породы ладожской формации, состоящей из двух серий: сортавальской (эффузивно-осадочной) и ладожской (терригенной). Степень метаморфизма пород ладожской формации нарастает от зеленосланцевой фации на северо-востоке до гранулитовой на юго-западе [Великославинский Д.А., 1972; Нагайцев Ю.В., 1974].

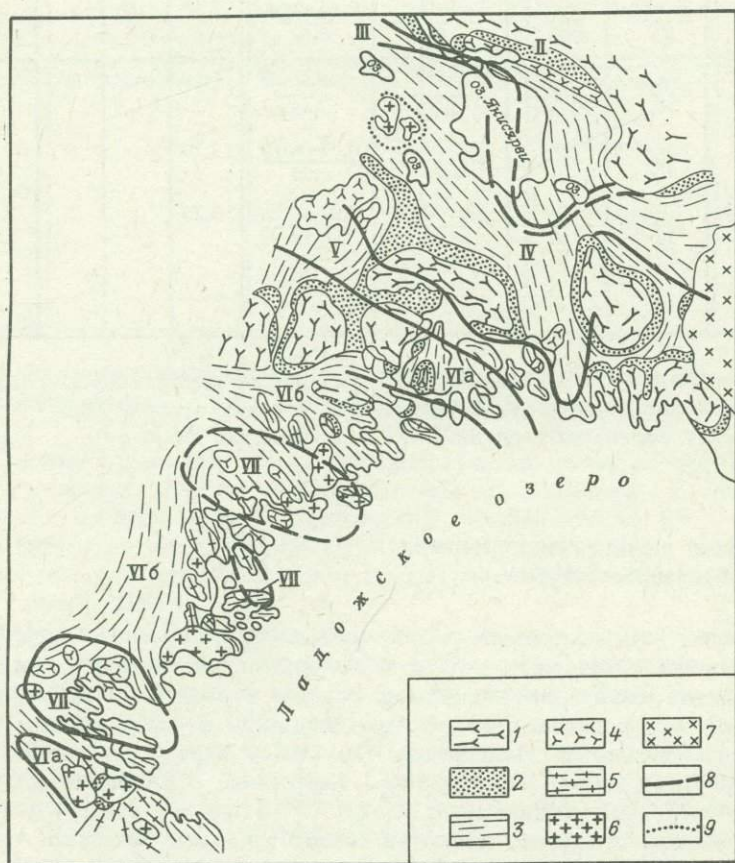


Рис. 4. Схема метаморфической зональности Северного и Северо-Западного Приладожья [Нагайцев Ю.В., 1974]

1 - гнейсо-граниты архейского основания; 2 - сортавальская (питкяранская) серия; 3 - ладожская серия; 4 - интрузии основного-ультраосновного состава; 5 - плагиоклазовые граниты; 6 - микроклиновые граниты; 7 - граниты рапакиви; 8 - границы метаморфических зон (II - биотитовая, III - гранатовая, IV - ставролит-андалузитовая, V - силлиманит-мусковитовая, VI - силлиманит-калиево-полевошпатовая с подзонами: VIa - биотит-силлиманитовая VI б - кордиерит-гранатовая; VII - гиперстеневая); 9 - граница контактового ореола

В ходе прогрессивного метаморфизма амфиболовых пород сор - тавальской серии наблюдается последовательная смена минеральных парагенезисов (табл. 27), сопровождаемая постепенным изменением содержания породообразующих минералов.

В табл. 27 приведены предельные и средние содержания щелочных металлов в амфиболовых породах из различных зон метаморфизма в порядке увеличения температуры и давления. Средние содержания этих элементов в безбиотитовых амфиболовых породах в 2-4 раза ниже соответствующих кларков для основных метаморфических пород (см. табл. 26), составляя в среднем по 94 пробам: лития 0,0011 %, рубидия 0,0008 %, калия 0,21 % и натрия 1,51 %. Близкие к этим значениям средние содержания данных металлов сохраняются в безбиотитовых амфиболовых породах при прослеживании их от фаций зеленых сланцев (биотитовая зона) до амфиболитовой фации (биотит-силпиманитовая зона), и лишь частично в амфиболитовой (кордиерит-гранатовая подзона) и в основном в гранулитовой фации (гиперстеновая зона) наблюдается увеличение средних значений рубидия до 0,004 %, калия до 0,35-0,49 % и натрия до 1,75 %; содержания лития при этом практически не изменяются.

В биотитсодержащих амфиболитах средние содержания щелочных элементов в 1,5-3,5 раза больше, чем в безбиотитовых разновидностях, составляя по 32 пробам: лития 0,002 %, рубидия 0,003%, калия 0,7 % и натрия 2,12 %, что обусловлено присутствием в данной группе пород биотита 0,5-15 % - главного минерала-концентрактора этих элементов. Наличие в амфиболовых породах равновесного биотита, несомненно, связано с неоднородностью состава исходных пород (вулканогенные граувакки и туфы основного состава, обогащенные в различной степени терригенным материалом). Однако, несмотря на это, распределение средних содержаний щелочных металлов в биотитсодержащих амфиболовых породах при прослеживании их в первых четырех зонах метаморфизма полностью согласуется с распределением этих элементов в безбиотитовых разновидностях, что подтверждает изохимический характер поведения лития, рубидия, калия и натрия при региональном метаморфизме основных пород вне зависимости от их исходного состава.

Минеральный состав метаосадочных образований ладожской серии весьма разнообразен и зависит как от исходного состава пород (пелиты, алевролиты, псаммиты), так и от степени их метаморфизма.

Смена минеральных парагенезисов метапелитовых пород (табл. 28) сопровождается постепенным изменением количественных содержаний породообразующих минералов. Так, по данным Ю.В. Нагайцева [1974], на прогрессивном этапе метаморфизма содержание низкотемпературных минералов (хлорит, мусковит) уменьшается соответственно от 5 до 20 об. % до полного их разложения,

Кларки редких
в главных типах
их группах \bar{x}

Содержание окислов, %	Породы	Распространенность в земной коре, %	Число проб	Кларки, г/т				
				Li		Rb		
				\bar{x}_i	\bar{x}	\bar{x}_i	\bar{x}	
CaO < 3	Высокоглиноземистые метapelиты Нормальные метapelиты Метаалевролиты Метапесчаники		157	23,4	40,7	60,4	94,4	
			42	334		54,2		120,4
				133		27,2		67,9
			19	62	17,3	17,3	35,6	35,6
CaO = 3-8	Метапороды среднего состава и метаандезиты	13	68	31,4	31,4	21,9	21,9	
CaO = 8-15	Метапороды основного состава и метабазальтоиды	20	799	20,7	20,7	32,9	32,9	
CaO > 15	Карбонатные Метаультраосновные	6	32	10,4	9,98	10,4	9,21	
			9	8,5		5		
	Среднее содержание в земной коре				29,20		56,39	

и, наоборот, происходит образование минералов устойчивых в условиях возрастающей температуры: биотита до 35-40 об. %, граната до 7-12 об. %, андагузита и (или) силлиманита до 1-8 об. %, ставролита до 10 об. %, кордиерита до 5-10 об. % и микроклина до 10-15 об. %.

Средние содержания щелочных металлов, за исключением нат-

щелочных элементов
метаморфических пород x_i ,
и земной коре

Кларки, %						Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
Cs		Na		K					
\bar{x}_i	\bar{x}	\bar{y}_i	\bar{y}	\bar{x}_i	\bar{x}				
3,65	4,14	0,70	1,31	1,19	1,97	0,66	209	4758	22,8
5,63		1,34		2,64					
2,5		2,04		1,40					
2,5	2,5	1,38	1,38	0,73	0,73	1,89	205	2920	14,2
2,6	2,6	1,57	1,57	1,09	1,09	1,44	498	4192	8,42
3,3	3,3	1,60	1,60	0,59	0,59	2,71	179	1788	9,97
2,5	2,5	0,85	0,76	0,23	0,21	3,62	228	840	3,68
2,5		0,46		0,15					
	3,36		1,38		1,24	1,11	220	3690	16,8

рия, в метапелитовых породах из различных метаморфических зон близки к соответствующим кларкам осадочных пород (см. табл. 23), составляя по 71 пробе в среднем: лития 0,0052 %, рубидия 0,0149 %, цезия 0,0004 %, калия 2,86 % и натрия 1,58 %. Сравнение средних содержаний этих элементов в метапелитах из различных метаморфических зон от фации зеленых сланцев до гра-

Щелочные элементы в амфиболитах
и амфиболовых сланцах сортавальской серии
из различных метаморфических зон Северного Приладожья

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе - средние содержания

Зоны	Парагенезисы	n	Li, г/т	Rb, г/т	Na, %	K, %	Na/K	K/Rb
			Парагенезисы без биотита					
II	Акт+Эп+Аб+Кв+Ка+Хл	6	<u>5,2-22</u> 12,6	<u>-</u> 5	<u>0,58-1,93</u> 1,32	<u>0,12-0,17</u> 0,15	8,8	300
IV	Р.о+Пл ₄₀₋₆₀ +Кв+Кум	24	<u>3,6-18</u> 8,9	<u>5-10</u> 6	<u>0,26-2,70</u> 1,69	<u>0,10-0,40</u> 0,20	8,45	333
V	Р.о+Пл ₅₀₋₅₆ +Кв+Ди+ ±Гр+Кум	59	<u>4,4-51</u> 12,1	<u>5-30</u> 9	<u>0,55-2,71</u> 1,43	<u>0,08-0,43</u> 0,20	7,15	222
VI	Р.о+Пл ₄₁₋₆₁ +Кв+Ди+ ±Гр+КПШ	3	<u>6,2-14</u> 10,7	<u>5-10</u> 8	<u>0,83-2,16</u> 1,65	<u>0,30-0,37</u> 0,35	4,71	437
VII	Ги+Р.о+Пл ₃₀₋₄₈ +Кв+ ±Ди+Гр+КПШ	2	<u>4,7-14</u> 9,4	<u>10-70</u> 40	<u>0,96-2,54</u> 1,75	<u>0,46-0,52</u> 0,49	3,57	123
			Парагенезисы с биотитом					
II	Акт+Эп+Аб+Кв+Би+Ка+ ±Хл	3	<u>13-34</u> 21	<u>5-50</u> 28	<u>0,48-1,03</u> 0,79	<u>0,47-1,13</u> 0,78	1,01	278
IV	Р.о+Пл ₄₀₋₆₀ +Кв+Би+ ±Кум	10	<u>11-34</u> 20	<u>5-80</u> 30	<u>1,06-3,31</u> 2,12	<u>0,14-1,31</u> 0,70	3,03	233
V	Р.о+Пл ₅₀₋₅₆ +Кв+Би+ ±Ди+Гр+Кум	19	<u>6,5-37</u> 17,1	<u>5-100</u> 28	<u>0,59-2,61</u> 1,47	<u>0,21-1,67</u> 0,61	2,41	218

Примечание. 1. В таблицах 27-28; Акт-актинопит, Аб-альбит, Анд-андалузит, Би-биотит, Ги-гиперстен, Гр-гранат, Ди-диопсид, КПШ-калийный полевой шпат, Ка-кальцит, Кв-кварц, Кд-Кордиерит, Кум-куммингтонит, Му-мусковит, Пл-плагиоклаз, Р.о-роговая обманка, Сил-силпиманит, Ст-ставропит, Хл-хлорит, Эп-эпидот. 2. Цифры при индексе плагиоклаза означают содержание анортитового компонента.

нулитовой (см. табл. 30, рис. 5) показывает, что значения их практически не изменяются вплоть до силлиманит-калиево-полево-шпатовой зоны. Аналогично ведут себя щелочные металлы и в переслаивающихся с метapelитами метаалевролитах и метапсаммитах первых четырех зон, что свидетельствует об изохимическом характере данной стадии прогрессивного метаморфизма в целом для пород, бедных кальцием независимо от их исходного состава.

Некоторое уменьшение средних значений редких щелочных металлов (лития от 30-45 до 13-15 г/т, рубидия от 93-133 до

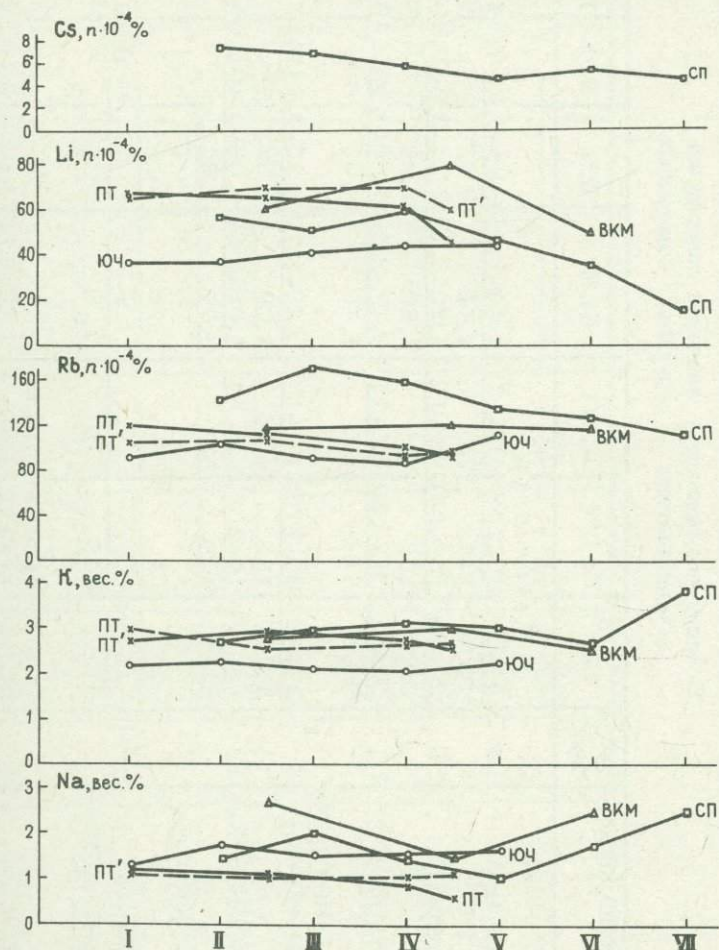


Рис. 5. Поведение щелочных металлов в ходе прогрессивного регионального метаморфизма метapelитов Северного Приладожья (СП), Воронежского кристаллического массива (VKM), Южно-Чуйского хребта (ЮЧ) и Патомского нагорья (PT – все метapelиты, PT^I – бурозпатовые метapelиты валхунтинской свиты) [Петров Б.В., Макрыгина В.А., 1975].

Зоны метаморфизма: I – серицит-хлоритовая, II – биотитовая, III – гранатовая, IV – – ставролит-андалузитовая (дистеновая), V – силлиманит-мусковитовая, VI – силлиманит-калишпатовая, VII – гиперстеновая.

Щелочные элементы в метатерригенных образованиях
ладожской серии из различных метаморфических зон Северного Приладожья

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе - средние содержания

Зона	Критический парагенезис	Число проб	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	Na, %	K, %	Na/K	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs
			Метапелиты								
II	Би+Му+Кв+Хл+Аб	14	<u>41-76</u> 56,4	<u>90-200</u> 141	<u>4,5-11</u> 7,0	<u>1,00-1,96</u> 1,42	<u>1,95-3,91</u> 2,65	0,54	188	3786	20,14
III	Би+Кв+Гр+Му+Пл	12	<u>22-68</u> 50,4	<u>130-230</u> 168	<u>4,5-12</u> 6,7	<u>1,22-3,14</u> 1,99	<u>2,21-3,84</u> 2,28	0,69	171	4298	25,07
IV	Би+Анд+Кв+Кд+Пл+Му+Гр	30	<u>31-110</u> 59,3	<u>70-240</u> 156	<u>3,5-11</u> 5,5	<u>0,29-2,52</u> 1,48	<u>1,89-3,99</u> 3,03	0,49	194	5509	28,36
V	Би+Сил+Анд+Кв+Пл+Му+Гр	3	<u>35-56</u> 44,7	<u>90-170</u> 133	- 5	<u>0,23-1,70</u> 1,09	<u>2,25-3,84</u> 2,96	0,37	223	-	-
VI	Би+Сил+КПШ+Пл+Кв+Гр	12	<u>13-170</u> 34,3	<u>10-200</u> 125	<u>4,5-14</u> 5,3	<u>1,08-2,62</u> 1,72	<u>2,06-3,40</u> 2,61	0,66	209	4925	23,58
VII	Би+Сил+КПШ+Гр+Кд+Кв+Пл	1	- 15	- 110	- 5	- 2,51	- 3,77	0,66	343	-	-
			Метакварциты								
II	Би+Му+Кв+Хл+Аб	5	<u>15-54</u> 35,6	<u>40-170</u> 102	<u>2,5-5</u> 3,0	<u>1,35-2,38</u> 1,81	<u>1,02-1,95</u> 1,61	1,12	158	5367	34

III	Би+Кв+Гр+Му+Пл	6	<u>16-61</u> 41,2	<u>50-200</u> 105	<u>2,5-5</u> 2,9	<u>1,25-3,14</u> 2,42	<u>1,00-1,98</u> 1,43	1,69	136	4931	36,21
IV	Би+Ст+Кв+Гр+Пл+ +Му	9	<u>17-50</u> 34,1	<u>50-150</u> 98	<u>2,5-8</u> 3,4	<u>1,23-2,72</u> 2,00	<u>1,04-1,93</u> 1,61	1,24	164	4735	28,82
V	Би+Му+Кв+Пл+Сил	12	<u>13-46</u> 30,3	<u>70-140</u> 93	- <5	<u>1,63-2,64</u> 2,24	<u>1,14-1,99</u> 1,58	1,42	170	-	-
VI	Би+КПШ+Пл+Кв+Гр+ +Сил	20	<u>13-81</u> 31,6	<u>60-160</u> 82	- <5	<u>1,11-1,90</u> 2,11	<u>1,04-1,90</u> 1,45	1,45	177	-	-
VII	Би+КПШ+Пл+Гр+Кв+ +Ги	9	<u>6,3-24</u> 14,7	<u>40-90</u> 61	- <5	<u>0,67-3,31</u> 2,20	<u>1,13-1,84</u> 1,40	1,57	229	-	-
Метапсаммиты											
II	Би+Му+Кв+Хл+Аб	2	<u>13-14</u> 13,5	- 40	- <5	<u>0,7-1,91</u> 1,3	<u>0,58-0,70</u> 0,64	2,03	160	--	-
IV	Би+Гр+Кв+Пл+Му	7	<u>10-26</u> 16	<u>30-80</u> 40	- <5	<u>0,05-3,04</u> 1,45	<u>0,54-0,99</u> 0,63	2,30	157	-	-
V	Би+Му+Кв+Пл+Гр	6	<u>16-24</u> 20,3	<u>20-60</u> 43	- <5	<u>0,15-2,41</u> 1,20	<u>0,53-0,94</u> 0,71	1,69	165	-	-
VI	Би+КПШ+Пл+Кв+Гр	1	- 8,6	- 50	- <5	- 1,02	- 0,92	1,11	184	-	-

110-61 г/т) в рассматриваемых группах метасадочных пород наблюдается при переходе их из силлиманит-мусковитовой зоны в силлиманит-калиевополевошпатовую и особенно гиперстеновую зоны. Приблизительно такое же уменьшение содержаний лития, рубидия и цезия в зоне ультраметаморфизма метапелитов было установлено Ю.В. Нагайцевым и В.А. Галибиным [1977].

Аналогичным примером проявления метаморфической зональности ставролит-андалузитового типа являются раннепротерозойские образования воронцовской серии, развитые на юго-восточной части Воронежского кристаллического массива [Лебедев И.П., 1977]. В петрохимическом отношении метаморфические породы воронцовской серии относятся к классу пород, бедных кальцием, однако в соответствии с минеральным и гранулометрическим составами и среди них отчетливо выделяются две группы: метапелиты и метаалевролиты (олиго- и полимиктовые). Количество слюды в метапелитах обычно не менее 35-40 об. %, что и определяет нижний предел содержания в них калия $\geq 2,0$ вес.%; в метаалевролитах содержание слюды, а следовательно, и калия всегда ниже этого предела $K = 0,85-1,75$ вес. %. Сравнение средних содержаний щелочных металлов в метапелитах и метаалевролитах из различных фаций метаморфизма (см. рис. 5) показывает отсутствие каких-либо четко выраженных тенденций последовательного увеличения или снижения их значений в ходе прогрессивного метаморфизма.

Таким образом, можно заключить, что поведение щелочных металлов в ходе формирования зонального комплекса метаморфических пород воронцовской серии носило также изохимический характер.

Среди нижнепалеозойских метаморфических образований Южно-Чуйского хребта (горно-алтайская серия) наиболее распространены сланцы, встречаются гнейсы различного минерального состава с прослоями амфиболитов и слюдястых кварцитов. Для всех метаморфических образований данного района характерно отсутствие калиевого полевого шпата. К.Б. Кежежинская [1976] в группе метапелитов выделяет следующие пять зон метаморфизма, расположенные соответственно возрастанию температуры: I - серицит-хлоритовая (дозеленоспанцевая фация); II - биотит-мусковитовая (фация зеленых сланцев); III - гранатовая; IV - ставролитовая и V - силлиманит-мусковитовая (эпидот-амфиболитовая фация).

Сравнение с помощью t -критерия указанных типов пород из различных зон в порядке увеличения степени метаморфизма показывает отсутствие статистически значимых отличий средних содержаний K, Na, Li и Rb. Изохимический характер поведения щелочных элементов при региональном метаморфизме метапелитов Южно-Чуйского хребта наглядно показан на рис. 8. При этом кривые распределения средних содержаний K, Rb и Li, концентрирующихся преимущественно в слюдах, проявляют довольно сход-

ные тенденции. Несколько отличный характер поведения натрия определяется различным содержанием плагиоклаза в метапелитах и особенно в метаалевропелитах, устанавливаемым при последовательном прослеживании от одной зоны к другой.

Анализируя результаты сравнения распределения щелочных металлов в метапелитах и ассоциирующих с ними метаалевропелитах и метасаммитах различных температурных ступеней по отдельным регионам (см. рис. 5), можно заключить, что полученные данные в общем подтверждают гипотезу об изохимическом характере регионального метаморфизма вплоть до биотит-сипшимаитовой зоны амфиболитовой фации и, таким образом, не согласуются с выводом А.А. Маракушева, М.А. Мишкина, И.А. Тарарина [1971, с. 20] о "существенном привносе натрия в процессе метаморфического преобразования терригенных пород".

С целью более наглядной иллюстрации этого противоречия вычисленные значения молекулярных Na/K , Na/Al и K/Al для метапелитовых пород падожской, воронцовской и горно-алтайской серий были нанесены на предложенную А.А. Маракушевым, М.А. Мишкиным, И.А. Тарариным [1971] петрохимическую диаграмму векторных зональных комплексов (рис. 6). На этой диаграмме метапелиты изученных нами серий характеризуются сходными между собой тенденциями, выражающимися в отсутствии отчетливо проявленного увеличения значений Na/K и Na/Al и уменьшения K/Al , как это было показано А.А. Маракушевым на примере ранее изученных метаморфических комплексов Камчатки [Лебедев М.М., 1967], Японии (Miyashiro A., Haramura H., 1966) и Америки [Shaw D.M., 1956].

Причина этого несоответствия, по-видимому, обусловлена тем, что различные исследователи при изучении метапелитов нередко включают в одну и ту же группу метаморфические породы, образовавшиеся за счет исходных терригенных отложений с широким диапазоном предельных содержаний щелочных элементов: глины - 1,85-5,17 % калия и 0,02-1,12 % натрия; алевролиты - 0,80-2,24 % калия и 0,23-0,62 % натрия; алевропесчаники - 0,33-1,91 % калия и 0,04-1,48 % натрия. Кроме того, при изучении зональных метаморфических комплексов исследователь не всегда может непосредственно проследить один и тот же пласт от низкотемпературных фаций до высокотемпературных, в связи с чем он вынужден прибегать к различным допущениям при сопоставлении состава исходных и конечных продуктов метаморфизма. Однако, как известно ["Фации метаморфизма...", 1970], необходимым условием достоверного установления давления и температуры метаморфизма, например, по выявлению индекс-минералов, является постоянство общего химического состава пород. В обратном случае зональность, основанная только на индекс-минералах, может иметь конвергентную природу, так как она будет отражать либо изменения физических условий метаморфизма, либо вариации состава ис-

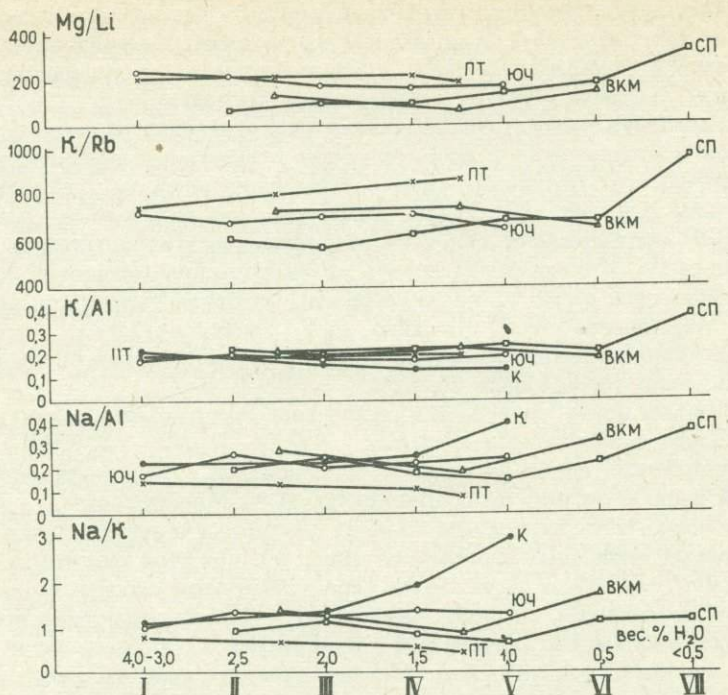


Рис. 6. Изменение индикаторных геохимических отношений (атомные количества) в метапелитах из векторных зональных комплексов Срединного Камчатского хребта (К) [Лебедев М.М., 1967], Северного Приладожья (СП), Воронежского кристаллического массива (ВКМ), Южно-Чуйского хребта (ЮЧ) и Патомского нагорья (ПТ) [Петров Б.В., Макрыгина В.А., 1975]

I – VII – зоны метаморфизма (см. объяснение к рис. 5)

ходных пород по латерали, либо изменение общего состава пород вследствие метасоматоза без изменения (или на фоне изменений) давления и температуры.

Имеющиеся в литературе примеры изучения геохимии метаморфических зональных комплексов, базирующихся на надежной геологической основе [Петров Е.В., Макрыгина В.А., 1975], также свидетельствуют о близком к изохимическому характере поведения лития, рубидия и цезия при низко- и среднетемпературном прогрессивном метаморфизме. Изменения же средних содержаний этих элементов, отмечаемые, например, в метапелитах при прослеживании их в более высокотемпературных зонах метаморфизма (см. рис. 6), определяются не столько неоднородностью состава исходных пород, сколько сменой одних минеральных ассоциаций другими, приводящей к последовательному изменению количественных содержаний породообразующих минералов и их изоморфной емкости. Как

известно, в данной группе пород наиболее емким минералом-концентратом редких щелочных металлов является биотит.

Рассмотрим наиболее существенные особенности минеральных изменений терригенных пород в ходе прогрессивного метаморфизма. Большинство метаморфических реакций, происходящих в условиях последовательного повышения температуры, вызывают выделение воды из твердых фаз и могут быть проиллюстрированы на примере пелитовых пород, бедных калием и богатых калием. Рыхлые пелитовые осадки этого типа содержат максимальное количество воды, фиксированное как в самих глинистых минералах, так и в межгранулярном флюиде ($\Sigma H_2O = 6,0-12,0$). Диагенетические преобразования осадков, выражающиеся в их уплотнении и цементации, сопровождаются частичной потерей воды и сорбированных ионов щелочных металлов. Основная же доля от исходного содержания этих элементов сохраняется практически без изменения, так как преобладающее количество калия, рубидия, цезия и лития входит в решетки глинистых минералов, а натрия фиксирован в реликтовых зернах полевых шпатов. Затем по мере увеличения температуры в интервале от фации зеленых сланцев $t = 350^\circ C$ до амфиболитовой фации $t = 650^\circ C$ минеральные преобразования идут по следующей схеме: гранат \rightarrow ставролит \rightarrow андалузит \rightarrow силпиманит, среднее содержание каждого из которых в породе не превышает 5-10 об. %. Общее количество ассоциирующих с ними слюд при этом изменяется незначительно, составляя в среднем 30-45 %, что в итоге и является решающим фактором сохранения в метапелитах исходных концентраций редких щелочных металлов вплоть до амфиболитовой фации (изохимическая стадия регионального метаморфизма).

Однако с дальнейшим повышением температуры (амфиболитовая и гранулитовая фации) слюды становятся неустойчивыми, разлагаются и в условиях амфиболитовой фации могут переходить в альмандин и калиевый полевой шпат, а в условиях гранулитовой фации - в ромбический пироксен и калиевый полевой шпат.

Таким образом, в зоне амфиболитовой фации, метаосадочные гнейсы представлены преимущественно кварцем, микроклин-пертитом и олигоклазом с резко подчиненным количеством биотита, зеленой роговой обманки, граната и сфена. В зоне же гранулитовой фации после полного разложения роговой обманки и биотита породы приобретают следующий состав: кварц, ортоклаз-пертит, олигоклаз (или андезит), ромбический и моноклинный пироксен и рудные минералы. Исчезновение главных минералов-концентраторов редких щелочных металлов (слюд - 0,002-0,15 % лития, 0,008-0,08 % рубидия, 0,002-0,05 % цезия) и новообразование таких минералов, как калиевые полевые шпаты (0,0002-0,01 % лития, 0,001-0,06 % рубидия, 0,0002-0,015 % цезия) и пироксены (0,0002-0,009 % лития, 0,0001-0,04 % рубидия, < 0,0005 % цезия) сопровождаются частичным выносом этих металлов из системы

(аллохимическая стадия регионального метаморфизма). Это хорошо подтверждается как общей тенденцией изменения средних содержаний лития, рубидия и цезия в главных петрохимических группах метаморфических пород из различных фашиальных серий, так и характером распределения их в метапелитах конкретных регионов (см. рис. 6) при прослеживании этих пород от эпидот-амфиболитовой фаши (44,7 г/т лития, 133,3 г/т рубидия, < 5 г/т цезия) к амфиболитовой (34,2 г/т лития, 125 г/т рубидия, 5,25 г/т цезия) и далее к гранулитовой (15 г/т лития, 110 г/т рубидия, < 5 г/т цезия). При температуре 620-700 °С и в присутствии водного флюида гнейсы указанного состава могут претерпевать частичное плавление с образованием гнезд и жил мигматитов и керамических пегматитов, а также тел гранитов среди регионально-метаморфических толщ. Возникающие при этом силикатные расплавы могут в различной степени обогащаться избыточными редкими щелочными металлами.

Следовательно, геохимический режим прогрессивного регионального метаморфизма в отношении редких щелочных металлов отчетливо подразделяется на две стадии: изохимическую (зеленосланцевая, эпидот-амфиболитовая и частично амфиболитовая фаши) и аллохимическую (амфиболитовая и гранулитовая фаши). При этом в условиях аллохимической стадии регионального метаморфизма метапелитовые породы могут служить источником редких щелочных металлов, а метабазиты — благоприятной вмещающей средой для формирования месторождений редкометальных пегматитов литий-, рубидий- и цезиеносных окологематитовых метасоматитов, из которых наиболее крупные и богатые, как известно [Солодов Н.А., 1971], сосредоточены в пределах докембрийских щитов и средних массивов.

РУДЫ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ. КАУСТОБИОЛИТЫ

По рудам черных металлов различных месторождений СССР было проанализировано 100 проб, из которых 89 проб приходится на железные руды и 11 проб на марганцевые.

Руды железа. Распространенность редких щелочных металлов изучена нами по семи месторождениям СССР в трех главных генетических типах (табл. 29).

Содержание лития в изученных рудах железа по частным пробам изменяется от 1 до 67 г/т. При этом наиболее высокие содержания в среднем 26 г/т установлены для карбонатно-магнетитовых руд. По типам месторождений наивысшее содержание лития оказалось в скарновых месторождениях 10 г/т, с колебаниями по отдельным месторождениям от 4,5 до 16 г/т. Самое низкое содержание лития 4,4 г/т установлено в гидротермальных месторождениях. Метаморфизованные месторождения, на которые приходит-

ся две трети запасов железа, содержит в среднем 5 г/т лития. Среднее содержание лития во всех изученных типах месторождений с учетом доли запасов по каждому из них оказалось равным 5 г/т.

Содержание рубидия по частным пробам колеблется от менее 5 до 90 г/т (см. табл. 29). При этом наибольшие значения установлены в карбонатно-магнетитовых рудах одного из скарновых месторождений. Среднее содержание этого элемента по типам месторождений изменяется в узких пределах от 13 г/т в скарновых до 18 г/т в метаморфизованных, а среднее содержание во всех изученных месторождениях с учетом доли запасов в них железа составляет 17 г/т.

Таблица 29

Редкие щелочные металлы*
месторождения железа и марганца

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе - средние содержания
и в скобках число месторождений

Месторождение; генетический тип	Li, %	Rb, %
Железо	<u>0,00015-0,0016</u> 0,0005(7)	<u>0,0005-0,0024</u> 0,0017(7)
Скарновый	<u>0,00045-0,0016</u> 0,001(3)	<u>0,0005-0,0024</u> 0,0013(3)
Гидротермальный	<u>0,0003-0,0007</u> 0,00044(1)	<u>0,001-0,003</u> 0,0016(1)
Метаморфизованный	<u>0,00015-0,0006</u> 0,0005(3)	Не обн.-0,003 0,0018(3)
Марганец	<u>0,0011-0,0017</u> 0,0014(3)	<u>0,003-0,0057</u> 0,004(3)

Содержание цезия во всех проанализированных пробах по месторождениям железа оказалось ниже предела чувствительности, т.е. менее 2 г/т.

По ряду месторождений редкие щелочные металлы были проанализированы не только в исходных рудах, но и в полученных в них концентратах, а также в хвостах обогащения (табл. 30). Хвосты обогащения во всех случаях богаче и цезием, и литием, и рубидием, а концентрат обеднен этими элементами.

По одному из гидротермальных месторождений определено содержание щелочных металлов как в исходных сидеритовых рудах, так и в продуктах их окисления (табл. 31). В результате уста-

* Цезия во всех пробах меньше 0,0002 %.

Содержание щелочных металлов в исходных рудах
и продуктах их обогащения

Проанализированный материал	K, %	Na, %	Li, %	Rb, %
Магнетитовая руда	-	-	0,00063	Не обн.
Магнетитовый концентрат	0,27	0,08	0,00061	0,001
Хвосты обогащения	0,56	0,18	0,00083	0,002
Гематит-серпентин-магнетитовая руда	0,02	0,03	0,00062	Не обн.
Концентрат	0,05	0,03	0,00032	Не обн.
Гематит-магнетитовая руда	-	-	0,001	0,003
Концентрат	-	-	0,00066	0,001
Хвосты обогащения	-	-	0,0012	0,004

Таблица 31

Щелочные металлы в исходных и окисленных рудах
железорудного месторождения

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе - средние содержания и в скобках число проб

Тип	K, %	Na, %	Li, %	Rb, %
Серицитовый	<u>0,34-0,82</u> 0,5(5)	<u>0,02-0,07</u> 0,05(5)	<u>0,0003-0,0007</u> 0,00044(5)	<u>0,001-0,003</u> 0,0016(5)
Лимонит-гематит-гематит-гидрогематитовый	<u>0,14-1,4</u> 0,54(5)	<u>0,02-0,11</u> 0,05(5)	<u>0,0009-0,0016</u> 0,0014(5)	<u>0,0005-0,006</u> 0,002(5)
Бурый железняк	<u>0,73-0,83</u> 0,78(2)	<u>0,02-0,03</u> 0,015(2)	<u>0,0014-0,0014</u> 0,0014(2)	<u>0,003-0,004</u> 0,0035(2)

новлено более чем двухкратное накопление рубидия в окисленных рудах, особенно в буром железняке, а лития почти четырехкратное.

Месторождения марганца. Проанализировано 11 проб по осадочным рудам (см. табл. 29). Содержание лития в них колеблется от 2,3 до 69 г/т и в среднем для псиломелан-манганитовых руд составляет 17 г/т, а для псиломелан-манганит-пирролизитовых 11 г/т. Среднее содержание лития по всем проанализированным рудам марганца равно 14 г/т, что почти в 3 раза больше, чем в среднем по месторождениям железа.

Содержание рубидия изменяется от 20 до 70 г/т. Среднее содержание рубидия во всех рудах марганца равно 40 г/т, что тоже почти в 2,5 раза выше, чем в среднем по рудам железа. Шлаки марганцевых руд одного из осадочных месторождений практически не обогащены ни литием, ни рубидием по сравнению с исходной рудой (см. табл. 29). Цезий ни в одной из проб обнаружен не был (меньше 0,0005 %). Однако известны повышенные содержания рубидия и цезия в марганцевых рудах. Так, в браунит-исломелано-вых рудах установлено до 0,02% Rb и 0,006 % Cs. Изучение поминерального баланса распределения этих щелочных металлов в данных рудах показало, что основная масса их связана со спюдами, которые в процессе обогащения уходят в хвосты и тем самым из дальнейшего процесса исключается.

Каустобиопиты. В табл. 32 приведены данные И.Л. Башар-кевич, Ю.П. Костина и Е.С. Мейтова (ИМГРЭ) содержания редких щелочных металлов в ископаемых углях СССР.

Таблица 32

Редкие щелочные металлы в углях СССР

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе - средние содержания и в скобках число проб

Угли	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, Rb, г/т
Бурые	$\frac{< 1,11}{2(2600)}$	$\frac{< 1-49}{8(170)}$	$\frac{< 0,5-5,1}{1(170)}$
Каменные	$\frac{< 1-57}{6(5560)}$	$\frac{2,1-60,3}{17(360)}$	$\frac{< 0,5-7,4}{1,4(360)}$
Все	$\frac{< 1-57}{6(8160)}$	$\frac{< 1-60,3}{16(530)}$	$\frac{< 0,5-7,4}{1,4(530)}$

Литий определялся спектральным методом, а рубидий и цезий - методом фотометрии пламени. Содержание во всех углях подсчитано как среднее взвешенное по запасам бурых и каменных углей.

Как видно из этих цифр, содержание лития и рубидия в углях почти на порядок, а у цезия на полпорядка ниже чем кларк, что, по-видимому, связано с методической погрешностью анализа, так как анализировалась зола, а содержание в углях получалось пересчетом по зольности. Надо полагать, что значительная часть редких щелочных металлов возгонялась при сжигании и тем самым зола обеднялась этими элементами.

ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛИЗОВАННЫЕ ВОДЫ

СИСТЕМАТИКА

Геохимия редких щелочных элементов в природных водах освещена в литературе неполно. В монографии Г.И. Арсановой [1974] охарактеризовано их распределение в термальных водах вулканических областей. С.Р. Крайнов [1973] рассмотрел распределение редких щелочных элементов в грунтовых водах пегматитовых месторождений и в углекислых водах горно-складчатых областей. В монографиях Л.Н. Барабанова, В.Н. Дистлера [1968] и Е.А. Баскова, С.Н. Сурикова [1975] приведены сведения о содержании лития в водах отдельных азотных терм. Основные сведения о литии, рубидии и цезии в водах рассеяны в журнальных статьях, на основании которых трудно составить общую картину о закономерностях распределения и поведения этих элементов в различных классах природных вод.

Особенно скудно освещена геохимия редких щелочных металлов в хлоридных водах и рассолах артезианских бассейнов, хотя их концентрации в этих водах значительны и эти воды широко распространены в осадочных породах. На долю только чисто хлоридных вод ($Cl \geq 95\%$ экв) приходится не менее 80% общего объема подземной гидросферы.

Диапазон концентраций редких элементов, в том числе лития, рубидия и цезия, в природных водах достигает 5-6 числовых порядков (табл. 33). В то же время в пределах отдельных геохимических типов и классов вод он значительно сужается. Кроме того, разные типы и классы вод характеризуются различной металлоносностью и различной способностью к накоплению редких элементов [Балашов Л.С., 196С]. При этом одни классы отличаются повышенным содержанием широкой гаммы редких элементов, другие (при такой же минерализации) заметно обеднены, третьи — избирательно обогащены одними элементами и почти не содержат других.

Химический состав природных вод в целом определяется составом растворимых минералов в земной коре, распространенностью химических элементов, а также растворяющей способностью воды и водного раствора в тех или иных природных обстановках. В силу того, что в число распространенных и растворимых минералов попадают галогениды, в основном хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, а также сульфаты и карбонаты тех же металлов, наиболее распространенными водами в природе оказываются хлоридные, сульфатные и гидрокарбонатные, обогащенные катионами щелочей и щелочных земель, а также воды смешанного состава с участием тех же компонентов. Действительно, в большинстве природных вод в качестве главных компонентов состава присутствуют как водород и кислород, так и натрий, кальций, магний,

Редкие щелочные элементы в различных генетических
видах природных вод

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе – средние содержания

Воды	Li, мг/л	Rb, мг/л	Cs, мг/л
Океанические	<u>0,17-0,20</u> 0,18	<u>0,11-0,13</u> 0,12	<u>0,0003-0,0006</u> 0,0005
Речные	<u>0,0004-0,4</u> 0,0036	<u>0,001-0,0021</u> 0,0016	<u>0,00005-0,0002</u> 0,00014
Озерные	0,01-100	0,01-60	0,000-0,5
Грунтовые районов редкометалльных месторождений	0,00-0,2	0,00-0,3	0,00-0,01
Углекислые гор- носкладчатых об- ластей	0,1-100	0,01-10	0,01-5
Термальные со- временных вулка- нических областей	<u>0,1-60</u> 7,4	<u>0,01-10</u> 2,6	<u>0,01-6</u> 1,2
Пластовые арте- зианских бассей- нов	<u>0,1-700</u> 10,2	<u>0,01-80</u> 2,2	<u>0,01-20</u> 0,2

хлор, сера, углерод, количественные соотношения между которыми изменяются в широких пределах.

Естественно, что в первых же химических классификациях природных вод исследователи стали выделять именно названные группы вод и находить их сочетания в различных комбинациях, в той или иной степени отвечающие естественной их встречаемости. Такими классификациями Н.С. Курнакова (1917), Ч. Пальмера (1917), Ф.У. Кларка (1924), В.И. Вернадского (1929, 1933), В.А. Приклонского (1947), А.М. Овчинникова (1947), К.В. Филатова (1948), Н.И. Допухановой (1948), В.А. Супина (1948), О.А. Алекина (1960), М.Г. Валяшко (1963), В.В. Иванова и Г.А. Невраева (1964) и др. Особо выделяется наиболее полная "минералогическая" классификация природных вод В.И. Вернадского (1933-1936).

Здесь нет необходимости анализировать перечисленные классификации. Отметим лишь, что большинство авторов выделяют в качестве главных групп гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные воды, а по соотношению катионов – соподчиненные им более мелкие подразделения. В классификациях упомянутых авторов статис-

тически не определены границы типов и классов вод; не существует и единого принципа в определении соподчиненности таксономических единиц классификаций и их наименований.

Изучение распределения редких элементов в различных генетических типах, классах и видах подземных вод, выполненное нами на основе статистической обработки и систематизации более 15 тысяч анализов природных вод, позволило разработать единую геохимическую систему природных вод. Поскольку наряду с общим составом и минерализацией вод проанализированы и обобщены данные по температуре, рН, степени распространенности, глубине залегания, общей металлоносности вод, содержанию в них 26 редких элементов и тяжелых металлов, то данная система может рассматриваться как наиболее общая основа для геохимической оценки и прогнозирования поисков редкометалльных вод. Она является наиболее полной естественной геохимической классификацией земных вод, отражающей действительно существующие химические ассоциации природных водных растворов.

Из большого числа анионов, участвующих в составе природных вод, только следующие 11 анионов: OH^- , SiO_3^{2-} , HSiO_3^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , Cl^- , F^- — по своей относительной (в % — экв.) концентрации становятся преобладающими в водах и образуют собственные геохимические семейства вод. Из многочисленных катионов, присутствующих в водном растворе, только 11: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+,3+}$, Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^+ , NH_4^+ , H^+ — выходят по концентрации на первое место и учитываются в таксономических единицах системы. Следует подчеркнуть, что только перечисленные 11 анионов и 11 катионов (и никакие другие) выходят по величине своей концентрации на второе место и в составе естественных водных растворов.

При выделении таксономических единиц учитывались максимально два аниона и два катиона. На основе различных сочетаний, а также степени их относительной концентрации в водном растворе в системе выделены: геохимические семейства, группы, типы, подтипы и классы природных вод. В некоторых классах хлоридных вод выделены подклассы.

Семейства вод выделяются по одному преобладающему аниону. В пяти семействах HCO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , и Cl^- выделяются две группы вод: группа А — воды чистого химического профиля, когда концентрация преобладающего аниона равна или превышает 95 % — экв., и группа Б — воды смешанного химического профиля, когда концентрация преобладающего аниона меньше 95 % экв. В остальных семействах присутствуют только воды группы Б.

Различие вод на границе 95 % экв. содержания того или иного аниона вполне отчетливо. Например, средняя минерализация отдельных классов хлоридных вод группы А ($\text{C}_{\text{Cl}} \geq 95\%$ — экв.) превышает 100 и даже (в отдельных классах) 400 г/л, в то время как в многочисленных классах хлоридных вод смешанного типа

($C_{Cl} < 95\%$ -экв.) даже максимальная минерализация вод не достигает 100 г/л, а средняя обычно меньше 30 г/л.

Хотя различие между этими группами вод лежит в пределах 1 %экв. (между 95 и 94 %-экв. Cl), наблюдается весьма различная их обогащенность редкими элементами. Хлоридные воды чистого химического профиля в 5-10 раз более обогащены литием, рубидием, цезием, стронцием, бромом по сравнению с хлоридными водами смешанного химического профиля. В земной коре хлоридные воды чистого химического профиля распространены наиболее широко и они четко обособляются, занимая более глубокое структурное положение, чем хлоридные воды смешанного химического профиля.

Группы вод А и Б по преобладающему одному или двум анионам делятся на типы. В водах групп А выделяется по одному типу с тем же критерием, что и группа. В водах группы Б типы выделяются по двум преобладающим анионам. Например, в смешанном сульфатно-хлоридном SO_4-Cl типе 95% -экв. $> C_{Cl} > C_{SO_4} > C_{a_i}$, где C_{a_i} %-экв. концентрация любого другого аниона. Всего выделяется 55 геохимических типов природных вод, из них 5 типов вод чистого химического профиля и 50 типов вод смешанного химического профиля.

Подтипы выделяются по одному преобладающему катиону. Например, в подземных водах чистого хлоридного типа выделяются следующие подтипы: Cl-Na, Cl-Ca, Cl-Mg, Cl-Fe, Cl-NH₄ и Cl-H.

В подтипах выделяются классы по одному (чистые) или двум (смешанные) катионам. Преобладающий катион в чистых классах вод содержится в количестве, равном или большем 95 %-экв, а в смешанных классах концентрация преобладающих катионов меньше 95 %-экв. Например, в $SO_4-Cl-Ca-Na$ классе вод: 95% -экв. $> C_{Na} > C_{Ca} > C_{k_i}$, где C_{k_i} - концентрация любого другого катиона. В природе представлено всего 354 геохимических класса, вод, что в 25 раз меньше, чем число возможных сочетаний из участвующих компонентов.

Воды разных классов одного и того же подтипа различаются не только по составу, но и по степени распространенности, геохимическим зонам распространения, минерализации, температуре, pH, концентрации редких элементов.

В четырех классах вод чистого хлоридного типа: Cl-Ca-Na, Cl-K-Na, Cl-Mg-Na и Cl-Na - выделяются подклассы вод *a*, когда $C_{HCO_3} > C_{SO_4}$, и *б*, когда $C_{HCO_3} < C_{SO_4}$, концентрации HCO_3^- и SO_4^{2-} берутся в HCO_3^- эквивалентной или процент-эквивалентной форме.

Хотя в чистом хлоридном типе вод на долю SO_4 и HCO_3^- приходится не более 5 %-экв., а часто даже меньше 1 %-экв., тем не менее выделяемые по количественному соотношению этих анионов воды подклассов *a* и *б* имеют различное происхождение, региональную распространенность, минерализацию и обогащенность редкими элементами.

Граница 95 % - экв. разделения чистых и смешанных классов вод также отражает различие в генезисе и обогащенности вод редкими элементами и несходство их положения в геологической структуре. Наиболее разнообразны по числу типов и классов семейства гидрокарбонатных, сульфатных и хлоридных вод.

МОРСКИЕ И ОЗЕРНЫЕ ВОДЫ

Основная масса природных вод сосредоточена в Мировом океане. Она составляет 97,5 % от массы всех поверхностных вод и около 60 % от общей массы вод гидросферы. Наряду с этим океаническая вода характеризуется удивительным постоянством состава. В ней содержится 10,5 г/л натрия, 0,38 г/л калия, 1,35 г/л магния, 0,2 мг/л лития, 0,12 мг/л рубидия и 0,0005 мг/л цезия. Щелочные элементы находятся в форме простых одновалентных катионов.

Масса вод рек и озер определяется в 4 млн. км³, что составляет всего 0,29 % массы вод поверхностной гидросферы и в 7,5 раз меньше массы пресных вод, заключенных во льдах. В генетическом отношении озерные воды могут быть подразделены на две группы: воды, генетически связанные с морем, и воды континентального происхождения. В особую группу следует выделить озера, образованные в кальдерах и кратерах вулканов.

На состав озерных вод влияют процессы их взаимодействия с другими водами, горными породами, илами; климатические условия; размеры и глубина бассейнов, их возраст; тектоника и др. По химическому составу выделяются озерные воды чистого химического профиля: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные, а также озера, воды которых имеют смешанный состав: карбонатные, гидрокарбонатные и хлоридные. Рассмотрим лишь воды озер, для которых имеются данные о содержании редких щелочных элементов.

Следует подчеркнуть, что распределение лития в озерных водах представляет практический интерес. За рубежом литий уже добывается из озерных рассолов и погребенной озерной рапы обычно в комплексе с другими элементами - магнием, калием, бором и т.д.

Распространенность редких щелочных элементов в водах озер неравномерная. Литий встречается чаще и в более высоких концентрациях; он же относительно лучше изучен. Рубидий менее изучен, встречается реже и в меньших количествах. По цезию имеются лишь единичные данные. Существенное различие в концентрациях лития и рубидия обнаруживается в зависимости от генезиса и условий формирования озерных вод.

В хлоридных, обычно высокоминерализованных водах чистого химического профиля ($Cl \geq 95\%$ - экв.) литий и рубидий количественно установлены в семи геохимических классах: $Cl-Ca-Na$, $Cl-Mg-Na$, $Cl-Na$, $Cl-Na-Ca$, $Cl-Mg-Ca$, $Cl-Na-Mg$ и $Cl-Ca-Mg$.

Цезий не обнаружен. Совершенно не встречены воды, в которых ион калия выхлупил бы среди катионов на первое или даже на второе место.

Максимальные концентрации в озерных водах хлоридного типа составляют: лития 56 мг/л, рубидия 60 мг/л, стронция 1200 мг/л, брома 6000 мг/л, бора 500 мг/л. Концентрация калия достигает 40 г/л, магния до 90 г/л.

Озерные рассолы $Cl = Ca = Na$ класса, подкласса *a* очень редки, подкласса *b* — более распространены. Минерализация их колеблется от 76 до 343 г/л, средняя 212 г/л; концентрация лития изменяется от 1 до 15 мг/л, в среднем 4,6 мг/л; рубидия от 0,1 до 4,7 мг/л, в среднем 0,5 мг/л; калия от 250 до 3300 мг/л, в среднем 1420 мг/л. Наблюдается тенденция увеличения концентрации лития с ростом общей минерализации вод и содержания в них магния и кальция. В некоторых озерных водах данного состава в повышенных концентрациях встречаются иод, бром, бор, калий.

Озерные воды $Cl - Mg - Na$ класса подкласса *a*, также встречаются редко; минерализация вод в этих озерах не превышает 35 г/л, содержание лития до 6 мг/л. В ряде случаев они встречаются в кратерах грязевых вулканов и образуются в результате разгрузки подземных вод.

Воды $Cl - Mg - Na$ класса подкласса *b* наиболее распространены среди озерных вод чистого хлоридного типа. Их минерализация колеблется от 83 до 368 г/л, составляя в среднем 253 г/л. Среднее содержание лития (по 35 озерам) составляет 3,7 мг/л, максимальное 56 мг/л (Большое Соленое озеро), среднее содержание рубидия 0,5 мг/л, максимальное 4,7 мг/л (оз. Индер). В отдельных случаях в рапе присутствует большое количество калия до 12,5 г/л (оз. Индер), при среднем содержании 2,2 г/л (из 40 определений); содержание магния достигает 30–32 г/л, среднее 9,6 г/л; брома 1120 мг/л, среднее 350 мг/л. Иногда отмечаются высокие концентрации бора до 300 мг/л; иод содержится в незначительных количествах (в среднем 4,3 мг/л). Примером промышленного использования этих вод может служить Большое Соленое озеро (Юта, США). Площадь его 2470 км², глубина до 15 м. В рассолах озера заключено 3,2 млрд. т $NaCl$, 650 млн. т $MgCl_2$, 500 млн. т Na_2SO_4 , 180 млн. т KCl и 4 млн. т $LiCl$ (на сумму 75 млрд. доп.). Для большей части акватории озера состав рапы относится к смешанному сульфатно-хлоридному типу, концентрация Li изменяется от 20 до 80 мг/л.

Озерные воды $Cl = Na$ класса подкласса *a* генетически связаны с разгрузкой глубоких подземных вод. Обычно они приурочены к районам развития грязевого вулканизма. Для них характерны сравнительно невысокая минерализация 26–180 г/л; повышенная температура 25–38 °С; слабощелочная реакция pH 7,5–7,9; высокое содержание иода 23–136 мг/л, в среднем 63 мг/л и бора 50–

250 мг/л; в отдельных случаях отмечается повышенное содержание лития.

Озерные воды Cl-Na класса подкласса б генетически связаны с растворением галитов. Минерализация вод изменяется от 40 до 355 г/л, в среднем 250 г/л. Рассолы обеднены редкими элементами. Содержание лития от следов до 2 мг/л, рубидия обычно менее 0,5 мг/л, йода редко достигает 1-2 мг/л. Это можно объяснить ничтожным содержанием редких элементов в галитах, являющихся источником минерализации вод этих озер.

Озерные рассолы Cl-Na-Mg класса могут возникать в результате испарительного концентрирования озерных вод Cl-Mg-Na состава, а также в результате разгрузки подземных рассолов аналогичного состава по разломам. Таков генезис рассолов Мертвого моря, относящихся к данному классу. Море представляет собой уникальное водное месторождение солей калия, рубидия, лития, магния, брома. Образовалось оно в результате разгрузки подземных хлоридных рассолов в тектоническую рифтовую впадину. Объем рассолов 136 км³, ресурсы солей - 43 млрд. т, в том числе MgCl₂ 22, NaCl 12, CaCl₂ 6, KCl 2, Mg Br₂ 1 млрд. т, Rb 6 млн. т, Li 2 млн. т.

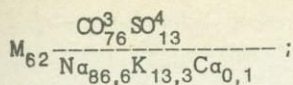
Наблюдается вертикальная зональность рассолов Мертвого моря, вызванная гравитационным фактором. В поверхностной зоне, по данным Я.К. Бентора [Bentor Y.K., 1961], минерализация составляет 273 г/л, средняя (по глубине) 315 г/л, придонная - 322 г/л. Рассолы имеют наиболее высокую концентрацию рубидия 60 мг/л и наименьшее значение K/Rb 105-120 из всех соляных озер чистого хлоридного и смешанного хлоридного состава.

Озерных вод чистого карбонатного типа (C_{CO₃} > 95 % экв.) в природе не встречено. Озера с водами чистого гидрокарбонатного и сульфатного типов редки, концентрации лития и рубидия в них низкие.

К группе озер с водами смешанного химического состава относится большинство озер морского и континентального происхождения. Некоторые озера этой группы накапливают большие запасы щелочных элементов, а в отдельных случаях - железа, алюминия и других металлов. К данной группе относятся озера с пресными водами минерализацией менее 1 г/л и озера с минерализацией вод, превышающей 400 г/л.

Карбонатные озерные воды смешанных HCO₃ - CO₃, SO₄-CO₃ и Cl - CO₃ типов обычно приурочены к рифтовым зонам. Они также образуются в зонах интенсивного выветривания кристаллических пород. Например, оз. Магади в кальдере вулкана Нгоронгоро (Танганьика): pH 9,4;
$$M_{6,4} \frac{CO_{34}^3 HCO_{32}^3 Cl_{22}}{Na_{8,9} K_{9,2} Ca_{1,8}}$$
 лития не обн.;

калия 330 г/л, рубидия 1,5 г/л, бора 208 г/л, брома 27 г/л, Na/K=5,6; озеро во впадине склона г. Опдонья (Кения): pH 11,05;



лития 0,43 г/л,

калия

5600 г/л, рубидия 13 г/л, бора 0,8 г/л, иода 0,85 г/л; $Na/K = 3,8$.

Озера $Cl - CO_3 - Na$ класса распространены более широко. Они также являются ³ высокощелочными. Содержание CO_3^{2-} достигает 87 г/л (от 37 до 74 % экв.), pH 9,6–10,2; среднее ³ 9,8, минерализация вод 41–273 г/л, средняя 123 г/л. Для них характерно низкое содержание лития в водном растворе. В пределах рифтовых зон образование озерных вод данного состава связано с содовым вулканизмом. Специфическими чертами вод являются: высокая щелочность, абсолютное преобладание в растворе натрия, высокие концентрации бора, в отдельных случаях – мышьяка, фосфора, фтора, вольфрама, урана.

Хлоридные озера смешанного состава относятся к числу распространенных. Среди них представлены карбонатно- и гидрокарбонатно-хлоридные и особенно сульфатно-хлоридные типы обычно высокоминерализованных озерных вод. К карбонатно-хлоридным относятся два класса: $CO_3 - Cl - K - Na$ и $CO_3 - Cl - Na$. Эти озерные воды отличаются высокой минерализацией, ³ высокой щелочностью, pH 9,7–10,2, абсолютным преобладанием щелочных и ничтожным содержанием щелочноземельных элементов. Минерализация вод $CO_3 - Cl - Na$ озер колеблется от 62 до 520 г/л, средняя 405 г/л, содержание натрия достигает 170 г/л, калия – 45 г/л (среднее соответственно 107 и 27 г/л). Это очень высокие концентрации, превышающие содержание в морской воде натрия в 16, а калия в 120 раз. В то же время содержания Mg и Ca менее 0,05 г/л. К числу озер данного состава относится оз. Сёрлз (Калифорния, США). В геохимическом отношении они представляют большой интерес, поскольку в некоторых из них накапливаются бор, вольфрам, фосфор, мышьяк, калий, литий, фтор, а также бром и иод.

Рассолы оз. Сёрлз содержат (в мг/кг): лития 81; натрия 110 000; калия 23 000; кальция 16; мышьяка 198; бора 3390; вольфрама 5,4; фтора 15; хлора 121 000; брома 860; иода 29; SO_4^{2-} 46 000; S^{2-} 386; CO_3^{2-} 27 000; PO_4^{3-} 922. В аналогичных по составу рассолах оз. Катве (Уганда) ⁴ не обнаружено ни лития, ни цезия, но отмечается высокое содержание рубидия 25 мг/л.

Озерные воды $CO_3 - Cl - Na$ класса характеризуются минерализацией от 6 до 327 г/л (в среднем 110 г/л), высоким pH 9,2–10,1 (в среднем 9,5), высоким содержанием бора 80–350 мг/л, фтора до 50 мг/л, иногда рубидия и брома. В этих водах практически отсутствуют кальций и магний, а содержание натрия достигает 130 г/л. Концентрация лития незначительна 0,5–3,5 мг/л. К числу озер данного состава относится Большое Борное озеро (Калифорния, США).

Среди озер $SO_4 - Cl$ типа наиболее распространены озера

$\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$ и особенно $\text{SO}_4\text{-Cl-Mg-Na}$ классов. Минерализация вод достигает 450-460 г/л, средняя соответственно 95 и 190 г/л. В отношении редких щелочных элементов $\text{SO}_4\text{-Cl}$, Ca=Na озерные воды почти не охарактеризованы. Там, где определялись эти элементы, концентрации оказались низкими: лития 0,1-2,4 мг/л, рубидия 0,02-0,14 мг/л, цезия не обнаружено; содержание калия 80-2400 мг/л.

Озера $\text{SO}_4\text{-Cl-Mg-Na}$ класса широко распространены в природе. К этому классу относится морская вода. В большинстве случаев воды этих озер генетически связаны с морем. К ним относятся лагуна Баккана де Виррила (Перу), Большое Соленое озеро (США) и др. Однако ряд озер расположен вдали от современных морских побережий и может иметь континентальное происхождение. Минерализация вод изменяется от 3 до 458 г/л, средняя 188 г/л (198 анализов); температура вод достигает 30-35 °С, но обычно она меньше 15 °С; рН колеблется от 6,6 до 8,6, среднее 7,5 (из 87 определений).

Содержание натрия изменяется от 1,2 до 130 г/л, среднее составляет 24,3 г/л; калия от 0,03 до 7,74 г/л, среднее 2,03 г/л; магния от 0,17 г/л до 32,5 г/л, среднее 10,6 г/л; лития от 0,08 до 27 мг/л, среднее 3,42 мг/л (из 52 определений). В расчет среднего не включена величина 80 мг/л, относящаяся к водам Большого Соленого озера. Концентрация рубидия колеблется в сравнительно небольших пределах от 0,05 до 1,3 мг/л, среднее 0,4 мг/л.

В 25 озерах данного состава определялся цезий, который был обнаружен только в рассолах одного озера. Содержание в этом озере цезия около 0,4 мг/л. Обеднение озерных вод цезием можно объяснить исключительно высокой его способностью к сорбции на частицах ила, всегда присутствующего в озерных бассейнах. Лишь в озерах, связанных с разгрузкой глубоких подземных вод, иногда регистрируются повышенные содержания цезия.

Пределно концентрированные озерные рассолы $\text{SO}_4\text{-Cl-Na-Mg}$ класса образуются в результате испарительного концентрирования озерных вод $\text{SO}_4\text{-Cl-Mg-Na}$ состава. Минерализация изменяется от 280 до 582 г/л, в среднем 370 г/л (из 29 определений). Концентрация лития от 2,7 до 32,5 мг/л, средняя 17 мг/л (из 10); рубидия от 0,3 до 3,7 мг/л, средняя 1,5 мг/л; калия от 2800 до 14 400 мг/л, средняя 5300. Концентрация магния достигает 80 г/л.

Эксперименты по сгущению озерных рассолов [Жеребцова И.К., 1969] показали, что концентрация лития увеличивается на всем протяжении процесса сгущения от 2,1 до 18,5 мг/л; рубидий концентрировался от 0,5 до 3,5 мг/л и затем исчезал из раствора при начале садки бишофита. М.С. Гапичын предполагает, что основная часть рубидия при концентрировании этих вод уходит из раствора при осаждении карналлита [Славянова Л.В., Гапичын М.С., 1970].

Наибольшее значение по масштабам запасов металлоносных вод, величинам концентраций редких щелочных элементов и доступности для эксплуатации имеют подземные рассолы артезианских бассейнов. На территории СССР они занимают огромные пространства, почти всю область развития осадочных пород. В целом в осадочной оболочке на глубинах от сотен метров до 6–7 км и глубже господствуют рассолы чистого хлоридного типа. Именно хлоридные воды являются основным аккумулятором и мигрантом редких элементов.

Из многочисленных геохимических классов хлоридных вод артезианских бассейнов только следующие пять обогащаются редкими элементами и представляют собой потенциальную "жидкую руду": Cl–Ca–Na, Cl–Na–Ca, Cl–Mg–Ca, Cl–Na–Mg, Cl–Ca–Mg [Балашов Л.С., 1968].

Отдельные геохимические классы редкометалльных вод, например хлоридно-натриево-кальциевые и хлоридно-магниево-кальциевые крепкие рассолы содержат до 300–500 г лития на 1 м³ рассола, что превышает его концентрацию в рассолах эксплуатируемых месторождений Сильвер-Пик и Большого Соленого озера и в тысячи раз выше его концентрации в морской воде. Указанные классы рассолов содержат до 60 г/м³ рубидия и до 5–20 г/м³ цезия. В огромных количествах до 5–8 кг/м³ в этих рассолах присутствуют стронций и бром. Калия и магния в них находится до 20–40 кг/м³. Словом, мы имеем здесь высокое обогащение природных водных растворов многими полезными компонентами. Среднее значение концентраций редких элементов в этих рассолах также очень высокое (табл. 34).

Для выяснения характера распределения редких щелочных металлов в природных водах важно проанализировать распределение в них распространенных металлов: натрия, калия и магния.

Распределение натрия. Концентрация натрия в хлоридных водах чистого химического профиля изменяется в широких пределах. Особенно высокие концентрации приходятся на подклассы б четырех классов Cl–Na подтипа. Максимальные концентрации натрия до 160 г/л характерны для пересыщенных хлоридно-натриевых рассолов 1У Cl–Na класса подкласса б. Почти такими же высокими концентрациями характеризуются и пересыщенные рассолы Cl–Ca–Na класса подкласса б с минерализацией более 300 г/л, в которых концентрация натрия достигает 90–115 г/л, и рассолы Cl–Mg–Na класса подкласса б.

Анализ распределения натрия в хлоридных водах показывает, что: 1) концентрация натрия и в абсолютном, и в относительном выражении последовательно уменьшается от 1 класса подкласса б к У и далее к УП классам; 2) воды подклассов а по сравнению с водами подклассов б богаче натрием в процент-эквивалентном выражении, а воды подклассов б в абсолютном выражении,

Изменение средних значений рН и концентраций
редких щелочных элементов по интервалам минерализации
в отдельных классах хлоридных вод

Класс воды	Интервал минерализации М, г/л	рН	Содержание, г/л				Содержание, мг/л		
			Ca	Mg	Na	K	Li	R	Cs
Cl = Ca = Na 1/6	0-100	7,11	3,44	0,96	20,5	0,26	5,7	0,42	0,29
	100-200	6,48	9,28	1,76	42,6	0,70	10,8	0,94	0,38
	200-300	6,02	18,28	3,03	69,9	0,94	16,6	1,15	0,57
	300-400	5,72	29,74	4,89	82,8	2,76	33,5	3,45	0,92
Cl = Na = Ca У	250-300	5,84	45,0	6,20	40,5	3,69	22,5	5,4	0,60
	300-350	5,64	47,0	7,78	41,3	4,72	67,0	9,2	1,56
	350-400	5,31	74,4	8,92	37,0	5,78	78,8	16,1	1,78
	400-500	4,13	85,0	9,38	35,0	7,75	103,3	32,5	2,83
Cl = Mg = Ca УП	300-400	4,81	83,3	16,4	18,0	7,0	86,5	15,5	0,55
	400-500	4,58	102,0	22,2	15,2	11,9	113,8	15,0	1,44
	500-600	4,18	152,3	15,1	5,5	15,3	195,0	14,4	0,11

т.е. в граммах на литр; 3) с ростом минерализации вод в обоих подклассах происходит возрастание абсолютной концентрации натрия и уменьшение его концентрации в процент-эквивалентах и проценте от минерализации; 4) с ростом минерализации вод У и УП классов, а также IX и XI классов происходит уменьшение концентрации натрия и в весовом и в процентном выражениях (табл. 35).

Распределение калия. Концентрация калия в различных классах и подклассах хлоридных вод также испытывает колебания в широком диапазоне, приближающийся к трем числовым порядкам (в среднем от 27 до 22 000 мг/л).

Выше отмечалось общее обеднение гидросферы, в том числе хлоридных вод, калием. Наблюдается парадоксальное положение: с одной стороны, наличие в осадочных толщах хорошо растворимых залежей сипльвинита KCl , карналита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и других калийных солей и, с другой — полное отсутствие в природе не только вод Cl=K класса, но и всех других классов вод Cl=K подтипа [Балашов Л.С., 1968]. Тем не менее именно в хлоридных водах чистого химического профиля концентрация калия достигает максимальных значений 30–60 г/л.

В двух классах хлоридных вод (Cl–K–Na и Cl–K–Mg) калий по эквивалентному значению выходит на второе место, но и тогда его средняя концентрация не превышает 10 % экв., а сами эти воды очень редки в природе. В водах подклассов б средняя абсолютная концентрация калия всегда выше в 4–10 раз, чем в водах подклассов а. В процентах от минерализации это различие исчезает. Калий в рассолах Cl–Ca–Mg (XI) класса достигает наиболее высоких концентраций 50–60 г/л и до 20 % экв., превышая в ряде случаев концентрацию натрия.

В водах Cl–Mg–Na (Ш/б) и Cl–Na (У/б) классов содержание калия значительно изменяется. Это объясняется наличием или отсутствием калийных солей в соленосных породах, с которыми связано формирование вод данных классов.

Абсолютная концентрация калия с ростом минерализации вод Cl–Ca–Na класса растет, но в процентах от минерализации она сохраняется примерно на одном уровне. Это значит, что темп роста концентрации калия соответствует темпу роста минерализации вод. Резкий скачок отмечается в интервале минерализации 300–400 г/л. При минерализации около 300 г/л, вероятно примерно 270 г/л, темп роста концентрации элемента опережает темп роста минерализации. В этом интервале отмечается скачкообразное возрастание концентраций также кальция, магния и редких щелочных элементов.

Концентрация калия в морской воде 400 мг/л; 1,08 % М превышает среднюю его концентрацию в подземных водах 1 класса подкласса а. В процентах от минерализации она в 2 раза выше средней концентрации элемента для подклассов а и б. Хотя морская вода обеднена калием в 28 раз по сравнению с экви-

валентной концентрацией в ней натрия^{*}, однако наиболее распространенные Cl -Ca-Na пластовые воды еще более обеднены калием. Отношение Na/K для 1 класса подкласса б возрастает до 90. Исключение составляют воды с минерализацией выше 300 г/л.

Для подземных хлоридных вод наблюдается прямая корреляция концентраций лития и особенно рубидия и цезия с концентрацией калия. В отношении натрия наблюдается обратная картина (см. табл. 34).

Распределение лития. Литий - характерный элемент хлоридных вод артезианских бассейнов. Даже средние концентрации лития в этих водах колеблются от 1,1 до 148 мг/л (см. табл. 35). По абсолютным средним значениям только в водах шести классов концентрация лития превышает 10 мг/л. Рассолы Cl -Na-Mg и Cl-Na классов, подклассов б, так же как и классов вод смешанных хлоридных типов, обеднены литием.

В водах 1 класса подкласса а средняя концентрация лития невысокая, но при минерализации более 100 г/л, которая не свойственна этому подклассу, она превышает 10 мг/л.

Воды 1 класса подкласса б наиболее широко регионально распространены. Максимальные концентрации лития в них достигают 100-140 мг/л, если в рассолах соленых артезианских бассейнов минерализация превышает 300 г/л.

В Cl-Mg-Na водах III класса подклассов а и б концентрация лития не достигает высоких значений. Лишь когда минерализация вод III класса подкласса б возрастает настолько, что эти воды становятся переходными к рассолам IX класса, концентрация лития может достигать 100 мг/л, рубидия 12 мг/л, цезия 0,67 мг/л.

Рассолы IY класса подкласса б, генетически связанные с растворением галитов, обеднены как литием, так и другими редкими элементами [Балашов Л.С., 1960]. Концентрация лития в них не превышает 3 мг/л, в среднем она составляет 1 мг/л при средней минерализации вод 250 г/л.

Классы вод хлоридно-кальциевого подтипа преимущественно развиты в типичных соленых артезианских бассейнах. Они значительно обогащены литием. В Cl-Na-Ca рассолах концентрации лития достигают 350 мг/л.

На основании экспериментальных и натуральных исследований было показано [Балашов Л.С., 1968, 1975], что при концентрировании Cl-Ca-Na рассолов 1 класса подкласса б они в результате выпадения NaCl превращаются в рассолы Cl-Na-Ca класса, которые при дальнейшем концентрировании переходят в рассолы Cl-Mg-Ca класса. При этом формируются рассолы, типичные для конкретных соленых артезианских бассейнов, с при-

* Судя по кларкам натрия и калия для изверженных пород, последние при разрушении должны были бы поставлять в морскую воду примерно одинаковые количества этих металлов.

сушей им минерализацией и высокими концентрациями лития, рубидия, стронция, брома и др. С ростом минерализации вод происходит увеличение концентраций редких элементов как внутри отдельных классов вод, так и от более низких к более высоким классам. Последовательность и закономерность описанного перехода выявляется и на основании статистического обобщения фактических данных по конкретным бассейнам (см. табл. 35).

Уже в водах 1 класса подкласса б в интервале минерализации > 300 г/л средняя концентрация лития резко возрастает от 16 мг/л в предшествующем интервале минерализации до 34 мг/л. Содержание лития продолжает расти и от У класса к УП, а также внутри каждого из этих классов с увеличением минерализации вод. Средние значения концентраций элементов, отложенные на ординатах, соответствующих средним минерализациям вод каждого класса, ложатся на прямые линии, что свидетельствует о том, что процесс происходит в результате концентрирования вод за счет отнятия молекул H_2O и сопровождается выпадением солей.

Распределение лития в водах Cl -Ca-Na, Cl -Na-Ca, Cl -Mg-Ca классов в интервалах минерализации от 20 до 627 г/л показано на рис. 7а. Отчетливо проявляется: 1) переход 1 класса подкласса б в У, а У в УП; 2) промежуточное положение вод У класса-точки 1б и УП классов проникают в область развития вод У класса; 3) в области минерализации 365-404 г/л происходит скрещивание полей всех трех классов. Последнее характерно для распределения элементов в водах взаимопереходных классов - точки концентраций любого элемента в них образуют зоны смешанных полей по той причине, что катионы (для данного ряда - кальций), определяющие классы, имеют широкий диапазон изменения в пределах каждого из них; 4) в интервале минерализации 270-320 г/л сказывается действие "эффекта химической памяти" в рассолах [Балашов Л.С., 1977]. Рост концентрации лития на этом участке уже в водах 1 класса подкласса б начинает резко обгонять рост общей минерализации вод. Угол наклона линии средних концентраций элемента резко возрастает; такой же характер изменения при концентрировании вод имеют кальций, стронций, бром и некоторые другие элементы; 5) в пределах поля 1 класса подкласса б выделяются поля аномальных концентраций, имеющих региональную приуроченность.

Воды хлоридно-магниевые подтипа примерно также обогащены литием, как и хлоридно-кальциевые. В рассолах 1X класса Cl -Na-Mg в отношении лития охарактеризован интервал минерализации от 306 до 401 г/л.

В очень редко встречаемых рассолах X класса Cl -K-Mg содержание лития по одному определению составляет 172 мг/л. В рассолах XI класса Cl -Ca-Mg максимальная его концентрация достигает почти 700 мг/л при среднем содержании (без учета экстремального) 85 мг/л (0,023 % М). Рассолы XII класса Cl =

Минерализация, температура, pH и содержание щелочных элементов в

В числителе приведены значения содержаний от до,

	Класс	Подкласс	М, г/л	t°C	pH
I	Cl-Ca-Na	a ¹	$\frac{3,9-94}{32,6(312)}$	$\frac{15-170}{54(104)}$	$\frac{6-9,3}{7,13(127)}$
	Cl-Ca-Na	b ¹	$\frac{4,4-417}{185(1440)}$	$\frac{2-115}{45(258)}$	$\frac{3,9-8,8}{6,21(691)}$
III	Cl-Mg-Na	a ²	$\frac{5,3-93}{29,7(95)}$	$\frac{15-148}{37(34)}$	$\frac{6,6-8,0}{7,46(34)}$
	Cl-Mg-Na	b ²	$\frac{8,4-420}{192(138)}$	$\frac{0,2-62}{16(10)}$	$\frac{4,5-7,4}{6,67(40)}$
IV	Cl-Na	a ²	$\frac{3,7-97}{32,7(127)}$	$\frac{15-183}{66(39)}$	$\frac{6,9-8,4}{7,40(47)}$
	Cl-Na	b ²	$\frac{11,5-331}{253(190)}$	$\frac{0,5-38}{14(40)}$	$\frac{5,5-8,3}{6,64(52)}$
V	Cl-Na-Ca ²	-	$\frac{16-476}{353(284)}$	$\frac{15-133}{50(38)}$	$\frac{2,6-6,8}{5,30(107)}$
VII	Cl-Mg-Ca ³	-	$\frac{112-643}{444(122)}$	$\frac{15-102}{46(30)}$	$\frac{2,5-6,2}{4,61(32)}$
IX	Cl-Na-Mg ³	-	$\frac{57-500}{346(54)}$	$\frac{6-42}{17(8)}$	$\frac{4,0-6,2}{5,35(13)}$
XI	Cl-Ca-Mg ³	-	$\frac{159-605}{380(33)}$	$\frac{20-96}{42(7)}$	$\frac{3,8-6,0}{4,79(6)}$
XII	Cl-Mg ³	-	$\frac{121-451}{406(7)}$	$\frac{18-23}{21(3)}$	$\frac{3,8-5,2}{4,42(6)}$
-	HCO ₃ -Cl-Na ²	-	$\frac{0,7-72}{16,2(193)}$	$\frac{10-143}{52(76)}$	$\frac{6,8-8,5}{7,65(52)}$
-	SO ₄ -Cl-Ca-Na ²	-	$\frac{0,7-94}{26(238)}$	$\frac{2-65}{24(81)}$	$\frac{5,5-8,3}{7,35(72)}$

¹ Широко распространенные, ² распространенные, ³ мало распространенные.

Хлоридные воды II (Cl-K-Na), VI (Cl-K-Ca), VIII (Cl-Ca) и X (Cl-K-Mg) классов,

различных геохимических классах хлоридных вод артезианских бассейнов
в знаменателе – средние содержания и в скобках число определений

Na, г/л	K, г/л	Li, мг/л	Rb, мг/л	Cs, мг/л
$\frac{1,2-32,2}{13,7(196)}$	$\frac{0,01-0,96}{0,19(96)}$	$\frac{0,01-22,5}{5,3(150)}$	$\frac{0,1-11}{0,78(55)}$	$\frac{0,01-12}{0,54(195)}$
$\frac{1,8-116}{51,8(799)}$	$\frac{0,10-7,3}{0,99(171)}$	$\frac{0,1-140}{12,4(463)}$	$\frac{0,1-21}{1,46(255)}$	$\frac{0,01-5}{0,39(91)}$
$\frac{2,2-27,8}{8,33(60)}$	$\frac{0,02-0,76}{0,16(25)}$	$\frac{0,2-4,4}{1,5(12)}$	$\frac{0,04-3,5}{0,19(11)}$	$\frac{0,01-0,35}{0,19(5)}$
$\frac{2,4-115}{58,6(72)}$	$\frac{0,06-11,2}{2,27(34)}$	$\frac{0,03-5,9}{1,2(28)}$	$\frac{0,01-4,3}{0,64(12)}$	$\frac{0,01-0,34}{0,18(8)}$
$\frac{1,6-33,3}{13,7(96)}$	$\frac{0,02-0,66}{0,11(34)}$	$\frac{0,2-9,5}{2,1(25)}$	$\frac{0,03-4,4}{0,79(37)}$	$\frac{0,01-0,69}{0,32(17)}$
$\frac{15-135}{97,9(119)}$	$\frac{0,02-3,82}{0,35(79)}$	$\frac{0,2-2,7}{1,1(39)}$	$\frac{0,06-0,82}{0,35(16)}$	$\frac{0,01-0,32}{0,18(8)}$
$\frac{4-48}{37,5(128)}$	$\frac{0,50-37,85}{5,52(152)}$	$\frac{15-350}{83(96)}$	$\frac{2,2-65,7}{15,8(65)}$	$\frac{0,1-4,3}{1,79(31)}$
$\frac{3-30}{13,7(70)}$	$\frac{1,2-35,92}{11,1(91)}$	$\frac{15-480}{122(38)}$	$\frac{4,5-62}{15,0(26)}$	$\frac{0,1-3,2}{0,78(10)}$
$\frac{12,2-51}{30,8(21)}$	$\frac{0,74-39,75}{15,9(16)}$	$\frac{16-390}{87(14)}$	$\frac{5-90}{16,4(16)}$	$\frac{0,3-3}{1,65(2)}$
$\frac{6-34,9}{15,8(22)}$	$\frac{1,08-50,0}{22,3(16)}$	$\frac{34-170}{85(7)}$	$\frac{12-21}{16,7(2)}$	—
$\frac{0,7-7,5}{2,8(6)}$	$\frac{1,0-9,9}{3,9(4)}$	$\frac{30-390}{148(5)}$	$\frac{8-12,4}{10,2(2)}$	—
$\frac{0,3-22,5}{6,25(98)}$	$\frac{0,05-0,36}{0,06(45)}$	$\frac{0,2-9}{2,2(38)}$	$\frac{0,01-1,9}{0,23(45)}$	$\frac{0,01-0,8}{0,14(27)}$
$\frac{0,1-24,2}{2,1(372)}$	$\frac{0,02-1,70}{0,11(111)}$	$\frac{0,2-6,5}{1,2(94)}$	$\frac{0,01-1,3}{0,14(20)}$	$\frac{0,01-0,55}{0,23(15)}$

очень редкие в природе, здесь не рассматриваются.

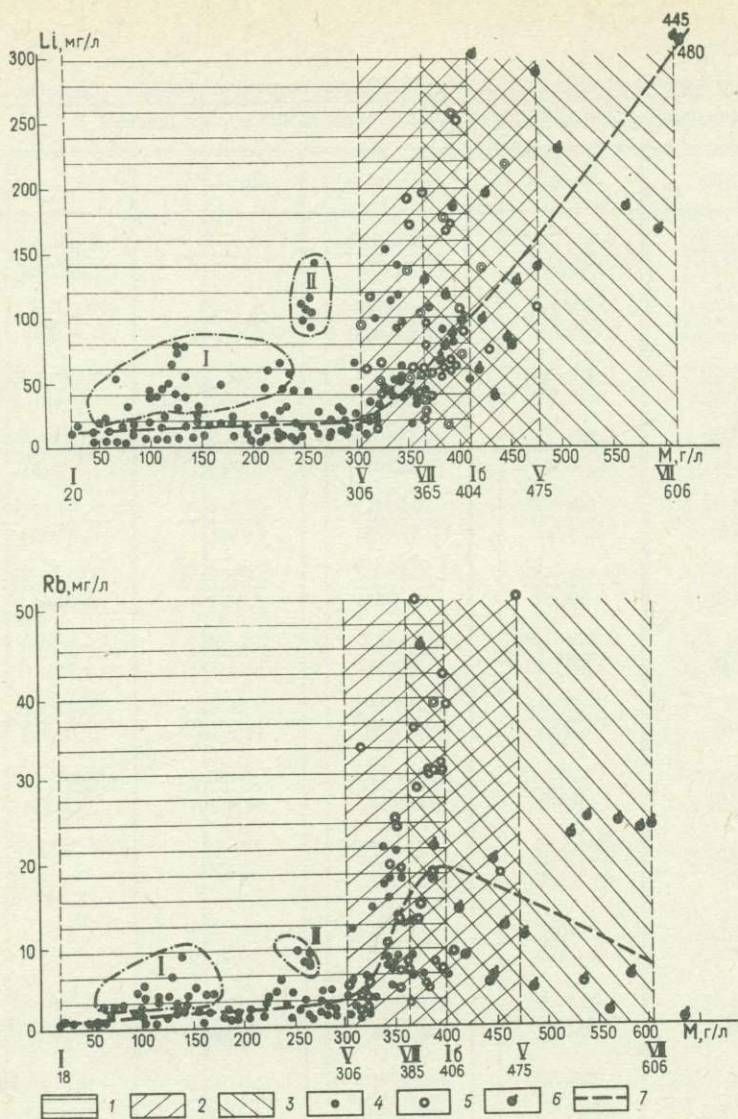


Рис. 7. Распределение лития (а) и рубидия (б) в подземных хлоридных водах артезианских бассейнов в зависимости от минерализации вод.

Области развития вод: 1 - Cl - Ca - Na, 2 - Cl - Na - Ca, 3 - Cl - Mg - Ca; точки концентрации лития в водах: 4 - Cl - Ca - Na, 5 - Cl - Na - Ca, 6 - Cl - Mg - Ca; 7 - линия средних концентраций Li или Rb; I и II - артезианские бассейны с рассолами Cl - Ca - Na класса в зонах интенсивной неотектоники и сейсмической активности

Mg по литию охарактеризованы в интервале минерализации от 321 до 448 г/л; средняя концентрация лития для данного класса наиболее высокая для хлоридных вод.

В хлоридных водах смешанного химического профиля распределение лития проведено для двух наиболее распространенных классов $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$. Обычно воды этих классов распространены в периферийных частях артезианских бассейнов или в более верхних их горизонтах. И если воды $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ класса, реже $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Na}$ или $\text{HCO}_3\text{-Cl-Mg-Na}$, формируются в относительно молодых бассейнах с активным тектоническим режимом, повышенной термальностью вод и угнетенным развитием соленосных формаций, то воды $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$ класса, реже $\text{SO}_4\text{-Cl-Mg-Na}$ и $\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$, формируются в более древних, преимущественно платформенных артезианских бассейнах с менее интенсивной тектонической жизнью и с широким развитием соленосных формаций. По концентрации иода и бора эти воды значительно различаются, а лития различаются мало и бесперспективны. Некоторые углекислые воды $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ состава в горно-складчатых областях обогащены литием и цезием.

По отношению Na/Li четко различаются классы и подклассы вод, и в ряде случаев оно иллюстрирует расхождение в гидрогеохимическом поведении щелочных металлов. Уместно указать на ошибочность утверждений некоторых исследователей [Попов, 1977 г.] о наличии прямой корреляции и высоком значении ее коэффициента между натрием и литием в подземных водах. Наоборот при переходе от 1 класса к У и далее к УП концентрация лития все время возрастает, а концентрация натрия уменьшается. Такое расхождение происходит и внутри каждого из классов вод с ростом их минерализации, что приводит к резкому уменьшению отношения Na/Li от 16 к УП классу - в 46 раз (при переходе от 16 к У классу Na/Li уменьшается в 12 раз, а при переходе от У к УП еще в 4 раза). Такое же положение наблюдается и при переходе от вод III класса подкласса б к IX и далее к XII классу вод (табл. 36).

В целом воды подклассов а имеют более низкие значения Na/Li , то же самое можно сказать и о водах $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ класса по сравнению с $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$. Наиболее низкие значения отмечаются у существенно кальциевых УП и УШ и существенно магниевых XI и XII классов хлоридных вод. Указанное отношение может служить геохимическим критерием обогащенности вод литием.

Распределение рубидия. Для хлоридных вод артезианских бассейнов концентрации лития в целом более высокие, чем рубидия, а рубидия более высокие, чем цезия. По данным табл. 37 отчетливо можно выделить геохимические классы вод, обогащенных рубидием, и классы вод, обедненных этим элементом. В рассолах 1 класса подкласса б различных регионов концентрации рубидия достаточно близки.

Отношения щелочных металлов для различных классов
и подклассов подземных хлоридных вод

Класс	Подкласс	Na/K	Na/Li	K/Rb	Rb/Cs
1 C ₁ -Ca-Na	<i>a</i>	77	2390	390	6,2
Cl-Ca-Na	<i>б</i>	90	3750	510	7,7
III Cl-Mg-Na	<i>a</i>	69	6600	640	-
Cl-Mg-Na	<i>б</i>	120	10500	710	-
1У Cl-Na	<i>a</i>	89	6680	470	7,5
Cl-Na	<i>б</i>	233	92900	490	3,3
У Cl-Na-Ca	-	16	520	620	14,6
УП Cl-Mg-Ca	-	2,4	160	630	36
1Х Cl-Na-Mg	-	7	520	680	5
XI Cl-Ca-Mg	-	0,6	130	600	-
XП Cl-Mg	-	0,5	90	530	-
HCO ₃ -Cl-Na	-	142	3200	530	2,1
SO ₄ ³⁻ -Cl-Ca- - Na ⁴	-	101	7800	510	2,3

Отмечается общий рост концентрации элемента с ростом минерализации, четко проявляется скачок концентрации в 1*б* классе в интервале минерализации > 300 г/л (см. табл. 37).

В водах III класса подклассов *a* и *б* (Cl-Mg-Na) рубидий часто не обнаруживается при чувствительности анализа 0,01 мг/л. В водах III класса подкласса *б* высокие концентрации появляются в рассолах, развитых в районах месторождений калийно-магниевых солей.

Если в типичных Cl-Na рассолах 1У класса подкласса *б* концентрация элемента обычно не превышает 0,5 мг/л и лишь в редких случаях достигает 1,8 мг/л, то в водах 1У *a* класса на отдельных площадях она составляет 2,7-3,3 мг/л и даже 4,4-4,9 мг/л, хотя средняя концентрация для вод 1У *a* класса составляет 0,79 мг/л. Более высокие концентрации приходится на минерализацию, превышающую 50 г/л.

В классах рассолов хлоридно-кальциевого подтипа рубидий, начав интенсивный рост на переходном участке 1*б* класса при минерализации около 300 г/л, продолжает накапливаться и достигает высоких значений.

В отличие от лития концентрация рубидия изменяется довольно существенно в сопредельных бассейнах. Учитывая тесную корреляцию рубидия с калием, можно предположить, что чем выше концентрация рубидия в водах бассейна, тем перспективнее бассейн на калийные соли. Следует отметить, что среднее содержание рубидия в тех

Распределение рубидия и цезия в пластовых
хлоридных кальциево-натриевых водах
по интервалам минерализации

M, г/л	Класс 1 подкласс а				M, г/л	Класс 1 подкласс б			
	мг/л		% M			мг/л		% M	
	Rb	Cs	Rb	Cs		Rb	Cs	Rb	Cs
0-50	0,68	0,24	0,0018	0,00066	0-100	0,42	0,29	0,00065	0,00049
50-100	0,75	0,42	0,0009	0,00056	100-200	0,94	0,38	0,00088	0,00033
100-200	1,36	0,62	0,0009	0,00060	200-300	1,15	0,57	0,00058	0,00028
> 200	2,8	2,1	0,0015	0,00095	> 300	7,26	0,92	0,0022	0,00028

рассолах У класса, в которых установлен цезий, по всем бассейнам существенно выше и составляет по 13 определениям 30,6 мг/л (0,0081 % М).

Об уменьшении концентрации рубидия в рассолах УП класса свидетельствует уменьшение и средней его концентрации в процентах от минерализации при увеличении общей минерализации вод. В У классе она составляет 0,0042, а в УП — 0,0029.

Общий характер распределения рубидия в Cl—Ca—Na, Cl—Na—Ca и Cl—Mg—Ca рассолах показан на рис. 7, б. Необходимо отметить резкое увеличение концентрации рубидия в интервале минерализации вод, близком 300 г/л, взаимное проникновение классов, промежуточное положение вод У класса. В поле вод 1 класса подкласса б выделяются области аномально высоких концентраций рубидия в рассолах двух предгорных бассейнов. В рассолах УП класса на участке высоких минерализаций отмечается уменьшение концентрации рубидия, вызванное его уходом из раствора с карнапитом.

Рассолы хлоридно-магниевого подтипа еще больше обогащены рубидием. Это объясняется геохимическим родством рубидия с магнием и калием и условиями формирования этих рассолов (см. табл. 35). В очень редких рассолах Х класса Cl—K—Mg единичное определение рубидия показало 10,5 мг/л (0,0030 % М).

В Cl—Ca—Mg рассолах концентрация рубидия достигает максимальных значений 875 мг/л (0,16 % М), известных для природных вод вообще. Такая концентрация указывается для рассолов бассейна Парадокс, Юта, США [Mayhew E.J., Neulyn E.V., 1965], но это значение сомнительно. В рассолах Cl—Mg класса происходит снижение концентрации рубидия, очевидно, по той же причине, что и в рассолах Cl—Mg—Ca класса.

Наиболее распространенные классы пластовых хлоридных вод смешанного химического профиля HCC—Cl—Na и SO₄—Cl—Ca—Na, как и другие классы вод группы 3Б, обеднены рубидием (см. табл. 35). Тесную корреляцию обнаруживает рубидий с калием. Это давно установленный факт, объясняемый взаимным замещением элементов в кристаллических решетках минералов как изверженных, так и осадочных пород. Близкое родство этих элементов и сходные пути их миграции обуславливают незначительный диапазон величин отношения K/Rb для различных классов и подклассов хлоридных вод (см. табл. 36). Средние значения K/Rb в хлоридных водах изменяются максимально в 7 раз, тогда как отношение Na/Li изменяется более чем в 50 000 раз. Интересно отметить, что K/Rb в хлоридных водах близки к таковым в главных типах горных пород, для которых тоже характерен сравнительно небольшой диапазон его колебания.

В одних и тех же минералах с ростом концентрации рубидия K/Rb уменьшается. Подобная зависимость прослеживается и для подземных хлоридных вод. Например, в пластовых Cl—Ca—Na термальных водах 1а класса, обогащенных рубидием, K/Rb сни-

жается до 220-190, несмотря на то, что эти воды обогащены и калием. Видимо, происходит опережающее обогащение вод рубидием за счет более интенсивного его выхода в раствор из твердой фазы при высоких температурах вод. Наблюдается и обратная зависимость в хлоридных водах, контактирующих с калийными месторождениями. Повышение величины K/Rb до 1500-3700 отмечается и в других классах вод в районах развития калийных месторождений. Таким образом, этот коэффициент может быть геохимическим критерием при поиске месторождений калийных солей.

Происходит также изменение K/Rb и с изменением минерализации вод, например для 1 класса подкласса б в интервале минерализации 0-100 г/л оно составляет 621, 100-200 г/л - 678, 200-300 г/л - 537, более 300 г/л - 487.

Распределение цезия. В природных водах цезий встречается спорадически, обычно в незначительных концентрациях; он сильно рассеян, например, в морской воде; Na/Cl составляет $2 \cdot 10^7$, т.е. цезия в этой воде по отношению к натрию в 2000 раз меньше, чем должно было быть по соотношению кларков.

Понятно, что путь обогащения подземных хлоридных вод цезием не может идти через стадию галогенеза, т.е. через стадию прямого концентрирования морской воды, поскольку само концентрирование имеет предел. Морскую воду мы можем сгустить максимум в 150-200 раз, далее остаток воды идет на образование гидратных молекул двойных хлоридных и сульфатных солей [Балашов Л.С., 1975].

Подобно иоду и ряду других рассеянных элементов, цезий концентрируется из морской воды многими растительными и животными организмами моря. Это первое направление в геохимии цезия мало изучено, но оно, вероятно, имеет значение для обогащения артезианских вод цезием. Второе направление обогащения вод цезием - его резерв в глинах, гидрослюдах и глауконитах, третьи - цезийсодержащие гидротермальные минералы - калиевые полевые шпаты, слюды, вулканические стекла [Челишев Н.Ф., 1973]. Выделение цезия в воды из минералов может происходить в связи с разрушением их кристаллической решетки (например, в процессах гидролизного разложения минералов горячими водами) и без разрушения решетки в результате выделения элемента из междолинных швов, с поверхности коллоидных сред (адсорбированный цезий) и краевых гидротермально измененных зон минералов под действием различных факторов: ультразвуковых колебаний, возникающих при землетрясениях.

До недавнего времени имелись лишь единичные данные о содержании цезия в хлоридных водах. Сейчас мы располагаем достаточно обширным материалом. Для хлоридных вод артезианских бассейнов имеется более 400 количественных определений элемента, которые систематизированы и рассмотрены по отдельным классам и подклассам пластовых вод (см. табл. 35).

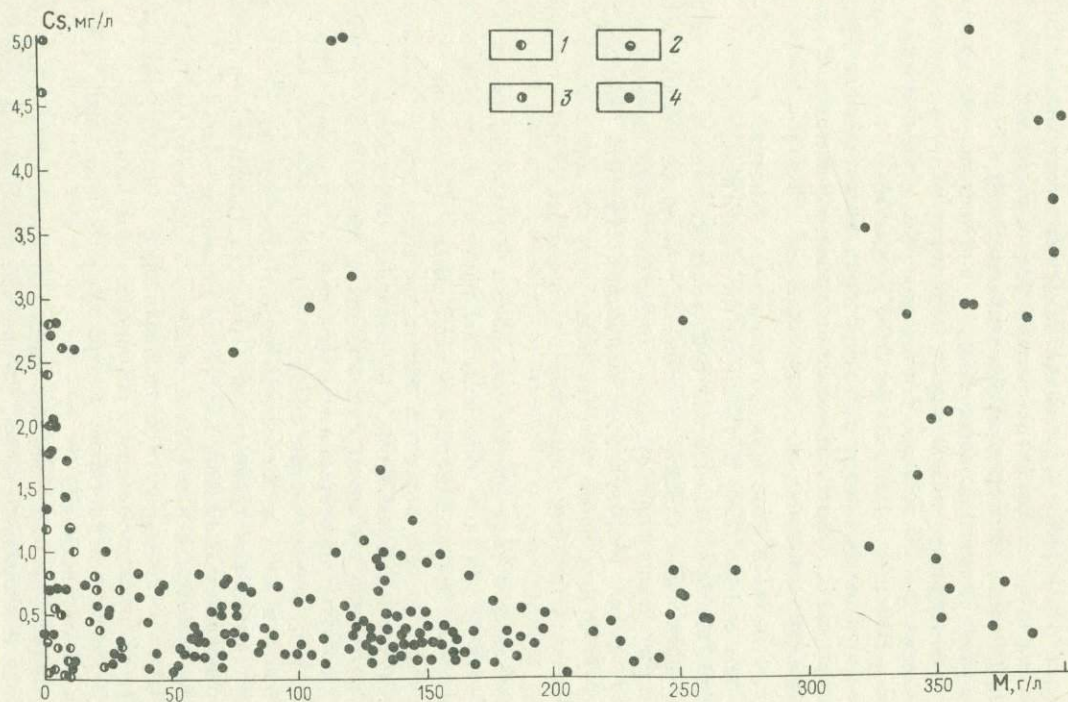


Рис. 8. Распределение цезия в различных типах подземных вод:

1 – гидрокарбонатные группа Б; 2 – сульфатные группа Б; 3 – хлоридные группа Б; 4 – хлоридные группа А

Несмотря на то что цезий в водах часто находится в концент -
рациях ниже предела чувствительности метода 0,05 мг/л, имею -
щийся материал все же позволяет заключить, что основные запасы
цезия в подземной гидросфере заключены именно в пластовых
хлоридных водах чистого химического профиля.

На рис. 8 показано общее распределение цезия в различных
геохимических типах подземных вод в интервалах минерализации от
1 до 450 г/л. Отчетливо видно, что воды смешанных типов зани -
мают интервал минерализации до 50 г/л. В этом интервале хлорид -
ные воды чистого химического профиля имеют примерно такие же
концентрации элемента, как и воды других типов. Все остальное
поле минерализации занято точками концентраций цезия в хлоридных
водах группы А. Основное количество данных относится к уров -
ню концентрации ниже 1 мг/л. Лишь при минерализации более
300 г/л начинается систематическое превышение этого уровня. В
процессе концентрирования вод поведение цезия аналогично поведе -
нию калия и рубидия.

В пластовых Cl-Ca-Na водах 1 класса подкласса а кон -
центрация цезия увеличивается с ростом минерализации вод (см.
табл. 37), глубины их залегания и температуры. Из имеющихся
данных на воды этого состава приходится около 200 количествен -
ных определений элемента, почти столько же, сколько и для всех
других классов подземных вод.

Интерес представляют концентрированные высокотермальные
рассолы 1 класса подкласса а, в которых отмечаются очень
высокие содержания лития до 220 мг/л, рубидия до 150 мг/л и
цезия до 20 мг/л. Примером может служить термальный метал -
лоносный рассол на площади Салтон-Си (шт. Калифорния, США)

В Cl-Ca-Na водах 1 класса подкласса б концентрация це -
зия постепенно увеличивается с ростом минерализации, тогда как
в процентах от минерализации наблюдается уменьшение его концен -
трации. Цезиеносность вод 1 класса подкласса а несколько бо -
лее высокая, чем вод 1б класса (см. табл. 37). Это подтвер -
ждается и по отдельным бассейнам. В ряде случаев и рассолы 1
класса подкласса б обогащены цезием в зонах молодых разло -
мов.

В Cl-Mg-Na водах 1 класса подкласса а цезий определял -
ся неоднократно, но количественно установлен только на трех
площадях. Глубины залегания горизонтов 2280-3790 м, концент -
рация цезия 0,06-0,82 мг/л, средняя 0,35 мг/л. В водах Ш
класса подкласса б цезий также обнаруживается редко. Это от -
носится и к хлоридно-натриевым водам 1У класса подкласса а. В
Cl-Na рассолах 1У класса подкласса б цезий количественно
устанавливается еще реже. В различных регионах из 85 определ -
ний он обнаружен лишь в 8 пробах. В Cl-Mg-Ca рассолах цезий
тоже встречается весьма спорадически, но устанавливается во всех
типичных соперодных бассейнах. В рассолах этого класса средняя

концентрация цезия наибольшая из всех других классов хлоридных, в том числе вулканических вод, и приближается к кларку для земной коры.

В рассолах УП класса (Cl-Mg-Ca) цезий обнаружен в ряде бассейнов; встречается он спорадически, средняя концентрация из 10 определений составляет 0,8 мг/л.

Распределение цезия в последовательности от 1 класса подкласса б к У и далее к УП (см. табл. 35) аналогично распределению рубидия. Наблюдается скачкообразный рост цезия в Cl-Ca-Na водах 1 класса подкласса б в интервале минерализации > 300 г/л, затем рост продолжается в рассолах У класса. В рассолах УП класса до минерализации 450 г/л происходит увеличение концентрации цезия, а при более высоких минерализациях содержания уменьшаются: цезия до 0,15 мг/л, рубидия до 0,4 мг/л, калия до 6260 мг/л. Как отмечалось, это происходит в результате садки из рассолов карналлита. Концентрация лития с ростом минерализации продолжает расти.

В Cl-Ca рассолах УШ класса цезий обнаружен только в пределах рудника Сентенимал (Мичиган, США) в количестве 10,7 мг/л. Рассолы этого класса исключительно редки.

При расчете средней концентрации цезия в Cl-Na-Mg рассолах экстремальные значения исключены. В целом средняя концентрация цезия для хлоридных вод чистого химического профиля (все классы и подклассы вод) равна 0,61 мг/л (из 387 определений).

В пластовых хлоридных водах $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ класса цезий также встречается спорадически в количествах от 0,03 до 0,70 мг/л, но в районах современной вулканической деятельности, обычно в углекислых водах, его концентрация в этом классе повышается до 2,6-3,8 мг/л при минерализации вод 5-15 г/л. Относительная концентрация цезия (в процентах от минерализации) в пластовых водах $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ класса, так же как и в пластовых $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$ водах находится на уровне цезиенности хлоридных вод чистого химического профиля. В большинстве же случаев цезий в водах $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$ класса не обнаруживается.

В весовом выражении цезиенность подземных хлоридных вод чистого химического профиля выше цезиенности смешанных геохимических типов вод (включая и данные по углекислым водам). Смешанные типы характеризуются по 112 определениям цезия. По величинам средних концентраций цезия типы вод укладываются в следующий ряд: $\text{Cl} > \text{Cl-HCO}_3 > \text{HCO}_3\text{-Cl} > \text{SO}_4\text{-Cl} > \text{Cl-SO}_4 > \text{HCO}_3\text{-SO}_4$.

Величина отношения Rb/Cs может свидетельствовать о степени обогащенности вод цезием. Зависимость имеет гиперболический вид. С ростом концентрации цезия величина отношения Rb/Cs уменьшается. Этой зависимости подчиняются воды всех типов (рис. 9). Такой же характер изменения наблюдается в природных водах и для отношений Na/Li , Li/Rb .

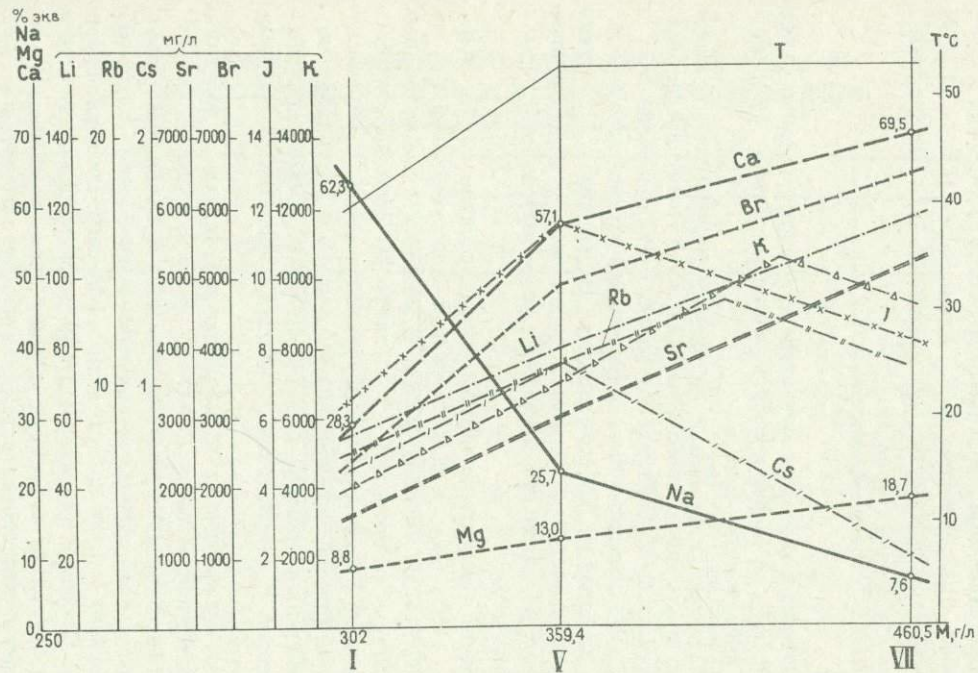


Рис. 9. Характер изменения состава подземных рассолов с ростом их минерализации в солеродном артезианском бассейне

В предыдущих разделах было показано, что существует определенная геохимическая связь между общим составом хлоридных вод артезианских бассейнов и концентрацией щелочных элементов. Поэтому концентрацию редких элементов с определенной долей вероятности можно рассчитать по общему составу воды, т.е. по их принадлежности к тому или иному геохимическому классу с учетом общей минерализации.

Концентрацию данного редкого элемента соответствующего класса воды [Балашов Л.С., Галицын М.С., Ефремочкин Н.В., 1977] следует рассчитывать по формуле, предложенной Л.С. Балашовым

$$X = \frac{A M_1}{100},$$

где X - концентрация искомого элемента в данном геохимическом классе воды, мг/л; A - расчетный коэффициент (табл. 38); M_1 - минерализация данной воды, мг/л.

Для классов Ia, Ib, V, VI, у которых минерализация изменяется в широком диапазоне, необходимо брать величину коэффициента A , соответствующую данному интервалу минерализации M .

Естественно, что рассчитанные концентрации микрокомпонентов являются лишь вероятными концентрациями. Во многих случаях они оказываются весьма близкими к величинам, определенным аналитическим путем, но могут и отличаться от истинных в 2-3 раза и даже более.

Устанавливается достаточно четкая корреляционная связь концентраций Li, Rb, Cs и K в хлоридных пластовых водах в зависимости от глубины их залегания и в меньшей степени от величины температуры. В пределах платформ артезианских бассейнов вертикальная геохимическая зональность вод в большинстве случаев имеет прямой характер и выражается в последовательном росте общей минерализации вод с глубиной и в смене их геохимических классов в направлении: $SO_4 - Cl - Ca - Na \rightarrow Cl - Ca - Na \rightarrow Cl - Na - Ca \rightarrow Cl - Mg - Ca$.

Одновременно происходит рост концентраций лития, рубидия, цезия, калия, стронция, брома.

В артезианских бассейнах краевых прогибов и межгорных впадин гидрогеохимическая зональность может быть более сложной, в отдельных случаях может происходить уменьшение минерализации вод с глубиной. Сложный характер вертикальной зональности иногда возникает в бассейнах с развитием галогенных комплексов.

Распределение и накопление редких щелочных элементов в водах связано с сорбционными и ионообменными свойствами водовмещающих пород, составом, минерализацией и температурой водных растворов, их газонасыщенностью и структурным положением, степенью тектонической и сейсмической активности региона. Слюдь, глины, глаукониты, вулканические стекла - важные потенциальные источники редких щелочных элементов подземных вод, осо-

Расчетные коэффициенты для определения концентраций
редких щелочных металлов в пластовых хлоридных водах
по общему химическому составу

Класс	Под-класс	Интервал минерализации, г/л; М _{ср.}	Li		Rb		Cs	
			мг/л	% М.А	мг/л	% М.А	мг/л	% М.А
I Cl-Ca-Na	a	0-50	3,72	0,0096	0,75	0,00210	0,21	0,00060
		50-100	5,80	0,0042	0,86	0,00095	0,37	0,00051
		100-200	7,39	0,0045	1,36	0,00090	0,44	0,00040
		> 200	8,20	0,0065	2,8	0,0015	2,1	0,00095
I Cl-Ca-Na	б	0-100	5,7	0,0096	1,04	0,0037	0,29	0,00036
		100-200	10,8	0,0083	1,80	0,0012	0,355	0,00031
		200-300	16,6	0,0072	2,00	0,00080	0,536	0,00026
		300-400	33,6	0,0131	5,60	0,00165	0,788	0,00028
III Cl-Mg-Na	a	30	1,5	0,0054	0,19	0,00032	0,19	0,00059
	б	192	1,9	0,0016	0,64	0,00032	0,19	0,00013
IV Cl-Na	a	32,7	2,6	0,0053	0,79	0,00088	0,30	0,00064
	б	253	1,48	0,00045	0,38	0,000165	0,18	0,00011

Класс	Под-класс	Интервал минерализации, г/л; $M_{\text{ср}}$	Li			Rb		Cs	
			мг/л	% M(A)	мг/л	% M(A)	мг/л	% M(A)	
V Cl - Na-Ca	-	200-300	22,5	0,0097	4,5	0,00205	0,60	0,00020	
		300-400	76,0	0,0237	16,1	0,0043	1,56	0,00048	
		400-500	104	0,0242	32,5	0,0073	2,83	0,00066	
VII Cl -Mg-Ca	-	300-400	87	0,0244	15,5	0,0034	0,55	0,00015	
		400-500	114	0,0248	15,0	0,0029	1,44	0,00031	
		500-600	195	0,0398	14,4	0,0024	0,12	0,000019	
IX Cl -Na-Mg	-	346	87	0,0253	16,4	0,00314	1,65	0,0005	
XI Cl -Ca-Mg	-	380	93	0,023	16,7	0,0035	-	-	
XII Cl -Mg	-	407	148	0,026	10,2	0,0028	-	-	
HCO ₃ -Cl -Na	-	16,2	2,2	0,011	0,21	0,00097	0,14	0,00073	
SO ₄ -Cl -Ca- Na	-	25,6	1,2	0,0087	0,14	0,00047	0,19	0,00077	

бенно углекислых и азотных терм, горячих и перегретых вод современных вулканических районов.

Способность минералов, обогащенных редкими щелочными элементами, отдавать последние в водный раствор весьма различна. Процесс ускоряется в условиях высокой хлоридности и термальности вод и наличия в них кислых газов, особенно CO_2 .

В целом накопление редких щелочных элементов в природных водных растворах до концентраций, превышающих кларковые, отмечается в подземных водах более поздних стадий генерации в процессе их концентрирования и метаморфизма [Балашов Л.С., 1968, 1975].

Важная роль в обогащении подземных вод редкими элементами, особенно литием и цезием, принадлежит структурно-тектоническому фактору. Глубинные активные разломы могут создавать гидродинамическую связь верхних структурных зон с более глубокими зонами, заключающими горячие редкометалльные рассолы [Балашов Л.С., Павленко Г.К., 1974]. Иногда по "питающим" разломам обогащаются воды отдельных структурных площадей, но наблюдаются случаи, когда обогащаются воды и целых тектонических ступеней. В этих случаях мы имеем аномальное увеличение концентраций редких элементов в водах, не свойственное данной глубинности и данной минерализации вод (рис. 10). Эти "вспышки" концентраций элементов обычно сопровождаются увеличением температуры вод и повышением дебитов скважин. Региональные разломы на протяжении десятков и сотен километров дренируют водоносные пласты и создают особый гидродинамический режим, обеспечивающий длительное фонтанирование скважин, обильную газонасыщенность, высокую термальность и металлоносность подземных вод. Сказанное позволяет по отношению к артезианским и более локальным структурам применять понятие о "глубинной раскрытости структур" и использовать скачки концентраций лития, рубидия и цезия в рассолах для диагностики глубинных разломов.

Как известно, в артезианских бассейнах увеличение общей минерализации вод происходит в большинстве случаев с увеличением глубины залегания и возраста пород. Однако при одной и той же минерализации вод данного состава мы не всегда будем иметь одинаковые или достаточно близкие концентрации редких щелочных элементов в разных бассейнах. Для одних классов вод: $\text{Cl} - \text{Na}$ (1Уб), $\text{Cl} - \text{Na} - \text{Ca}$, $\text{Cl} - \text{Mg} - \text{Ca}$ - подобие концентраций редких металлов прослеживается регионально, для других - $\text{Cl} - \text{Ca} - \text{Na}$ (1а и 1б), $\text{Cl} - \text{Mg} - \text{Na}$ (Шб), $\text{Cl} - \text{Na}$ (1Уа) - существенные поправки могут вносить местные особенности бассейнов. Причем разница в концентрациях может достигать значительных величин, особенно для лития, рубидия, цезия и бора.

Изучение распределения редких щелочных элементов в подземных водах с учетом их общего химического состава показало, что отдельные классы хлоридных вод закономерно группируются в соот-

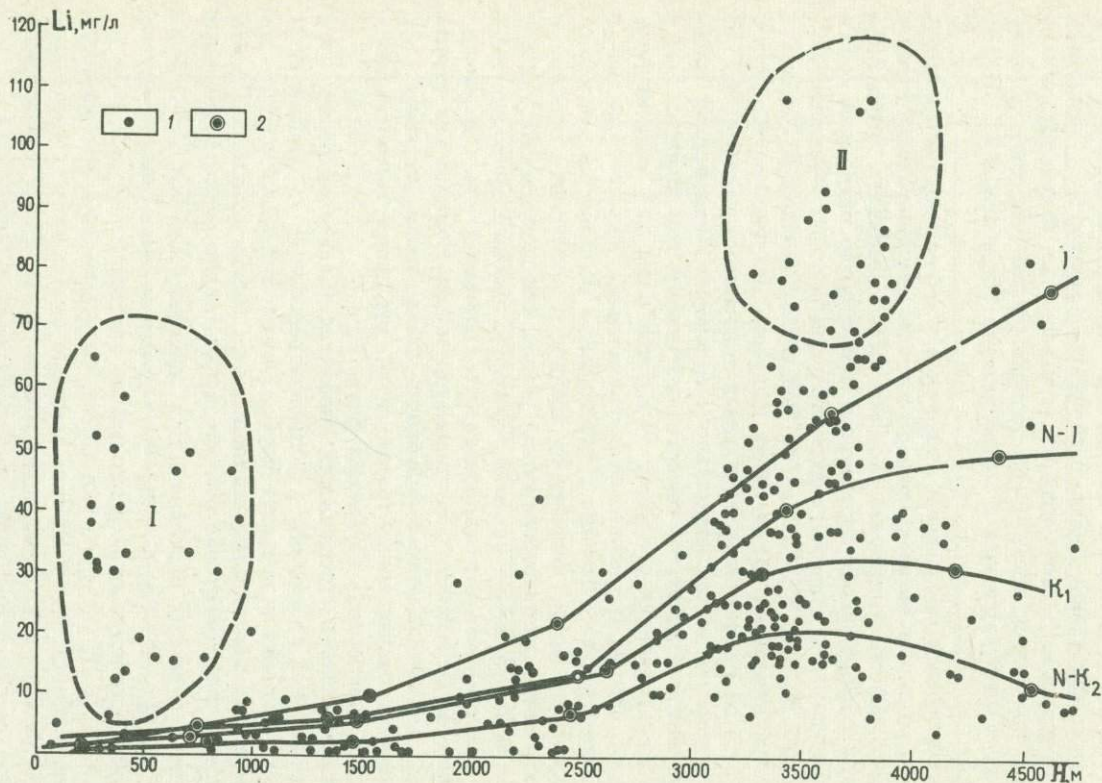


Рис. 10. Резкое увеличение концентраций лития в районах глубинных разломов (поля точек I и II) одного из предгорных артезианских бассейнов.

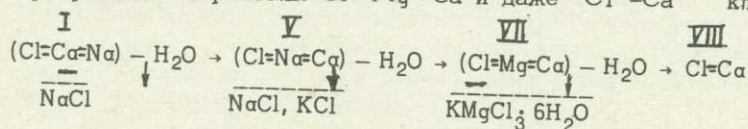
1 — концентрация лития в водах отложений разного возраста; 2 — средние поинтервальные концентрации

ветствии с общим геологоструктурным планом и палеогеологическим развитием территории. Наряду с региональной прослеживается характерная вертикальная геохимическая зональность вод. Для солеродных бассейнов в верхних и периферийных частях осадочного чехла развиты низкотермальные SO_4 -Cl-Ca-Na и Cl-Na (IVб) воды, обедненные редкими элементами. На более глубоких горизонтах их сменяют Cl-Ca-Na рассолы (1б) со средней минерализацией 260-290 г/л и более высокими концентрациями редких элементов. Еще глубже появляются более концентрированные и обогащенные редкими элементами рассолы Cl-Na-Ca класса со средней минерализацией 350-360 г/л. В наиболее глубоких, обычно подсолевых, горизонтах получают развитие самые концентрированные рассолы Cl-Mg-Ca состава с минерализацией 400-450 г/л (табл. 39).

Чем концентрированнее рассол, тем меньшую площадь и более глубокое гипсометрическое положение он занимает в артезианской структуре. Это характерно для большинства солеродных бассейнов и объясняется образованием более высоких классов рассолов в результате естественного концентрирования* исходных, более низких их классов. Для рассолов Cl-Na-Ca класса исходными являются рассолы Cl-Ca-Na класса, для рассолов Cl-Na-Mg класса - менее минерализованные Cl-Mg-Na рассолы [Балашов Л.С., 1975].

Переходы одних классов рассолов в другие имеют очень важное значение для обогащения рассолов редкими щелочными элементами, поскольку в областях переходов изменение концентраций редких элементов происходит скачкообразно. Концентрация практически всех редких элементов увеличивается в несколько раз в интервале минерализации 270-300 г/л при переходе от Cl-Ca-Na к Cl-Na-Ca рассолам. Это вызвано тем, что в этом интервале минерализации из раствора выпадает гипс, что резко тормозит рост общей минерализации вод и обуславливает проявление "эффекта химической памяти растворов" для редких элементов [Балашов Л.С., 1975, 1977].

Дальнейшее концентрирование Cl-Na-Ca рассолов приводит к их превращению в рассолы Cl-Mg-Ca и даже Cl-Ca класса:



* Концентрирование подземных вод в природе может осуществляться при различных процессах. Наиболее распространены и существенны процессы, связанные с удалением из растворов H_2O .

Схема геохимических классов рассолов
в вертикальном разрезе одного из солеродных бассейнов

Средняя глубина горизонта, м	Класс	Средний состав по формуле Курпова	Средние концентрации, мг/л					
			Li	Rb	Cs	Sr	K	$\frac{rNa}{rCl}$
703	SO ₄ -Cl-Ca-Na	$M_{22} \frac{Cl_{90}SO_4}{Na_{68}Ca_{24}Mg_6}$	1,3	0,15	0,09	27	72	1,16
1300	Cl-Na (IVб)	$M_{255} \frac{Cl_{98}}{Na_{97}Ca_2Mg_1}$	1,3	0,30	0,17	48	303	0,98
2240	Cl-Ca-Na (Iб)	$M_{287} \frac{Cl_{98}}{Na_{78}Ca_{17,8}Mg_4}$	15	6,6	0,79	740	2360	0,78
2990	Cl-Na-Ca (V)	$M_{361} \frac{Cl_{99}}{Ca_{55}Na_{33}Mg_{12}}$	56	21,9	1,28	2170	6030	0,34
3100	Cl-Mg-Ca (VII)	$M_{405} \frac{Cl_{99}}{Ca_{67}Mg_{20}Na_{13}}$	95	17,1	1,06	2530	7470	0,13

Установленный эффект проявляется в различных вариантах и, как правило, обнаруживается на определенных геохимических порогах, соответствующих резким изменениям состава природных водных растворов. "Эффектом химической памяти" он назван, потому что в процессе изменения водного раствора одни компоненты состава при росте (уменьшении) своей концентрации отражают весь объем процесса изменения, т.е. как бы "запоминают" весь протекающий процесс; другие компоненты (или общая минерализация воды) отражают только часть этого процесса. Особенно заметен эффект при сравнении роста концентрации какого-либо редкого элемента с ростом общей минерализации воды, когда изменение минерализации берется в широком диапазоне. Математически эффект может быть выражен формулой

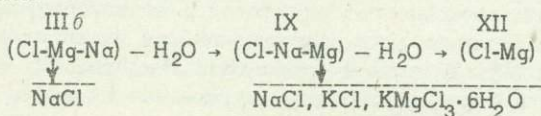
$$a_x = \frac{C_{э2}}{C_{э1}} : \frac{M_2}{M_1},$$

где a_x - "эффект химической памяти" элемента x ; концентрация данного элемента; $C_{э1}$ - в исходной воде, мг/л, $C_{э2}$ - в конечной воде, мг/л; общая минерализация; M_1 - в исходной воде, г/л, M_2 - в конечной воде, г/л.

В указанном выше случае суть эффекта заключается в том, что при достижении предела растворимости хлорида натрия в процессе естественного концентрирования рассола галит осаждается на протяжении значительного отрезка концентрирования. Его осаждение вызывает резкое уменьшение в рассоле доли натрия. Вследствие садки $NaCl$ рост общей минерализации рассола происходит очень медленно и не отражает степени концентрирования вод. В то же время редкие элементы (литий, рубидий, цезий) продолжают накапливаться и как бы отражают весь объем процесса концентрирования, который испытал рассол. Галит, обладающий плотнейшей кристаллической упаковкой [Белов Н.В., 1947] и лишенный кристаллизационной воды, не захватывает из раствора редкие элементы в кристаллической структуре и не сорбирует их.

На пороге минерализации 400-450 г/л, соответствующей садке из рассолов карналита, происходит дифференцированное изменение концентраций редких элементов: продолжается накопление лития, стронция, брома и резко уменьшается концентрация рубидия и цезия, которые уводятся из раствора в кристаллах карналита вследствие их изоморфного родства с калием.

Аналогичная картина роста редких элементов прослеживается при концентрировании вод хлоридно-магниевых подтипа в точках перехода классов с выпадением в осадок галита и отчасти калийных солей:



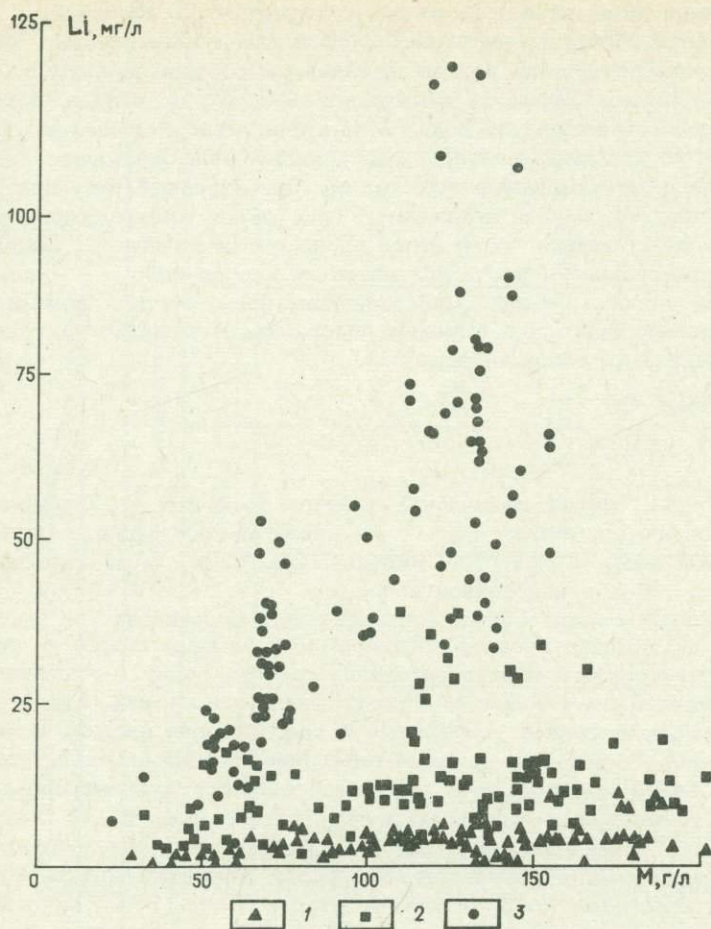
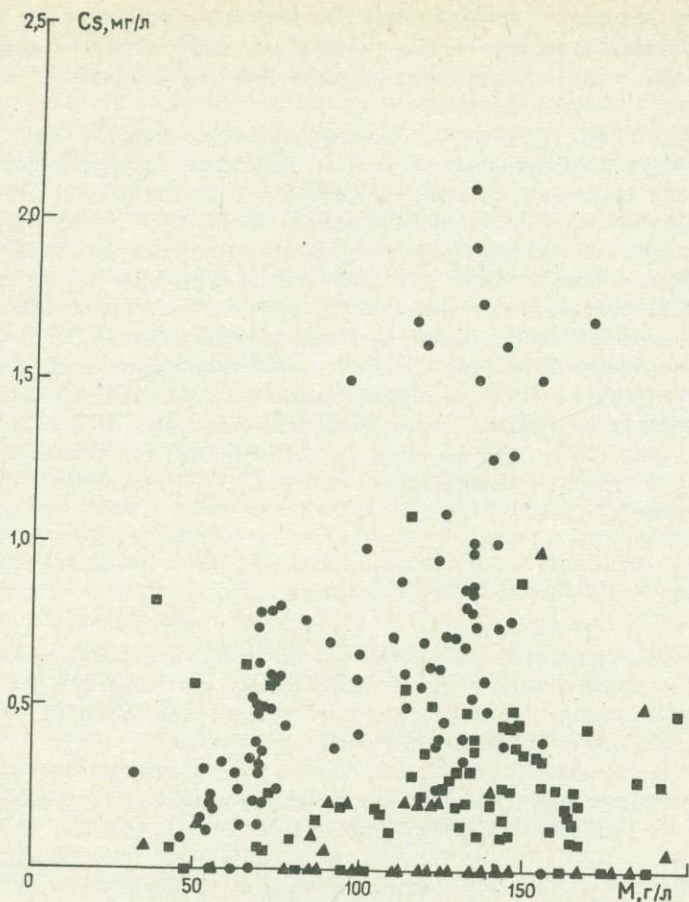


Рис. 11. Распределение лития и цезия в подземных водах $Cl-Ca-Na$ класса в зависимости от районов со степенью сейсмичности: 1 – низкой (меньше 5 баллов), 2 – средней (5–7 баллов),

Крепкие рассолы существенно кальциевого или магниевого состава в породах моложе юрского возраста практически не встречаются. Основная масса рассолов хлоридно-кальциевого подтипа заключена в породах девона, силура и кембрия, а рассолов хлоридно-магниевого – в породах перми. В отношении редкометалльной специфики эти рассолы идентичны по концентрациям калия, лития, рубидия и брома, но существенно различаются по концентрации стронция. В магниевых крепких рассолах стронций не накапливается, зато концентрация бора в них очень высокая. Рассолы $Cl-Mg$ подтипа группируются в определенных структурно-тектонических зонах и парагенетически связаны с месторождениями калийных солей.



от сейсмичности района:

3 - высокой (больше 7 баллов)

В районах с широко развитыми соленосными формациями пород возникают также рассолы выщелачивания галита и карналита (Cl-Na и Cl-Mg-Na, подклассы б). Несмотря на их высокую минерализацию, часто превышающую 300 г/л, эти рассолы обеднены редкими щелочными элементами.

Необходимо подчеркнуть, что по степени встречаемости и распространности в рассолах одного и того же класса рассматриваемые редкие элементы проявляют себя различно. Если литий и рубидий встречаются практически во всех районах развития хлоридно-кальциево-натриевых вод с минерализацией, превышающей 100 г/л,

то цезий в повышенных количествах встречается спорадически только в некоторых артезианских бассейнах, приуроченных к подвижным зонам молодого тектогенеза и вулканизма. В хлоридных водах и рассолах концентрации калия и рубидия изменяются синхронно.

Четвертичный вулканизм и повышенная сейсмическая активность также могут положительно влиять на накопление в подземных водах редких щелочных элементов, особенно цезия и лития. Скрытые и растянутые во времени вулканические эксгаляции могут служить источниками дополнительного поступления щелочных металлов в воды глубоких горизонтов, а ультразвуковые колебания пород, сопровождающие сейсмическую активность, могут стимулировать выделение в водные растворы редких элементов, находящихся в породах в сорбированном состоянии. Особенно заметная связь концентраций редких щелочных металлов в водах различных районов в зависимости от степени их сейсмичности прослеживается для лития, цезия и рубидия (рис. 11). Зависимость сейсмичности от концентраций стронция и брома не отмечается [Балашов Л.С., Гапичын М.С., Ефремочкин Н.В., 1977].

ВОДЫ ГОРНО-СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЕЙ

В горно-складчатых областях литий, рубидий и цезий обнаруживаются в водах современных вулканических регионов и в углекислых водах альпийской зоны. Азотные термы, как правило, не содержат заметных концентраций этих элементов.

Термальные вулканические воды. Наилучшим образом изучены термальные воды Новой Зеландии и Японии [Cragg D., 1958 г.; Ellis A., 1960, 1965, 1975 гг.; Wilson S., 1960 г.; Mahon W., 1965 г.; Thompson B., 1970 г.; Uzumasa Y., Nasu T., 1963 г.; White D., Hom J., Waring J., 1963 г.].

В водах 83 термальных источников, в том числе углекислых и азотных, в префектурах Хоккайдо и Аомори (Япония) содержится (в мг/л): Na 41-972, K 4-655; Li 0,011-11,2; Rb 0,011-10,0; Cs < 0,001-6,2. Более высокие содержания присущи водам в пределах или вблизи активных вулканов, имеющих хлоридный и сульфатно-хлоридный состав.

В вулканических водах термальной системы Вайракей (Новая Зеландия) содержание редких щелочных металлов колеблется в более узких пределах. В целом из многочисленных по составу термальных вулканических вод наиболее высокими концентрациями редких щелочных элементов характеризуются воды чистого хлоридного типа Cl-Ca-Na и Cl-K-Na классов.

Минерализация вулканических вод Cl-Ca-Na класса изменяется от 0,9 до 75 г/л, средняя составляет 8,4 г/л; температура составляет от 68 до 180 °C, средняя 111 °C; среднее значение pH 7,02. Воды содержат повышенные концентрации лития 3-56 мг/л, средняя 16,8 мг/л; рубидия 0,2-3,9 мг/л, средняя 2,4 мг/л; це-

зия 0,1-6,2 мг/л, средняя 1,5 мг/л, иногда в повышенных концентрациях присутствуют бор, фтор и мышьяк.

Воды этого состава встречаются в далеко отстоящих друг от друга областях современного вулканизма (Япония, Новая Зеландия, Исландия и др.), но нельзя говорить об их значительном площадном распространении в этих регионах. В отдельных случаях расходы источников и скважин, выводящих эти воды, значительны, и тогда они могут представлять практический интерес.

Для вод характерно высокое содержание кремния, калия (среднее значение $Na/K=10$), иногда бора и мышьяка. В целом обогащенность вод редкими щелочными металлами высокая, особенно в процентах от минерализации. Например, средняя концентрация цезия в абсолютном выражении в 3 раза, а в процентах от минерализации в 30 раз более высокая, чем в пластовых водах этого класса (подкласса а). Среднее значение Li/Rb равно 7, среднее значение Rb/Cs близко к 1 и указывает на высокую степень цезиенности этих вод.

К этому геохимическому классу относятся воды Рейкьянес (Исландия), Вайракей (Новая Зеландия), Теманго-Но-Ю (Япония) и др.

Более распространенными среди чисто хлоридных вулканических вод являются воды Cl-K-Na (II) класса. Они характеризуются незначительной общей минерализацией 1,3-7,9 г/л, средняя 4,0 г/л; высокими температурами 75-295 °C, средняя 150 °C (из 31 определения); щелочной реакцией $pH_{ср}=8,2$ и высокими, особенно в процентах от минерализации, концентрациями редких щелочных элементов.

Концентрация лития в этих водах изменяется от 1,3 до 20 мг/л, средняя 9 мг/л; рубидия от 0,4 до 9,4 мг/л, средняя 2 мг/л; цезия от 0,3 до 6 мг/л, средняя 1,2 мг/л. Средние значения отношений щелочных элементов к цезию в этих водах: $Na/Cs = 772$; $K/Cs = 177$, $Li/Cs = 7,2$; $Rb/Cs = 1,08$.

Таким образом, цезий в рассматриваемых водах встречается в таких же количествах, как и рубидий; литий всего в 7, а калий в 120 раз превышает содержание цезия; отношение Na/Cs в 26 000 раз меньше величины этого отношения в морской воде.

В целом для вод, обогащенных редкими щелочными элементами, характерно значительное уменьшение величин отношений Na/Li , K/Rb , Rb/Cs . В определенной мере эти же показатели могут служить поисковым критерием высокотермальных вод в вулканических областях. С ростом общей минерализации вод также происходит повышение концентрации редких щелочных металлов, калия и бора (рис. 12).

В геохимическом отношении интерес представляют и Cl-NH₄-Na перегретые воды, содержащие при малой их минерализации относительно высокие концентрации лития и очень высокие концентрации бора. Примером вод Cl-NH₄-Na состава может служить высокотермальная вода, выведенная скважиной на площади Hуауаха (Новая Зеландия) с глубины 585 м [Эллис А., 1975] и содержащая

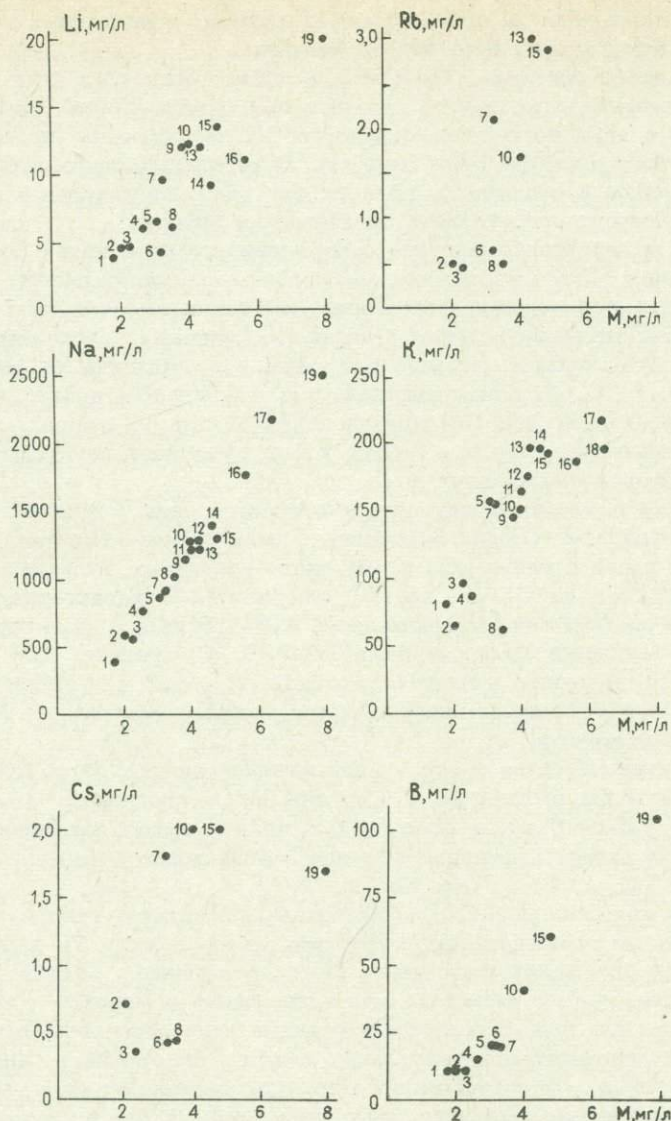


Рис. 12. Распределение щелочных металлов и бора в термальных водах вулканических областей.

1 – источник Корал (Невада); 2 – Вайотапу (Новая Зеландия); 3 – Каверау (Новая Зеландия); 4 – Вайотапу (скв. 7); 5 – Вайотапу (скв. 6); 6 – источник Паужетка (Камчатка); 7 – Вайракей (Новая Зеландия); 8 – Узон (Камчатка); 9 – источник Вайракей; 10 – Вайракей (скв. 4); 11 – Вайотапу (источник); 12 – Горячий пляж (Кунашир); 13 – Вайракей (скв. 71); 14 – Блек-Граулер (Калифорния); 15 – Вайракей (скв. 4); 16 – Ротакана (скв. 2, Новая Зеландия); 17 – Тауматапухипухи (гейзер, Новая Зеландия); 18 – источник Морген (Калифорния); 19 – источник Рузвельт (Юта, США)

950 мг/л натрия; 80 мг/л калия; 12,2 мг/л лития; 0,8 мг/л рубидия; 0,4 мг/л цезия; 1200 мг/л бора; SiO_2 460 мг/л.

Повышенными концентрациями редких щелочных элементов отличаются и вулканические воды смешанных типов: карбонатно-хлоридные и гидрокарбонатно-хлоридные, известные в Новой Зеландии, Исландии (Большой Гейзер), США.

В термальных водах $\text{HCO}_3\text{-Cl -K- Na}$ класса, встреченных в Новой Зеландии (Каверау, Вайотану), Камчатке (вулкан Узон), Мексике (Мехикали), содержание лития колеблется от 1,9 до 19 мг/л, рубидия от 0,13 до 0,85 мг/л, цезия от 0,06 до 0,8 мг/л. Отношения щелочных металлов близки к таковым в вулканических водах чистого хлоридного типа.

Наиболее высокие концентрации лития и цезия отмечены в $\text{HCO}_3\text{-Cl - Na}$ водах источника Токаану, Новая Зеландия: 165³ мг/л калия; 24 мг/л лития; 1,1 мг/л рубидия; 4,7 мг/л цезия.

В современных вулканических областях довольно распространена группа вод сульфатно-хлоридного типа. Она представлена 25 классами, из них $\text{SO}_4\text{-Cl -K- Na}$, $\text{SO}_4\text{-Cl -Ca- Na}$, $\text{SO}_4\text{-Cl -Al - Na}$, $\text{SO}_4\text{-Cl -H- Na}$, $\text{SO}_4\text{-Cl - Na}$, $\text{SO}_4\text{-Cl - Na - H}$, $\text{SO}_4\text{-Cl -Fe-H}$, $\text{SO}_4\text{-Al -H}$ в той или иной степени охарактеризованы по содержанию редких щелочных элементов. Так же как и вулканические воды других геохимических типов, они отличаются невысокой общей минерализацией 3-4 г/л и повышенным содержанием SiO_2 , но в целом по сравнению с чисто хлоридными и гидрокарбонатно-хлоридными вулканическими водами для них характерны более низкие температуры, а для ряда классов - весьма низкие значения pH, высокие концентрации тяжелых металлов и более низкие концентрации редких щелочных элементов.

Некоторое исключение представляют воды $\text{SO}_4\text{-Cl -K- Na}$ класса. Минерализация их изменяется от 0,8 до 12,5 г/л, средняя 3,2 г/л, температура - от 59 до 195 °С, средняя 89 °С; pH от 5,0 до 8,8; содержание: лития 2,2-9,0 мг/л, среднее 4,6 мг/л; рубидия 0,1-0,6 мг/л, среднее 0,43 мг/л; цезия 0,2-0,6 мг/л, среднее 0,42 мг/л; натрия от 225 до 4020 мг/л, среднее 643 мг/л; калия от 20 до 500 мг/л, среднее 78 мг/л; бора в среднем 20 мг/л.

В достаточно распространенных в современных вулканических регионах $\text{SO}_4\text{-Cl -Ca- Na}$ водах с минерализацией 0,6-7,5 г/л, средней 2,7 г/л и средней температурой 71 °С концентрация лития составляет 0,1-5,9 мг/л, средняя 1,9 мг/л; рубидия 0,02-0,70 мг/л, средняя 0,24 мг/л; цезия 0,007-0,80 мг/л, средняя 0,25 мг/л; калия в среднем 58 мг/л, натрия 712 мг/л.

Столь же невысокие концентрации редких щелочных элементов встречаются в водах $\text{SO}_4\text{-Cl -H- Na}$ класса (средние значения): лития 1,0 мг/л, рубидия 0,23 мг/л, цезия 0,11 мг/л; температура 66 °С; pH 2,25 и в водах $\text{SO}_4\text{-Cl - Na}$ класса: лития

1,3 мг/л, рубидия 0,13 мг/л, цезия 0,26 мг/л; температура 91 °С, рН 8,57, а также в очень кислых вулканических водах $\text{SO}_4\text{-Cl} - \text{Na-H}$, $\text{SO}_4\text{-Cl} - \text{Fe-H}$ и $\text{SO}_4\text{-Cl} - \text{Al-H}$ классов. Однако, учитывая низкие значения минерализации упомянутых вулканических вод, относительные значения (в процентах от минерализации) концентраций редких щелочных элементов в них даже превышают относительные концентрации этих элементов в пластовых водах хлоридного типа в артезианских бассейнах.

В настоящее время большинство вулканологов полагает, что термальные воды современных вулканических областей являются в основном водами атмосферного происхождения. Об этом свидетельствуют и изотопные исследования вулканических вод (по дейтерию и ^{18}O). В таком случае формирование состава этих вод происходит в результате процессов выщелачивания водовмещающих пород в условиях высоких температур и избытка кислых газов. А.Ж. Эллис и С.Х. Уилсон [Ellis A.J., Wilson S.H., 1960] показали, что концентрация лития в термальных водах системы Вайракей составляет не более 20 % от его содержания во вмещающих породах. Авторы подсчитали, что если допустить полный переход лития и цезия из пород в воду, то для обеспечения годового выноса этих компонентов источниками Вайракей (250 т лития и 25 т цезия) необходимо 0,001-0,02 км³ риолитов, являющихся основной водовмещающей породой. Голдинг и Спино [1961 г.] отмечают, что концентрации лития и цезия выше на площадях распространения риолитов (Вайракей, Новая Зеландия; Йеллоустонский парк, США), чем на площадях распространения базальтов (Исландия).

В то же время, Эллис и Магон [1963 г.] высказали мнение, что хлориды, бор, цезий и, возможно, литий и мышьяк не контролируются равновесием вода - минерал и что высокие концентрации лития, рубидия и цезия указывают на магматическое происхождение ряда растворимых веществ.

Углекислые воды и азотные термы. Углекислые воды в горно-складчатых областях в ряде случаев содержат значительные концентрации лития и особенно цезия. Иногда они обогащены также рубидием и бором. Наиболее часто встречающиеся концентрации в углекислых водах таковы: лития 1-3 мг/л, рубидия и цезия 0,1-0,3 мг/л. Однако в некоторых геохимических классах вод в альпийской зоне складчатости, характеризующейся молодым вулканизмом и активной неотектоникой, содержание лития может достигать 10-30 мг/л и более, цезия и рубидия 2-6 мг/л. Благоприятным геоструктурным фактором являются глубинные разломы и их сочетание с шовными и поперечными структурами [Крайнов С.Р., 1973].

Систематика углекислых вод по химическому составу показала, что эти воды мало распространены среди вод чистого химического профиля почти во всех семействах природных вод. Исключение составляют лишь гидрокарбонатные воды группы А, где углекислые воды представлены тремя классами: $\text{HCO} - \text{Ca} - \text{Na}$, $\text{HCO} - \text{Na} - \text{Ca}$,

$\text{HCO}_3^- - \text{Mg} - \text{Ca}$ и хлоридные воды группы А, где они установлены в $\text{Cl}^- - \text{Ca} - \text{Na}$ классе вод (1 класс подкласса а). Однако чисто гидрокарбонатные углекислые воды, как правило, холодные и не содержат редких щелочных элементов в заметных количествах.

Углекислые воды $\text{Cl}^- - \text{Ca} - \text{Na}$ преимущественно термальные, их температура (25–72 °С). Источники этих вод встречены в Афганистане (Намакау), Турции (Кестанболу), в ФРГ (Макс) и др. В водах источника Макс при минерализации вод 16 г/л содержится 22 мг/л лития и 0,75 мг/л цезия; в источнике Намаки-Шур-Дег лития 15 мг/л, рубидия 2,5 мг/л, цезия 3,5 мг/л, бора 350 мг/л; в источнике Намакау лития 41 мг/л, рубидия 2,2 мг/л, цезия 6 мг/л, бора 111 мг/л; $\text{Li}/\text{Cs} = 7$, $\text{Rb}/\text{Cs} = 0,4$.

Среди вод смешанного химического профиля углекислые воды представлены тремя семействами – гидрокарбонатных, сульфатных и хлоридных вод. Сульфатные углекислые воды принадлежат трем классам $\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Mg} - \text{Ca}$, $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Ca} - \text{Na}$ и $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Mg} - \text{Na}$. Эти углекислые воды распространены незначительно, они обычно холодные и не содержат сколько-нибудь заметных концентраций редких щелочных элементов. Исключение представляют воды источника Глаубер-1У в Западной Чехии, в которых при минерализации 23,6 г/л указывается концентрация лития 99,9 мг/л.

Из четырех геохимических классов углекислых хлоридных вод группы Б интерес представляют термальные углекислые воды только $\text{HCO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{Ca} - \text{Na}$ класса, как наиболее распространенные и имеющие в ряде случаев повышенные концентрации редких щелочных металлов. Следует подчеркнуть, что повышенные концентрации редких щелочных элементов в углекислых водах встречаются спорадически и преимущественно в водах, минерализация которых превышает 5 мг/л. В ряде случаев низкотемпературные воды (10–18 °С) содержат более высокие концентрации редких элементов, чем термальные воды (35–55 °С) аналогичного состава.

Наиболее распространены углекислые воды среди гидрокарбонатных вод смешанного химического профиля. Здесь они представлены семью классами: $\text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^- - \text{Ca} - \text{Na}$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^- - \text{Na} - \text{Ca}$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{HCO}_3^- - \text{Mg} - \text{Ca}$, $\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{Ca} - \text{Na}$, $\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{Mg} - \text{Na}$, $\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{Na}$, $\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{Ca} - \text{Na}$. Интерес представляют воды $\text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{Na}$ класса, содержащие лития до 30 мг/л, рубидия и цезия 2–3 мг/л, бора до 200 мг/л.

В большинстве случаев провинции редкометалльных углекислых вод тяготеют к внутренней и внешней областям альпийской зоны. Воды, обогащенные редкими щелочными элементами, формируются в пределах наиболее молодых структур, характеризующихся широким развитием неотектонических и магматических процессов и, как следствие, высокой геотермической напряженностью и геохимической активностью.

Распространенные среди горно-складчатых областей азотные маломинерализованные ($M = 1-3$ г/л, очень редко до 30 г/л)

термальные воды в подавляющем большинстве случаев не содержат в заметных количествах редких щелочных элементов. Обычно в этих водах накапливаются фтор, бор, кремниевая кислота, иногда мышьяк. Концентрации лития находятся в пределах 0,05-3,0 мг/л, редко достигают 10-15 мг/л; рубидия и цезия, как правило, не обнаруживаются.

Максимальные известные концентрации лития для азотных терммы находим в водах источника на площади Куенка, Эквадор [Goossens, 1972 г.] имеющего $\text{HCO}_3^- \text{Cl}^- \text{Ca}^- \text{Na}$ состав и содержащего лития 13 мг/л; натрия 5600 мг/л; калия 160 мг/л; бора 105 мг/л; фтора 5,8 мг/л.

К числу преимуществ минеральных вод горно-складчатых областей относятся благоприятный химический состав для технологического освоения и возможность попутного извлечения элементов после предварительного использования вод в бальнеологических целях.

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИХ СОБСТВЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

СИСТЕМАТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЛИТИЯ, РУБИДИЯ, ЦЕЗИЯ

Редкие металлы за последние десятилетия приобрели большое промышленное значение. Поэтому особенно важно рассмотреть их геохимию в своих собственных месторождениях, исходя в первую очередь из необходимости решения разнообразных практических задач. Выявление и анализ процессов и факторов, которые приводят к возникновению промышленно ценных концентраций редких щелочных элементов, важны при прогнозировании и поисках редкометалльных месторождений. На поисковой стадии эффективно могут быть использованы различные корреляционные связи между всевозможными элементами, а также изучение геохимических ореолов.

Исследование закономерностей изменения содержания лития, рубидия и цезия по мощности, падению и простиранию рудных тел не менее полезно при разведке месторождений и подсчете запасов полезных ископаемых. При разработке технологии редкометалльных руд представляет значительный интерес изучение парагенезиса, минеральной формы нахождения и поминерального баланса распределения редких металлов.

К настоящему времени выявлено свыше 20 парагенетических типов месторождений редких щелочных металлов (табл. 40), геолого-минералогическая характеристика которых приведена в ряде специальных работ [Солодов Н.А., 1962, 1971; "Альбитизированные..."; 1962]. В настоящей работе не представляется возможным охарактеризовать геохимию редких щелочных металлов во всех типах и мы ограничимся рассмотрением ее только в наиболее важном промышленном или геохимическом отношении.

РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫЕ ГРАНИТЫ

Согласно формационно-парагенетической классификации, все редкометалльные граниты подразделяются на две формации: кислые и щелочные. Формация кислых редкометалльных гранитов включает четыре парагенетических типа: мусковит-микроклин-альбитовые, криофиллит-амазонит-альбитовые, лепидопит-микроклин-альбитовые, топаз-мусковит-альбитовые; щелочные — также делятся на четыре типа: биотит-микроклин-альбитовые, арфведсонит-рибекит-микроклин-альбитовые, протопитионит-рибекит-микроклин-альбитовые, пироксен-фаялит-микроклин-альбитовые.

Главный промышленный интерес из щелочных редкометалльных

Типы месторождений редких щелочных металлов

В числителе приведены значения содержаний (в %),
в знаменателе - запасы металлов (в тыс. т)

Типы месторождений (примеры)	Li ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	Практическое значение месторождений (по данным зарубежных исследований)
Магматогенные месторождения, связанные с кислыми породами				
Лепидолит-микроклин-альбитовые граниты (Франция)	$\frac{0,2-0,4}{\text{до } 200}$	$\frac{0,1}{10n}$	$\frac{0,01}{n}$	Небольшие разрабатываемые месторождения касситерита и танталита с возможным попутным получением тантала из опоянных кеков и редких щелочных металлов из лепидолита
Криофиллит-амазонит-альбитовые граниты (Монтебра, Франция)	$\frac{0,1-0,3}{\text{до } 100}$	$\frac{0,1}{\text{до } 25}$	$\frac{0,01}{\text{до } 2}$	Месторождения среднего масштаба тантала с возможным попутным извлечением редких щелочных металлов из криофиллита
Сподумен-микроклин-альбитовые пегматиты (Берник Лейк, Канада)	$\frac{0,5-0,9}{n-200}$	$\frac{0,2-0,5}{0,1n-10n}$	$\frac{0,01}{10n}$	Важный источник добычи лития и тантала, основной источник добычи цезия и рубидия с попутным таллием (из лепидолита) и бериллием
Микроклин-петалитовые пегматиты	$\frac{0,5}{0,0n}$	-	-	Практического значения не имеют из-за мелких размеров
Альбитовые пегматиты со сподуменом (США)	$\frac{\text{До } 0,15-0,5}{n}$	-	-	Мелкие разрабатываемые месторождения тантала и бериллия, редко сподумена

Альбит-сподуменовые пегматиты (Кинг-Маунтин, США)	<u>0,5-0,7</u> 100-500	-	-	Основной источник добычи лития в мире с попутным танталом и бериллием
Альбит-лепидолитовые пегматиты	<u>0,3-0,5</u> 0,0 _n	<u>0,1-0,3</u> 0,0 _{Cn}	<u>0,1-0,3</u> 0,00 _n	Практического значения не имеют из-за мелких размеров
Холмквистит-цезий-биотитовые метасоматиты (Кастер Каунти, США)	<u>До 0,3</u> 10 _n	<u>0,1-0,2</u> 10-50	<u>0,1-0,5</u> До 100	Возможный крупный источник добычи цезия, рубидия и отчасти лития
Циннвальдитовые грейзены (Цинно-вец, ЧССР)	<u>0,4-0,8</u> 10 _n	<u>0,3-0,4</u> 10 _n	<u>0,03-0,05</u> _n	Небольшие месторождения лития, рубидия, цезия
Олигоклаз-флогопитовые жилы (Хабахталь, Австрия)	<u>0,3-0,5</u> 10 _n	<u>0,2-0,3</u> 10 _n	<u>0,03-0,05</u> _n	Разрабатываемые месторождения изумрудов с возможным попутным извлечением из флогопита цезия, рубидия и лития
Мусковит-литионит-флюоритовые метасоматиты в известняках (Нью-Мексико, США)	<u>0,2-0,3</u> До 50	<u>0,2-0,3</u> 10 _n	<u>0,15-0,02</u> _n	Разрабатываемые месторождения флюорита с возможным получением лития и рубидия из сплюснутых хвостов, а также бериллия
Слюдисто-флюоритовые метасоматиты в вулканогенно-осадочных породах (Миссури, США)	<u>0,3-0,5</u> 10 _n -100 _n	<u>0,0_n</u> _n	<u>0,00_n</u> 0, _n	Слабо изученные комплексные месторождения редких, малых и цветных металлов
Цезиеносные вулканические стекла (МНР)	-	<u>До 0,1</u> До 3	<u>До 0,3</u> _n	Месторождения цезия и рубидия с неясными перспективами
Магматогенные месторождения, связанные с щелочными породами				
Щелочные граниты с криофиллитом (Джос, Нигерия)	0,03-0,09	До 0,1	До 0,003	Крупные месторождения тантала и ниобия с возможным попутным получением редких щелочных металлов

Типы месторождений (примеры)	Li ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	Практическое значение месторождений (по данным зарубежных исследований)
Арфведсонит-альбитовые фениты	-	-	$\frac{0,1-0,3}{n}$	Месторождения цезия с неясными перспективами
Нефелиновые сиениты (Финляндия)	-	$\frac{0,0n}{100n}$	$\frac{0,000n}{n}$	Перспективный источник попутного получения рубидия и цезия
Экзогенные месторождения				
Бурый уголь (Индия)	-	$\frac{0,0n}{n}$	$\frac{0,00n}{n}$	Разрабатываемые месторождения с возможным попутным получением редких элементов
Карналлиты (Стасфурт, ФРГ)	-	$\frac{0,006-0,012}{1000n}$	-	Разрабатываемые калийно-магниевые месторождения с попутным получением рубидия
Коры выветривания на щелочных сиенитах	$\frac{0,1-0,3}{10n}$	-	-	Источник редких земель и, возможно, лития с неясными перспективами
Термальные хлоридные калиево-натриевые и хлоридные кальциево-натриевые воды (Новая Зеландия)	$\frac{До 0,0035}{0, n-n}$	$\frac{До 0,002}{0, n}$	$\frac{До 0,0015}{0, n}$	Перспективные источники небольшой добычи лития, рубидия, цезия, германия (?)
Углекислые воды хлоридных классов (ист. Макс, ФРГ)	$\frac{До 0,0060}{0, n}$	$\frac{До 0,0003}{0, n}$	$\frac{До 0,0003}{0, n}$	Перспективный небольшой источник добычи редких щелочных металлов

<p>Глубокозалегающие хлоридные, существенно натриевые, кальциевые или магниевые рассолы (Техас, США)</p>	<p><u>0,002-0,04</u> 10 n</p>	<p><u>0,00005-0,001</u> n</p>	<p>Перспективный источник получения лития, рубидия, цезия, стронция; технология извлечения не разработана</p>
<p>Межзернистая карбонатно-натриевая и хлоридная натриевая рапа (Серлз, США)</p>	<p><u>0,01-0,03</u> 100 n</p>	<p><u>0,000-0,002</u> n</p>	<p>- Высокорентабельный источник добычи лития, попутно добываемого при извлечении ряда солей и бора</p>
<p>Поверхностная хлоридная натриево-магниевая и сульфатно-хлоридная магниевая-натриевая рапа (Большое Соленое озеро, США; Мертвое море)</p>	<p><u>До 0,006</u> 1000 n</p>	<p><u>До 0,006</u> 1000 n</p>	<p>- Разрабатываемые месторождения галургического сырья. Один из основных источников добычи лития с возможным получением рубидия и стронция</p>

гранитов представляют тантал и ниобий, иногда цирконий и редкие земли. Средние содержания лития и рубидия даже в протопитионит-рибекит-микроклин-альбитовых гранитах не превышают 0,1 %. Содержания же цезия остаются на кларковом уровне для гранитов. Правда, в них присутствует собственный литиевый минерал — протопитионит (реже циннвальдит, криофиллит), но его содержание лишь в отдельных краевых зонах достигает 10 % и более, обычно же единицы процентов. Поэтому в настоящее время в щелочных редкометалльных гранитах литий и рубидий являются второстепенными полезными компонентами. Эту формацию мы не будем рассматривать.

Кислые редкометалльные граниты представляют в настоящее время основную промышленную ценность как источники высоко-сортного танталового сырья (микролит, танталит-колумбит, реже стрюверит). Все они отличаются повышенным содержанием лития и рубидия, в меньшей степени цезия. Особенно высокой концентрации эти элементы достигают в криофиллит-амазонитовых и лепидолит-микроклин-альбитовых гранитах [“Альбитизированные...”, 1962], в которых они могут представить практический интерес как важные серьезные попутные компоненты. Содержание лития и рубидия в отдельных проявлениях таких гранитов превышает 0,1–0,2 %, а цезия достигает 0,02 %, что больше гранитного кларка соответственно в 50, 10 и 30 раз.

Основным минералом-носителем и концентратором лития в криофиллит-амазонит-альбитовых и лепидолит-микроклин-альбитовых гранитах являются литиевые слюды, на долю которых приходится 80–89 % от всего количества этого металла (табл. 41). В гранитах встречаются сподумен и амблигонит, но они очень редки.

Основным минералом-носителем рубидия является калиевый полевой шпат, содержащий около 1 % рубидия. На долю этого минерала приходится до 70–85 % всего рубидия таких гранитов. Хотя содержание рубидия в литиевой слюде превышает 1 % (см. табл. 2), из-за ее подчиненного распространения (проценты) она составляет лишь 10–20 % от всего рубидия.

Минералом-носителем цезия также является калишпат. Он содержит около 0,01 % Cs и на его долю приходится до 60 % этого металла. Наибольшие содержания цезия отмечаются в литиевых слюдах — до нескольких сотен долей процента, а в лепидолите иногда до 0,12 %. На его долю приходится до 40 % Cs этих гранитов.

Наивысшие содержания редких щелочных металлов приурочиваются к апикальным частям массивов редкометалльных гранитов. Поскольку с глубиной лепидолит и криофиллит быстро сменяются литиевым мусковитом, а последний биотитом, то уже через 100–200 м от контакта гранитов содержание редких щелочных металлов уменьшается во много раз, а то и на целый порядок.

Существует несколько точек зрения на генезис повышенных

Типовой поминеральный баланс распределения редких щелочных металлов в редкометалльных гранитах

В числителе приведены значения содержаний элемента в минерале, в знаменателе — доля элемента, приходящаяся на минерал

Минерал	Количество минерала в пробе, %	Li, %	Rb, %	Cs, %
Кварц	25	$\frac{0,0013}{0,3}$	$\frac{0,003}{0,1}$	$\frac{0,002}{0,4}$
Амазонит	20	$\frac{0,028}{5,1}$	$\frac{0,5}{14,02}$	$\frac{0,003}{4,4}$
Альбит	45	$\frac{0,004}{1,6}$	$\frac{0,025}{15,77}$	$\frac{0,001}{0,3}$
Криофиллит-лепидолит	5	$\frac{2,0}{91,5}$	$\frac{0,75}{52,59}$	$\frac{0,024}{49,6}$
Мусковит	5	$\frac{0,08}{1,5}$	$\frac{0,25}{17,53}$	$\frac{0,022}{45,3}$
Содержание в пробе	100	$\frac{0,11}{100}$	$\frac{0,16}{100}$	$\frac{0,003}{100}$

концентраций редких элементов в редкометалльных гранитах. Мы думаем, проще всего их объяснить явлениями аутометасоматоза и вторичной переплавки гранитных массивов литиево-гранитной формации под воздействием скоплений легколетучих и легкоплавких компонентов и в первую очередь самих лития и фтора.

РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫЕ ПЕГМАТИТЫ

Кларки редких элементов в гранитных пегматитах впервые были опубликованы А.Е. Ферсманом [1940]. Естественно, во многих случаях они оказались недостаточно точными, так как их вычисляли не по анализам самих пегматитов, а выводили на основании распространенности редкометалльных минералов и единичных определений элементов в породообразующих минералах. Наши кларки редких элементов в пегматитах [Солодов Н.А., 1971] были вычислены на основании анализов разных типов с учетом распространенности (табл. 42). Кларк лития для всех гранитных пегматитов (редкоземельных, слюдоносных, керамических, хрусталеносных и редкометалльных) равен 0,022 %, что на порядок меньше по сравнению с принятым А.Е. Ферсманом, кларк рубидия — 0,048 %,

Кларки щелочных элементов
в гранитных пегматитах (в вес. %)

Элементы и их отношения	Промышленные редко-металльные пегматиты	Все редко-металльные пегматиты	Слюдоносные и керамические пегматиты	Все гранитные пегматиты	Кларк пегматитов [А.Е. Ферсман, 1940 г.]
Li	0,30	0,046	0,002	0,022	0,15
Rb	0,127	0,073	0,018	0,048	0,09
Cs	0,040	0,0081	0,0014	0,0044	0,01
Na	3,22	3,44	2,48	2,92	2,15
K	2,79	3,60	3,65	3,63	4,25
Na/K	1,2	0,9	0,7	0,8	0,5
K/Rb	22	49	203	84	47
K/Cs	70	444	2607	825	425
Rb/Cs	3,2	9	13	10	9

(в два раза ниже, чем у А.Е. Ферсмана), цезия — 0,003 % (на порядок ниже).

Абсолютные содержания редких щелочных металлов в редкоземельных, слюдоносных, керамических и хрусталоносных пегматитах сопоставимы с их кларками в гранитах, а часто даже значительно ниже последних. Характер распределения элементов по минералам пегматитов в основном тот же, что и в гранитах. Слюдоносные и керамические пегматиты в 23 раза беднее редкометалльных пегматитов по содержанию лития, в 4 раза — рубидия и почти в 6 раз — цезия (см. табл. 42). В них никогда не бывает промышленных концентраций редких щелочных металлов, равно как в редкоземельных и хрусталоносных пегматитах. Поэтому ниже мы остановимся на геохимии лития, рубидия и цезия только в редкометалльных пегматитах, представляющих наиболее крупные и богатые месторождения этих металлов.

Литий. Среднее содержание лития в редкометалльных пегматитах составляет 0,046 %, что примерно в 12 раз больше, чем в гранитах. Среднее содержание его в промышленных типах пегматитов равно 0,3 %, т.е. по сравнению с гранитами оно увеличивается в 75 раз, а в альбит-сподуменовых пегматитах даже в 140 раз.

В различных промышленных типах редкометалльных пегматитов содержание лития также весьма неодинаково и в целом возрастает от 0,003 % в самых ранних микроклиновых до 0,56 % в самых поздних альбит-сподуменовых (табл. 43). Таким образом, и в материнском магматическом очаге, генерирующем пегматитовые расплавы-растворы, продолжается та же тенденция увеличения содержания лития, что и в ходе магматического процесса.

Дальнейшее накопление лития наблюдается и в пегматитовом процессе, поскольку во всех типах пегматитов устанавливается отчетливое увеличение содержания лития от внешних зон к внутренним. Единообразие изменения содержания лития от гранитов к пегматитам, от раннего типа пегматитов к позднему и от внешних зон к внутренним в пегматитовых телах является отличительной чертой геохимии лития по сравнению с другими редкими элементами, типоморфными для пегматитов. Правда, по мощности пегматитовых тел содержание лития не всегда возрастает до самого центра. В хорошо зональных пегматитовых телах альбитового и сподумен-микроклин-альбитового типов содержание лития в самом центре падает из-за практического отсутствия литиевых минералов в кварцевых ядрах, в зонах чешуйчатого мусковита и блокового микроклина. В целом можно говорить о возрастании содержания лития от зальбандов к центру жил.

Исходная концентрация лития в пегматитовом расплаве-растворе вносит некоторые коррективы в его распределение по мощности пегматитовых тел. При небольшом среднем содержании лития в жиле зона, содержащая его минералы, в основном сподумен, занимает центр жилы или образует маломощный пояс возле кварцевого ядра. Чем больше среднее содержание лития в жиле, тем мощнее кварц-альбит-сподуменная зона, которая в альбит-сподуменовых пегматитах, содержащих иногда свыше 0,6-0,7 % лития, может занимать почти весь объем пегматитового тела.

В сподумен-микроклин-альбитовых пегматитах главная масса лития в виде сподумена и других литиевых минералов выпадает после блокового микроклина 1, вслед за зоной которого располагается кварц-клевеландит-сподуменная зона. Однако такое положение наблюдается лишь при сравнительно низкой концентрации лития в исходном расплаве-растворе 0,05-0,2 %. При повышении среднего содержания его до 0,3-0,4 % часть избыточного лития сбрасывается в виде сподумена до образования зоны блокового микроклина 1. В результате в жиле возникают две кварц-альбит-сподуменные зоны, весьма существенно отличающиеся по парагенезису. Причем, в отличие от внутренней во внешней отсутствуют поллуцит, лепидопит, рубеллит, воробьевит, а тантал-копумбит имеет гораздо более низкое отношение тантала к ниобию.

По падению пегматитовых тел сподумен-микроклин-альбитового и альбитового типов в случае зональности первого рода содержание лития уменьшается ввиду выклинивания центральных сподуменсо-

Щелочные элементы в различных типах промышленных редкометалльных пегматитов

Компоненты и их отношения	Микроклиновые пегматиты			Микроклин-альбитовые пегматиты			Альбитовые пегматиты			Альбит-сподуменовые пегматиты		
	число изученных месторождений	содержание, %		число изученных месторождений	содержание, %		число изученных месторождений	содержание, %		число изученных месторождений	содержание, %	
		от	до		среднее	от		до	среднее		от	до
Li	20	0,005— 0,023	0,003	7	0,002— 0,396	0,115	6	0,003— 0,41	0,014	9	0,497— 0,672	0,55
Rb	5	0,046— 0,155	0,091	5	0,073— 0,455	0,182	6	0,018— 0,27	0,09	7	0,055— 0,173	0,10
Cs	5	0,002— 0,009	0,005	5	0,009— 0,340	0,103	6	0,003— 0,04	0,016	7	0,004— 0,011	0,00
Na	13	2,00— 2,59	2,29	4	2,33— 4,80	3,07	5	2,37— 6,62	4,44	7	2,81— 4,14	3,40
K	13	4,15— 8,38	5,39	4	2,42— 3,98	3,32	5	0,89— 1,72	1,29	7	1,58— 2,08	1,9
Na/K	—	—	0,4	—	—	0,9	—	—	3,4	—	—	1,8
K/Rb	—	—	59,2	—	—	18,2	—	—	14,3	—	—	19,0
K/Cs	—	—	1078,0	—	—	32,2	—	—	80,6	—	—	237,0
Rb/Cs	—	—	18,2	—	—	1,8	—	—	5,6	—	—	12,5

державших зон и зоны чешуйчатого лепидолита. Правда, кварц - клеветандит-сподуменовая зона обычно обладает большой протяженностью на глубину, поэтому часто на первых 200-300 м не обнаруживается никакого заметного изменения содержания, а в сподумен-микроклин-альбитовых пегматитах иногда оно сначала даже несколько возрастает, так как зона блокового микроклина в них выклинивается раньше сподуменовой зоны.

В альбит-сподуменовых пегматитах содержание лития часто остается без изменения даже на многие сотни метров, но в корневой части жил также понижается из-за вытеснения кварц-альбит-сподуменовой зоны краевой кварц-альбитовой зоной.

При вертикальной зональности второго рода содержание лития по падению пегматитовых тел всегда возрастает, поскольку микроклин-овые пегматиты на глубине сменяются сподумен-микроклин-альбитовыми, а последние - альбит-сподумен-овыми пегматитами.

Для лития в редкометалльных пегматитах характерен очень тесный парагенезис с натрием, а из редких элементов - с бериллием, танталом, ниобием и оловом. В сподумен-микроклин-альбитовых пегматитах к ним добавляется цезий.

Изучение баланса распределения лития в минералах показывает, что на долю сподумена приходится от 50 до 92 % в сподумен-микроклин-альбитовых пегматитах и до 99 % - в альбит-сподумен-овых (табл. 44).

Рубидий и цезий. Среднее содержание рубидия в гранитных пегматитах, включая сплюснутые и керамические, составляет 0,043 %, а цезия 0,0044 %. Промышленные типы редкометалльных пегматитов содержат в среднем 0,127 % рубидия и 0,040 % цезия, что соответственно в 6 и 54 раз выше по сравнению с материнскими гранитами. Отдельные пегматитовые жилы с полупитом содержат до 0,5 % того и другого элемента, т.е. они в 20-30 раз богаче гранитов по содержанию рубидия и в 600 раз по содержанию цезия. Судя по описаниям некоторых зарубежных пегматитов, среднее содержание цезия в жилах, по-видимому, может значительно превышать 0,5 % (Бикита, Родезия; Монтгари, Канада). Такого обогащения рубидием и особенно цезием не наблюдается ни в одном другом геохимическом процессе.

Результатом сильного накопления тяжелых щелочных элементов в сподумен-микроклин-альбитовых пегматитах является образование здесь их собственных минералов.

Рубидий значительно накапливается в пегматитах не только по своему содержанию, но и относительно калия, а цезий относительно рубидия и калия. Отношение K/Rb уменьшается от 170-200 в гранитах до 22 в промышленных редкометалльных пегматитах, а в отдельных жилах до 6, величина Rb/Cs , особенно K/Cs , понижается еще более резко соответственно от 40 до 6700-8400 в гранитах до 3 и 70 в промышленных типах редкометалльных пегматитов.

Типовые поминеральные балансы распределения
щелочных металлов в редкометалльных пегматитах

В числителе приведены средние содержания элемента в минерале,
в знаменателе - доля элемента, приходящаяся на минерал

Минералы	Содержание минерала в пробе	Сподумен-микроклин-альбитовый пегматит, %			Содержание минерала в пробе	Альбит-сподуменный пегматит, %		
		Li	Rb	Cs		Li	Rb	Cs
Альбит	25	<u>0,01</u> 0,4	<u>0,01</u> 0,5	<u>0,005</u> 0,34	30	<u>0,005</u> 0,2	<u>0,008</u> 2,46	<u>0,004</u> 14,0
Микроклин	20	<u>0,005</u> 0,18	<u>1,5</u> 63,69	<u>0,1</u> 5,5	12	<u>0,004</u> 0,06	<u>0,5</u> 61,6	<u>0,03</u> 43,07
Сподумен	15	<u>3,0</u> 80,6	<u>0,015</u> 0,43	<u>0,03</u> 1,2	22	<u>3,5</u> 99,35	<u>0,01</u> 2,2	<u>0,005</u> 13,22
Кварц	30	<u>0,0025</u> 0,1	<u>0,005</u> 0,32	<u>0,002</u> 0,16	30	<u>0,003</u> 0,12	<u>0,002</u> 0,65	<u>0,001</u> 3,6
Мусковит	3	<u>0,06</u> 0,3	<u>1,8</u> 11,5	<u>1,5</u> 1,2	4	<u>0,04</u> 0,21	<u>0,8</u> 32,8	<u>0,05</u> 24,0
Лепидолит	4	<u>2,5</u> 18,0	<u>1,5</u> 21,2	<u>0,5</u> 5,5		-	-	-
Берилл	0,4	<u>0,3</u> 0,2	<u>0,15</u> 0,13	<u>2,0</u> 2,2		-	-	-
Поллуцит	1	<u>0,06</u> 0,1	<u>1,0</u> 2,12	<u>30,0</u> 83,5		-	-	-
Турмалин, апатит, гранат и др.	1,6	<u>0,05</u> 0,12	<u>0,02</u> 0,06	<u>0,01</u> 0,4	2	<u>0,03</u> 0,08	<u>0,01</u> 0,21	<u>0,005</u> 2,4
Всего	100	0,55	0,47	0,35	100	0,77	0,097	0,008

Среднее содержание цезия в различных парагенетических типах редкометалльных пегматитов неодинаково и колеблется в очень широких пределах: от 0,005 до 0,100 (см. табл. 41), т.е. крайние значения отличаются в 20 раз. У рубидия от типа к типу пегматитов колебания среднего содержания гораздо менее значительны 0,1–0,2 %.

Наименьшие содержания цезия и рубидия свойственны микроклиновым и альбит-сподуменовым пегматитам. Эти типы представляют собой соответственно начальный и конечный члены в последовательном ряду эволюции магматических очагов, генерирующих пегматитовые расплавы. Уменьшение содержания цезия в начале и к концу эволюционного ряда вполне закономерно, поскольку данные типы пегматитов граничат соответственно с гранитами и гидротермально-пневматопитовыми образованиями, которые по сравнению с пегматитами обеднены этими элементами.

Наиболее высокая концентрация рубидия и цезия наблюдается в сподумен-микроклин-альбитовых пегматитах, являющихся центральным членом эволюционного пегматитового ряда. В этих пегматитах Rb/Cs, K/Rb и K/Cs имеют самые низкие значения, а в альбит-сподуменовых и микроклиновых достигают наивысших значений. Из этого можно сделать вывод, что распределение рубидия и особенно цезия по типам пегматитов обуславливается не их следованием за калием, который обычно считается их элементом-лидером, так как в этом случае наивысшее содержание данных элементов должно было бы иметь место в микроклиновых пегматитах, отличающихся наибольшим содержанием калия (см. табл. 41).

Для высоких концентраций рубидия и цезия весьма характерна постоянная ассоциация сразу со всеми щелочными металлами, а также с бериллием и в особенности с танталом.

По мощности жил, не содержащих собственных цезиевых минералов, т.е. микроклиновых, альбитовых и альбит-сподуменовых пегматитов, содержание рубидия и цезия изменяется примерно симбатно калию и отчетливо возрастает в направлении от краевых к центральным зонам, что, без сомнения, является отражением основной геохимической тенденции данных элементов — накапливаться к концу магматического процесса. Возрастание содержания рубидия и цезия к центру жил в пегматитах происходит благодаря двум причинам. Во-первых, рассеяние рубидия и цезия в одном и том же минерале в целом также возрастает с ходом процесса. Во-вторых, в перечисленных типах к центру жил увеличивается и содержание калия, к которому геохимически тяготеют рубидий и цезий.

Полной симбатности в распределении калия, рубидия и цезия не наблюдается, так как разные зонообразующие минералы неодинаково поглощают редкие щелочные элементы, например слюды обычно богаче микроклина по содержанию рубидия и цезия.

В наиболее богатых рубидием и цезием сподумен-микроклин-альбитовых пегматитах наивысшие содержания рубидия обнаруживают

микроклин, лепидопит, поллуцит, розовый мусковит, розовый турмалин. Распределение рубидия по мощности жил всецело зависит от распределения этих минералов.

Наивысшее содержание цезия, достигающее иногда многих процентов, наблюдается либо в самом центре жил, если отсутствует кварцевое ядро, либо непосредственно возле последнего. В центральных частях пегматитовых тел валовое содержание цезия иногда намного превышает содержание рубидия. Это редкий случай в природе, когда порода содержит цезия больше, чем рубидия. По мощности пегматитовых тел всех типов Rb/Cs, K/Rb и K/Cs, как правило, уменьшаются к центру жил.

В отличие от рубидия, который геохимически сильно тяготеет к калию, цезий довольно близко следует за калием лишь в тех случаях, когда он не образует собственного минерала поллуцита. Сильная концентрация цезия на конечных стадиях пегматитового процесса позволяет ему "вырваться из-под власти" калия, и его пути миграции сходятся здесь с натрием, поскольку поллуцит парагенетически всегда тесно связан с зоной меккопластинчатого альбита — самой поздней из всех альбитовых зон. Даже в тех случаях, когда поллуцит образует собственную зону, в ней всегда значительна примесь альбита и почти нет микроклина.

На поздних стадиях пегматитового процесса геохимические пути миграции цезия также сходятся с литием. Поллуцит всегда ассоциирует с минералами лития — лепидопитом, сподуменом, амблигонитом, петалитом, эвкрипитом, литиево-цезиевым бериллом, литиевым турмалином и т. п. По падению жил содержание как рубидия, так и особенно цезия уменьшается.

Таким образом, содержание рубидия и цезия от самого раннего микроклинового типа пегматитов, расположенного ближе всех других редкометалльных пегматитов к материнскому очагу, к сподумен-микроклин-альбитовому довольно быстро возрастает, а затем уменьшается к поздним типам пегматитов — альбитовому и альбит-сподуменовому, расположенным на наибольшем удалении от материнского очага. По мощности и падению пегматитовых тел распределение рубидия в целом симбатно калию, т.е. возрастает от альбандов к центру и от корней к верхам жил, а у цезия эта симбатность нарушается более резким накоплением к центру и верхам жил.

Согласно поминеральному балансу распределения редких щелочных металлов, основная масса рассеянного рубидия заключена в микроклине, на долю которого в сподумен-микроклин-альбитовых пегматитах приходится 70–82 % этого элемента, остальная — в основном в мусковите и лепидопите; а в альбит-сподуменовых 50–85% содержится рубидия (см. табл. 43), причем его доля в мусковите возрастает до 25–40%, так как здесь сравнительно мало калишпата.

ОКОЛОПЕГМАТИТОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ

За последние годы было установлено, что в пределах рудных полей редкометальных пегматитов широко развиты цезиеносные околопегматитовые метасоматиты, которые, будучи представлены в основном цезиевым биотитом и холмквиститом, нередко несут концентрации цезия и рубидия, соизмеримые с концентрациями в пегматитовых жилах.

Впервые холмквистит и цезиевый биотит были обнаружены в экзоконтактах пегматитовых жил 50–70 лет назад.

Из всех парагенетических типов пегматитов наиболее важными в промышленном отношении на редкие щелочные металлы являются альбит-сподуменовые и сподумен-микроклин-альбитовые пегматиты, с которыми связаны и наиболее значительные проявления метасоматитов.

Метасоматиты в связи со сподумен-микроклин-альбитовыми пегматитами. Пегматитовое поле расположено в пределах северо-западного крыла антиклинальной структуры в зоне сочленения протерозойских осадочно-метаморфических пород с архейскими образованиями. Пегматиты залегают среди биотитовых, двуслюдяных, андалузит-биотитовых, биотит-амфиболовых, амфиболовых сланцев и ортоамфиболитов. Свиты пегматитовых жил имеют крутое юго-западное $60-90^{\circ}$ падение и субмеридиональное простирание, значительно реже северо-восточное $40-50^{\circ}$ падение.

Метасоматиты развиты как в экзоконтакте пегматитовых жил (приконтактные метасоматиты), так и вдоль трещин, секущих вмещающие породы в межпегматитовых пространствах (трещинные метасоматиты).

Метасоматические изменения вмещающих пород представлены амфибололизацией (в том числе холмквиститизацией), биотитизацией, протопитонитизацией, мусковитизацией, турмалинизацией, иногда отмечается альбитизация, микроклинизация и окварцевание, реже хлоритизация и карбонатизация. В зависимости от процентного соотношения метасоматических минералов в трещинных и приконтактных метасоматитах последние можно подразделить на следующие: 1) цезий-биотитовые; 2) холмквистит-цезий-биотитовые и 3) холмквиститовые. При этом в каждом из выделенных типов могут присутствовать протопитонит, мусковит, турмалин и др. Согласно поминеральному балансу распределения редких щелочных металлов, в холмквиститовых метасоматитах основная доля лития связана с холмквиститом (60–80%), а в холмквистит-цезий-биотитовых и цезий-биотитовых метасоматитах подавляющая масса (50–80%) редких щелочных металлов фиксируется в цезиевом биотите и частично мусковите.

Петрографическое изучение приконтактных метасоматитов показывает неравномерность слагающих их минеральных ассоциаций, свидетельствующую об относительной разновременности их форми —

рования по следующей схеме: $Cs = Би + Мус \rightarrow Хлм + Прот \rightarrow Турм$. При этом ассоциация $Cs = Би + Мус$ является общей как для всех типов приконтактовых метасоматитов, так и для трещинных. Отличие состоит лишь в соотношении между новообразованными минералами и незамещенной долей исходной породы. Формирование же $Хлм + Прот + Турм$ (иногда вплоть до полного замещения вышеуказанных ассоциаций) пространственно связано с пегматитовыми жилами и зависит как от геохимической специализации последних, так и от интенсивности проявления в них процессов поздней альбитизации и кварц-мусковитизации.

Трещинные метасоматиты развиты на различном удалении от пегматитовых жил и имеют простой состав: обычно это в различной степени биотитизированные и (или) обогащенные цезием вмещающие породы с незначительным количеством холмквистита, мусковита и др. В непосредственной близости от пегматитовых жил трещинные метасоматиты секутся пегматитами с экзоконтактовыми оторочками, имеющими ориентировку, соответствующую элементам залегания двух главных пегматитокапализующих систем трещин с азимутами падения $230-275^\circ < 50-80^\circ$ и $110-140^\circ < 70-90^\circ$. В межпегматитовых пространствах трещинные метасоматиты распределены неравномерно, при этом не наблюдается зависимости содержаний в них редких щелочных металлов от мощности залегающих рядом пегматитовых тел, а также равномерного снижения концентраций этих элементов по мере удаления от пегматитов. Напротив, в метасоматитах, расположенных на значительном удалении от пегматитов, содержания редких щелочных металлов, как правило, соизмеримы, а иногда и больше, чем в метасоматитах, развитых в непосредственной близости от пегматитов.

При изучении распределения редких щелочных металлов по зонам дробления и трещиноватости во вмещающих породах с помощью разработанного авторами структурно-геохимического анализа [Овчинников Л.Н., Кременецкий А.А., Скрябин В.Ю., 1976] была установлена следующая последовательность формирования окологматитовых метасоматитов.

В процессе регионально-метасоматических изменений допегматитового этапа концентрации лития, рубидия и цезия в кварц-биотитовых сланцах сохраняются без изменений, а в амфиболитах и амфиболовых сланцах наблюдается статистически значимое увеличение среднего содержания цезия за счет появления биотита - минерала - концентратора этого элемента.

Метасоматические изменения, связанные с предпегматитовым трещинным метасоматозом, приводят к образованию цезий-биотитовых метасоматитов и сопровождаются резким увеличением содержания лития, рубидия и цезия.

На завершающих стадиях кристаллизации пегматитов в них широко проявились процессы альбитизации, окварцевания и мусковитизации. Альбитизация микроклина, сподумена и поллуцита пег-

матитов сопровождалась формированием секущего холмквистита в приконтактовых цезий-биотитовых метасоматитах, что привело к еще большему увеличению в них содержания лития и уменьшению рублидия и цезия.

Более поздние окварцевание и мусковитизация в основном в эндоконтактовых зонах и вдоль трещин, секущих пегматиты, а также в приконтактовых метасоматитах (часто с турмалином) сопровождались резким падением в последних содержаний лития, рублидия и цезия соответственно до 0,03-0,09, 0,01-0,05 и 0,005-0,02%. Это свидетельствует о том, что аутометасоматические преобразования пегматитов как в щелочную стадию (холмквиститизация), так и в кислотную (окварцевание, мусковитизация и турмалинизация) не могут привести к формированию цезий-биотитовых метасоматитов, что и предполагается большинством исследователей. Эти процессы, наоборот, обуславливают сначала резкое уменьшение концентраций рублидия и цезия, а затем и вынос всех редких щелочных металлов.

Метасоматические процессы этапа постпегматитовой активизации выражены в диафорическом изменении, приводящем к дальнейшему уменьшению концентраций всех редких щелочных элементов.

Выявленные стадии формирования трещинных и приконтактовых метасоматитов в первую очередь доказывают полигенность и гетерохронность формирования в породах, вмещающих пегматитовые жилы, первичных геохимических ореолов, являющихся важным поисковым признаком. Иными словами, устанавливаемые различными способами геохимические аномалии в пределах пегматитовых полей являются результатом последовательного наложения концентраций щелочных и других металлов на одни и те же благоприятные в структурном отношении зоны. Так, на предпегматитовой стадии, с которой связаны проявления трещинного метасоматоза (привнос и фиксация редких щелочных металлов в исходные метаморфические породы с образованием цезиевого биотита, холмквистита 1 и др.), образуется предпегматитовый площадной ореол. Характерными признаками этого ореола являются: 1) низкая контрастность (содержания лития, рублидия и цезия здесь в 1,5-5 раз выше фоновых концентраций); 2) неодинаковый характер распределения лития, рублидия и цезия, определяемый как различной литологией, так и неравномерным распространением зон трещинных метасоматитов; 3) большой размер ореола, выходящий на многие сотни метров за пределы развития пегматитовых жил и их серий.

В синпегматитовую и в основном позднепегматитовую стадии, с которыми связаны проявления исключительно приконтактовых метасоматитов, формируются локальные ореолы отдельных жил или их серий. Характерными признаками этих ореолов являются: 1) высокая контрастность (содержания лития, рублидия и цезия в 10-30 раз выше таковых в предпегматитовом региональном ореоле и в

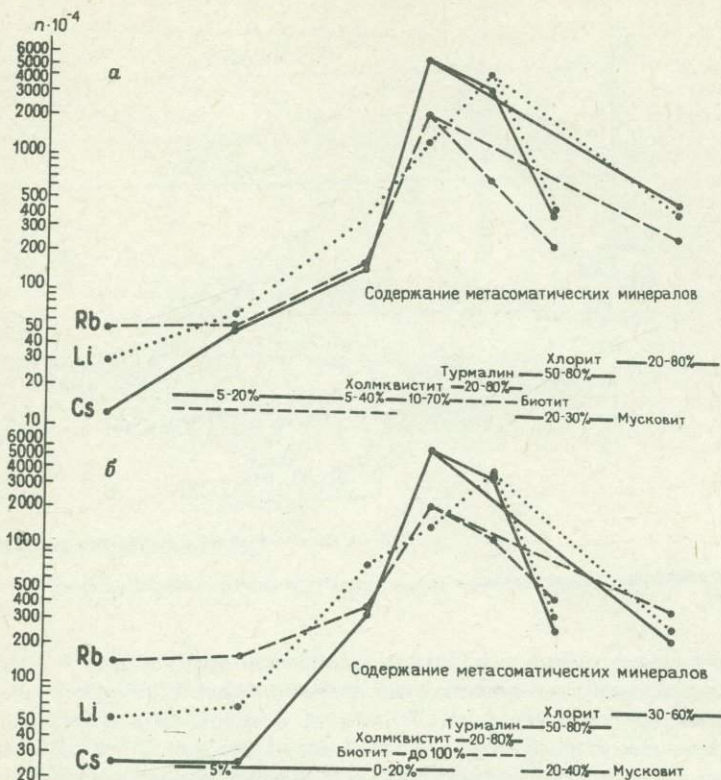
150-450 раз выше фона); 2) небольшие размеры ореолов, исчисляемые сантиметрами и первыми метрами; 3) устойчивый характер распределения лития, рубидия и цезия в пределах ореола, определяемого геохимической специализацией отдельной пегматитовой жилы или пегматитовой серии, а также характером и интенсивностью позднепегматитовых процессов. Кроме того, в локальных ореолах опять-таки в зависимости от геохимической специализации пегматитов отмечаются резко повышенные содержания и других элементов: бора, фтора, олова, бериллия, тантала, ниобия, мышьяка и др.

С целью определения более четких границ распространения ореола, т.е. установления значимых отличий его, с одной стороны, от фона, с другой - от локальных ореолов, были вычислены индикаторные отношения $K/(Rb + Cs)$, Cs/Rb , $Li/(Rb + Cs)$. Тенденции изменения этих отношений, выявленные в ходе формирования метасоматитов, показывают, что наиболее информативным является $K/(Rb + Cs)$. Так, в амфиболитах и кварц-биотитовых сланцах, развитых за пределами пегматитового поля (фон), значения этого отношения всегда больше 100 и составляют соответственно в среднем 189 и 140. Для этих же пород, развитых в пределах площадного ореола, значения отношения колеблются от 100 до 10 и составляют в среднем 33 и 40. Для локальных ореолов, приуроченных к зонам развития экзоконтактовых цезий-биотитовых или холмквиститовых метасоматитов, значения $K/(Rb + Cs)$ всегда ниже 10 и составляют соответственно 1,6-2,7 и 2,0-2,5.

Метасоматиты в связи с альбит-сподуменовыми пегматитами. Пегматиты, с которыми связаны метасоматиты, приурочены к метагаббро-анортозитовому массиву, расположенному в зоне регионального разлома, отделяющего архейские гранито-гнейсы от нижнепротерозойских образований, представленных толщей кристаллических сланцев, гнейсов, амфиболитов и метаконгломератов. Наряду с альбит-сподуменовыми встречаются также пегматиты микроклин-альбитовые, иногда мусковитизированные. При этом альбит-сподуменовые пегматиты залегают исключительно среди пород основного состава (метагаббро-анортозитов и амфиболитов), тогда как пегматиты других типов располагаются среди пород любого состава, включая амфиболовые, биотитовые и гранат-биотитовые гнейсы.

Наиболее крупный участок развития окопегматитовых метасоматитов представляет собой полосу юго-восточного простирания, приуроченную к тектоническому шву, отделяющему с северо-востока массив метагаббро-анортозитов от олигоклазовых гнейсо-гранитов фундамента. Полоса метасоматитов расположена в 300 м от лежачего бока жильной серии альбит-сподуменовых пегматитов, имеющих то же простирание.

Проведенное авторами детальное картирование данной полосы метасоматитов показало, что здесь развита пачка в различной



Этапы и стадии генеза Магма- генеза Тизма	До pegmatitovый		Pegmatitovый			После pegmatitovый
	Региональный метаморфизм (эпидот-амфиболитовая фация)	Региональный метасоматоз (биотитизация и мусковитизация)	Пред pegmatitovый	Син pegmatitovый	Поздн pegmatitovый	
Накопление осадочно-вулканогенных толщ и внедрение интрузий основного состава	Внедрение интрузий среднего и кислого состава	Локальный трещинный метасоматоз (биотитизация)	Околоконтактный метасоматоз	Биотитизация	Щелочная стадия (турмалинизация, мусковитизация)	Диафорез (хлоритизация и карбонатизация)
Доскладчатый	Ранне-складчатый	Позднескладчатый	Внедрение pegmatitovых тел			Внедрение даек диабазов
			Орогенный			Активизация

Рис.13. Изменение средних содержаний лития, рубидия и цезия в процессе метасоматических преобразований амфиболовых (а) и кварц-биотитовых (б) сланцев месторождения

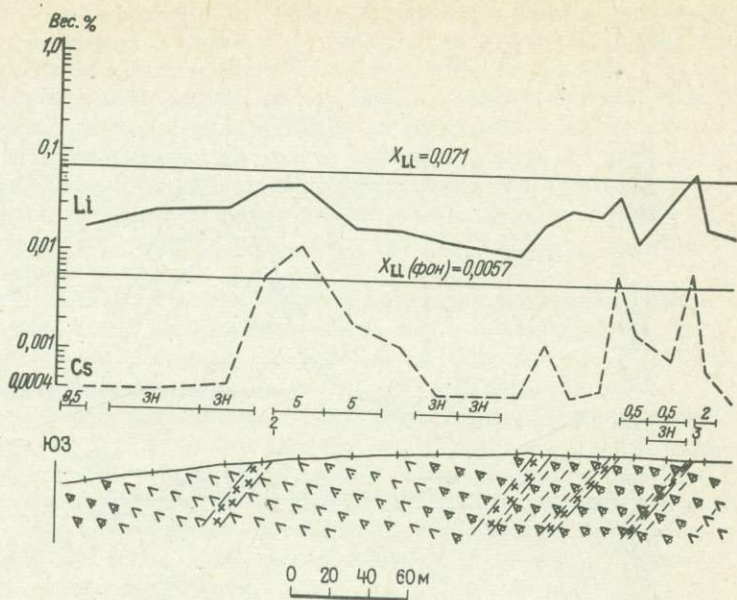
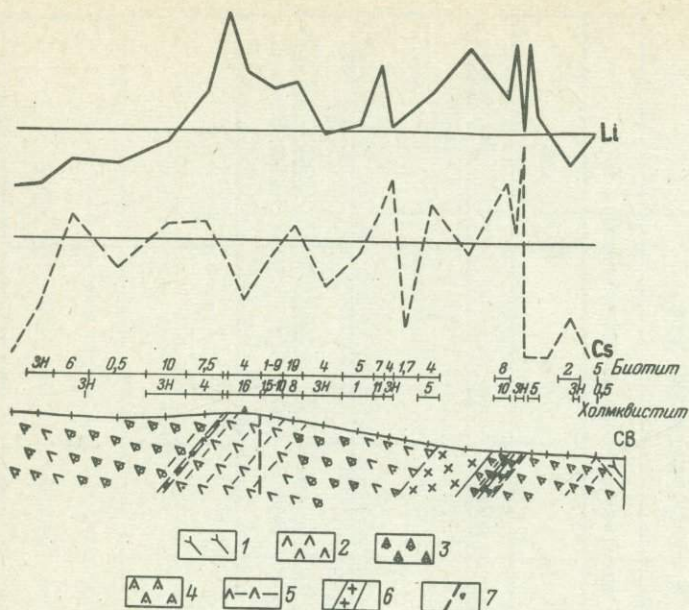


Рис. 14. Поперечный геолого-геохимический разрез

1 — амфиболовые сланцы (амфиболиты); метагаббро-анортозиты; 2 лейкократовые, 3 — нарушения

степени метасоматически измененных метаморфических пород, представленных преимущественно амфиболитами и амфиболовыми сланцами (роговая обманка, 70–90 %, в ассоциации с плагиоклазом, кварцем и ильменитом), переслаивающимися с роговообманковыми, гранат-роговообманковыми и биотитовыми гнейсами; изредка отмечаются линзовидные прослои высокоглиноземистых пород (ставролит-антофиллитовые сланцы). Это, а также довольно выдержанный состав и мощность перечисленных выше разновидностей метаморфических пород позволяют отнести их к аналогичным по составу нижнепротерозойским образованиям, вмещающим массив метагаббро-анортозитов и широко развитым в его юго-западном обрамлении. Каждая из разновидностей метаморфических пород характеризуется устойчиво повышенным (в 10–20 раз относительно соответствующих кларков) содержанием лития при близких к кларковым содержаниям рубидия и цезия (табл. 45). В тех случаях, когда в исходных породах отмечаются новообразования биотита и (или) холмквистита, концентрации всех редких щелочных металлов соответственно увеличиваются, что позволяет отнести зоны биотитизации и холмквиститизации к трещинным метасоматитам площадного типа.

Околопегматитовые метасоматиты развиты не только в охарактеризованной полосе, но и непосредственно в пределах мета-



массива метагаббро-анортозитов.

зократовые, 4 – меланократовые, 5 – рассланцованные; 6 – пегматиты; 7 – разрывные

габбро-анортозитового массива: в экзоконтактных зонах пегматитов и на различном удалении от них. Данные о распределении редких щелочных металлов в пегматитах и вмещающих их метагаббро-анортозитах представлены в табл. 46 и на рис. 13. За фоновое принято среднее содержание лития, рубидия и цезия в одном из массивов метагаббро-анортозитов, пищевых пегматитов и расположенном в нескольких километрах к северу от описываемого пегматитового поля.

Метагаббро-анортозиты, вмещающие пегматиты, представлены лейко-, мезо- и меланократовыми разновидностями с отчетливо проявленной в отдельных случаях трахитоидностью. Породы состоят из амфибола (5-85%), плагиоклаза от № 60-70 нередко до № 40-35 (20-85%), минералов группы эпидота (до 30%) и рудных. Амфиболы неизменных метагаббро-анортозитов представлены обыкновенной роговой обманкой, содержащей 0,24% калия, 0,57% натрия, 0,0032% лития, 0,002% рубидия, <0,0005% цезия.

Пегматиты северо-восточной части массива характеризуются более высокими относительно юго-западной части содержаниями лития и несколько пониженными цезия. Метагаббро-анортозиты, вмещающие пегматиты, в целом заметно обогащены редкими щелочными металлами и особенно литием (сред-

Редкие щелочные элементы в метасоматически
измененных метаморфических породах

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе – средние содержания и в скобках число проб

Характер метасоматических изменений	Амфиболовые сланцы (амфиболиты), %			Гранат-амфиболовые парагнейсы, %		
	Li	Rb	Cs	Li	Rb	Cs
Биотитизация и холмквиститизация отсутствуют	<u>0,0024-0,085</u> 0,039(30)	<u>0,0005-0,004</u> 0,0018(30)	- 0,00025(1)	<u>0,017-0,029</u> 0,021(6)	<u>0,0005-0,007</u> 0,0017(6)	<u>0,00025-0,0014</u> 0,0004(6)
Биотитизация до 1 %	-	-	-	<u>0,027-0,030</u> 0,028(3)	<u>0,003-0,022</u> 0,01(3)	<u>0,00025-0,0039</u> 0,0015(3)
То же, 7-25 %	-	-	-	<u>0,031-0,13</u> 0,067(3)	<u>0,005-0,10</u> 0,05(3)	<u>0,00025-0,017</u> 0,0078(3)
Биотитизация 5-18 % и холмквиститизация до 1 %	<u>0,087-0,088</u> 0,088(2)	<u>0,02-0,036</u> 0,028(2)	<u>0,00025-0,0049</u> 0,0026(2)	<u>0,055-0,12</u> 0,079(3)	<u>0,0005-0,077</u> 0,04(3)	<u>0,00025-0,017</u> 0,0086(3)
Холмквиститизация до 1 %	<u>0,054-0,07</u> 0,06(3)	<u>0,0005-0,004</u> 0,0025(3)	- 0,00025(1)	-	-	-
То же, 1-50 %	Не опр.	<u>0,0005-0,002</u> 0,001(4)	- 0,00025(1)	-	-	-

Редкие щелочные элементы в метагаббро-анортозитах и их метасоматически измененных разновидностях

В числителе приведены значения содержаний от до, в знаменателе – средние содержания и скобках – число проб

Характер метасоматических изменений	Северо-восточная часть массива, %			Юго-западная часть массива, %		
	Li	Rb	Cs	Li	Rb	Cs
Биотитизация и холмквиститизация отсутствуют	$\frac{0,0026-0,072}{0,0038(8)}$	$\frac{0,001-0,004}{0,002(8)}$	$\frac{0,00025-0,0007}{0,0003(8)}$	$\frac{0,0011-0,003}{0,02(7)}$	$\frac{0,0005-0,003}{0,0016(7)}$	$\frac{0,00025-0,0012}{0,00045(7)}$
Биотитизация до 1%	$\frac{0,013-0,047}{0,035(5)}$	$\frac{0,0005-0,016}{0,00057(5)}$	$\frac{0,00025-0,0047}{0,0018(5)}$	$\frac{0,014-0,033}{0,022(14)}$	$\frac{0,00025-0,022}{0,0097(14)}$	$\frac{0,00025-0,0022}{0,00042(14)}$
То же, 1–15%	$\frac{0,031-0,13}{0,066(8)}$	$\frac{0,0001-0,1}{0,032(8)}$	$\frac{0,00025-0,038}{0,0097(8)}$	$\frac{0,015-0,036}{0,023(6)}$	$\frac{0,001-0,007}{0,005(6)}$	$\frac{0,00025-0,002}{0,001(6)}$
Биотитизация (ед. зн.) 18% и холмквиститизация до 1%	$\frac{0,023-0,091}{0,054(14)}$	$\frac{0,001-0,16}{0,038(14)}$	$\frac{0,00025-0,038}{0,0088(14)}$	$\frac{0,045-0,073}{0,059(2)}$	$\frac{0,002-0,023}{0,012(2)}$	$\frac{0,00025-0,0037}{0,002(2)}$
Биотитизация 1–20% и холмквиститизация 1–19%	Не опр.	$\frac{0,017-0,072}{0,041(12)}$	$\frac{0,0012-0,13}{0,008(12)}$	–	–	–
Холмквиститизация до 1%	$\frac{0,042-0,1}{0,07(5)}$	$\frac{0,0005-0,031}{0,006(5)}$	$\frac{0,00025-0,0085}{0,0019(5)}$	–	–	–
То же, 1–70%	$\frac{0,052-1,16}{0,035(5)}$	$\frac{0,001-0,004}{0,003(5)}$	$\frac{0,00025-0,0014}{0,0005(5)}$	$\frac{-}{0,024(1)}$	$\frac{-}{0,0013(1)}$	$\frac{-}{0,002(1)}$

нее содержание лития 0,071 %, тогда как в фоновых породах оно составляет 0,0057 %, (см. табл. 45). При этом различная геохимическая специализация пегматитовых жил в значительной степени обусловила и резко отличный характер изменения соответствующих участков вмещающих их пород. Анализируя закономерности распределения цезия во вмещающих породах юго-западной части массива на различном удалении от пегматитовых жил (рис. 14), можно заметить, что на расстоянии 20–40 м и более от жилы содержание цезия соответствует содержанию в фоновых породах метагаббро-анортозитового массива. Это, а также сходный с фоновыми метагаббро-анортозитами характер биотитизации описываемых метагаббро-анортозитов позволяет отнести проявления регионального калиевого метасоматоза в исходных метаморфических породах к допегматитовому этапу. На расстоянии 20 м и ближе по направлению к пегматитовым жилам содержания цезия и особенно лития обычно увеличиваются до 0,01 и 0,05 % соответственно. Отсутствие в этом интервале явно новообразованных минералов (биотит-2, холмквистит) свидетельствует о фиксации редких щелочных металлов в решетках метаморфогенных амфиболов и регионально-метасоматического биотита. Развитие новообразованных биотит-2 до 10 % и холмквистита до 10 % отчетливо устанавливается лишь в экзоконтактных зонах пегматитовых жил, где концентрация рубидия 0,16 % и цезия 0,0035 %.

Иная картина наблюдается во вмещающих породах северо-восточной части массива метагаббро-анортозитов; здесь практически сплошь по всей длине разреза (см. рис. 14) отчетливо проявлены наложенная биотитизация (биотит-2 0,5–20 %) и холмквиститизация (холмквистит 0,5–15 %). Средние содержания в метасоматически измененных метагаббро-анортозитах рубидия 0,0015–0,31 %, цезия 0,0003–0,053 %. Метагаббро-анортозиты в экзоконтактах пегматитовых жил обычно рассланцованы и изменены вплоть до биотит-холмквиститовых (иногда турмалин-биотит-холмквиститовых) и антимонминеральных холмквиститовых метасоматитов. Роговая обманка из приконтактных метасоматитов окрашена в яркие синие-зеленые тона и представляет собой субщелочную разновидность, являющуюся крайним членом ряда метасоматически измененной исходной обыкновенной роговой обманки. Биотит развивается явно позже амфиболов; имеет характерную коричневую окраску и по составу (от слабо к сильно метасоматически измененным породам) охватывает почти весь ряд до аннита (4,5 % MgO; 24,4 % FeO) до флогопита (21,5 % MgO; 1,96 % FeO). Биотит, являясь главным концентратором всех редких щелочных металлов, наиболее обогащен ими в экзоконтактных зонах: рубидий 0,39–0,70 %, цезий 0,25–0,9 %. Содержание лития в биотите на значительном удалении от пегматитовых жил практически не изменяется 0,21–0,26 %, тогда как концентрации рубидия и цезия несколько снижаются соответственно до 0,51–0,23 и 0,13–0,95 %. Холмквистит

образуется еще позже биотита, рассекая его, и в непосредственном контакте с пегматитовыми жилами слагает монохлмквиститовые створочки мощностью 2-8 см.

Проведенное авторами [Кременешкий А.А., Скрябин В.Ю., Овчинников Л.Н., 1977] структурно-геохимическое изучение месторождения с учетом типов минерализации, приуроченных к определенным системам трещин, позволило выделить этапы минералообразования - допегматитовый, пегматитовый и постпегматитовый - и доказать возрастную последовательность различных стадий пегматитового этапа: образование предпегматитовых литий-, рубидий- и цезиеносных трещинных метасоматитов → внедрение пегматитового расплава и его кристаллизация → кристаллизация сподумена → образование позднепегматитовых литийносных (хлмквиститовых) экзоконтактовых метасоматитов.

Полученные выводы хорошо согласуются с данными о пространенности метасоматитов в

пределах пегматитового поля: маломощные зоны в экзоконтактах пегматитовых жил (локальные геохимические ореолы), а также широкие продуктивные зоны на значительном удалении от последних и зараженность литием всего массива в целом (площадной геохимический ореол). При этом значения $K/(Rb + Cs)$ (рис. 15) последовательно уменьшаются от допегматитового этапа (региональная биотитизация) к предпегматитовой стадии пегматитового этапа (площадной геохимический ореол) и позднепегматитовой (локальные геохимические ореолы).

Значения $Li/(Rb + Cs)$ колеблются в интервале от 3 до 16 и наряду с указанными выше значениями $K/(Rb + Cs)$, которые заключены в интервале 75-30, могут служить надежной характеристикой при оконтуривании площадного геохимического ореола, являющегося важным поисковым признаком выявления новых перспективных участков развития редкометалльных пегматитов.

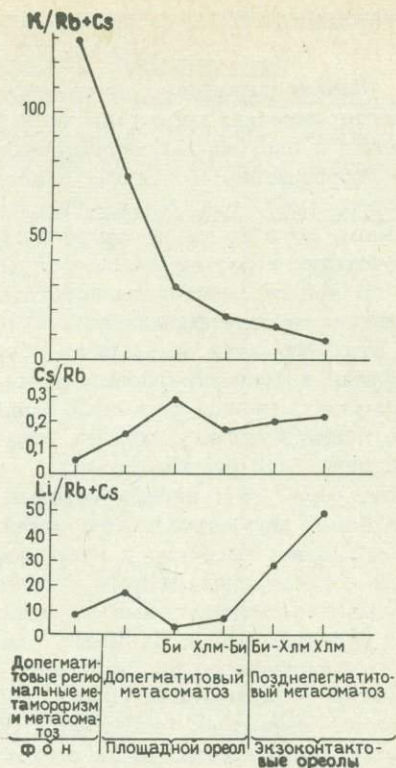


Рис. 15. Изменение индикаторных геохимических отношений в процессе метасоматического изменения метагаббро-анортозитов северо-восточной части массива метагаббро-анортозитов

ГРЕЙЗЕН-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ

Данная формация охватывает не только собственно грейзеновые месторождения, представленные циннвальдитовыми грейзенами, но также и олигоклаз-флогопитовые жилы и сплюдисто-флюоритовые месторождения. Последние некоторыми исследователями [Н.И. Говоров, 1960 г.] относятся к специфическим апокарбонатным грейзенам, хотя по температуре и способу образования они уже соответствуют мезотермальным гидротермам.

В данной работе для простоты и краткости описания мы их объединяем в одну формацию. В геохимии редких щелочных металлов у этих формаций есть много общего. Во-первых, основными носителями и концентраторами лития, рубидия и цезия во всех месторождениях данной формации являются слюды: циннвальдит, флогопит, литиевый мусковит, эфесит, маргарит и др. Во-вторых, уровень концентрации редких щелочных металлов в них в общем сходный (см. табл. 39): первые десятые доли процента лития и рубидия и не более двух-трех сотых долей процента цезия. Если в этих образованиях, особенно в циннвальдитовых и апокарбонатных грейзенах концентрации лития и рубидия иногда становятся сопоставимой с цезиево-литиеносными пегматитами, то по содержанию цезия они на порядок беднее их. Цезий здесь тоже никогда не представляет самостоятельного практического интереса, хотя его можно извлекать вместе с литием и рубидием, поскольку он присутствует в одних и тех же минералах (табл. 47). Однако по сравнению с кларком гранитов концентрация цезия в грейзен-гидротермальных образованиях выше в 20-30 раз, тогда как рубидий всего в 10-15 раз, а литий в 50-100 раз.

Любопытно отметить, что в грейзен-гидротермальных месторождениях вольфрама и бериллия содержание редких щелочных металлов на порядок ниже. Например, по девяти пробам руды одного из месторождений гюбнерита содержание лития составляет 0,0015-0,0052 %, в среднем 0,0029 %; рубидия 0,001-0,021 %, в среднем 0,0037 %; цезий вообще не обнаружен (менее 0,0005 %). В таких месторождениях даже в берилле, очень "гостеприимном" к цезию, содержание этого элемента составляет не более первых сотых долей процента.

Если в гранитных пегматитах литий, цезий и в какой-то степени рубидий обладают неравномерным характером распределения в жилах из-за их зонального строения, то для грейзеновых месторождений характерна большая выдержанность содержания этих металлов как по мощности, так и по падению рудных тел. Так, например, по 37 пробам, отобранным по апокарбонатным грейзенам (сплюдисто-флюоритовые руды), содержания лития колеблются всего от 0,31 до 0,51 %, в среднем 0,42 %; рубидия от 0,42 до 0,61 %, в среднем 0,53 %; цезия от 0,020 до 0,029 %, в среднем 0,024%.

Содержание лития, рубидия и цезия по падению в олигоклаз-флю-

Типовой поминеральный баланс распределения редких щелочных металлов в олигоклаз-флогопитовых жилах

В числителе приведены значения содержаний металла в минерале, в знаменателе — доля элемента, приходящаяся на минерал

Минерал	Содержание минерала в руде, %	Li, %	Rb, %	Cs, %
Флогопит	68	—	$\frac{0,3}{87,1}$	$\frac{0,04}{94,8}$
Мусковит	10	—	$\frac{0,3}{12,4}$	$\frac{0,01}{3,4}$
Плагиоклаз	6	$\frac{0,002}{0,01}$	$\frac{0,002}{0,01}$	$\frac{0,001}{0,2}$
Кварц	2	$\frac{0,001}{0,00}$	$\frac{0,003}{0,00}$	$\frac{0,001}{0,07}$
Актинопит	2	$\frac{0,01}{0,1}$	$\frac{0,005}{0,00}$	$\frac{0,0005}{0,03}$
Хлорит	3	$\frac{0,014}{0,2}$	$\frac{0,005}{0,01}$	$\frac{0,0007}{0,1}$
Маргарит	3	$\frac{0,37}{4,3}$	$\frac{0,006}{0,01}$	$\frac{0,0006}{0,07}$
Тальк	2	$\frac{0,08}{0,76}$	$\frac{0,006}{0,01}$	$\frac{0,0075}{0,03}$
Берилл	1,2	$\frac{0,03}{0,17}$	$\frac{0,01}{0,01}$	$\frac{0,03}{1,2}$
Флюорит, турмалин, апатит, роговая обманка и др.	2,8	$\frac{0,02}{0,27}$	$\frac{0,01}{0,01}$	$\frac{0,001}{0,1}$
Всего	100	0,21	0,24	0,03

гопитовых жилах остается почти неизменным на глубине в несколько сотен метров. Аналогично положение в апокарбонатных грейзенах. В этом данные образования резко отличаются от редкометалльных гранитов, в которых даже на глубине 100 м содержание всех редких металлов падает в несколько раз.

Для парагенезиса редких щелочных металлов в грейзен-гидротермальных образованиях весьма характерны фтор, бериллий, ренге молибден и цветные металлы. Этим они существенно отличаются от парагенезиса редкометалльных гранитов, для которых характерны тантал, ниобий и олово, хотя многие исследователи считают, что редкометалльные граниты образуются в процессе грейзенизации и альбитизации обычных гранитов.

КИСЛЫЕ ВУЛКАНИЧЕСКИЕ СТЕКЛА *

Анализ большого количества литературных данных, а также собственные исследования закономерностей распределения лития, рубидия и цезия в кислых вулканических стеклах^{***} показали, что содержание лития в них не достигает высоких значений, в то время как содержание рубидия и цезия значительно выше, чем в остальных петрохимических группах эффузивов. При этом для стекол характерны большие пределы колебаний частных значений концентраций рубидия 14-3000 г/т и цезия 2-3150 г/т. В вулканических стеклах иногда образуются повышенные концентрации цезия и рубидия. Поэтому изучение закономерностей распределения и причин концентраций в них этих элементов представляет определенный практический интерес.

Анализ полученных данных (табл. 48) позволил выделить три группы вулканических стекол, исходя из особенностей распределения в них редких щелочных металлов. В первой группе стекол преобладают относительно низкие значения максимальных и средних содержаний лития $x_{\max} = 0,0147\%$; $\bar{x} = 0,0028\%$, рубидия $x_{\max} = 0,088\%$; $\bar{x} = 0,0215\%$ и цезия $x_{\max} = 0,041\%$; $\bar{x} = 0,0037\%$; вторая группа характеризуется повышенными содержаниями цезия x_{\max} до 0,088-0,119%. Вулканические стекла этих групп имеют первичномагматический генезис и встречаются как в виде интрузивов гипабиссального типа (дайки, штоки, купола, жипы), так и в форме экструзивных куполов, в которых стекловатые разновидности пород слагают эндоконтактовую или центральную зону в зависимости от условий формирования данного тела. Довольно распространены также пластовые залежи вулканических стекол типа лавовых покровов или потоков эффузивного происхождения, а также покровов, сложенных игнимбритами или витрокластическими туфами.

* В написании раздела принимали участие Н.А. Юшко и Д.Д. Будянский.

*** Вулканическим стеклом принято называть стекловатые породы, содержащие 95% и более стекловатой фазы [Наседкин В.В., 1963].

Вулканические стекла третьей группы представляют собой гидротермально измененные аналоги первых двух групп. Отличительными особенностями их являются высокие средние содержания редких щелочных металлов $\bar{x}_{Li} = 0,0072 \%$; $\bar{x}_{Rb} = 0,0809 \%$; $\bar{x}_{Cs} = 0,0566 \%$ и крайне неравномерное распределение цезия и рубидия, минимальные значения содержаний которых составляют соответственно 0,002 и 0,011 %, а максимальные достигают аномально высоких величин 0,315 % цезия и 0,3 % рубидия.

Первичномагматические стекла обычно подразделяются по содержанию воды на обсидианы ($\leq 1 \%$ H_2O) и перлиты ($> 1 \%$ H_2O). Как в тех, так и в других кристаллическая фаза представлена вкрапленниками полевых шпатов, кварца, биотита, роговой обманки, авгита, гиперстена, магнетита, циркона и т.д., среди которых резко преобладают первые два минерала. Вторичные изменения вулканических стекол проявляются в виде девитрификации стекла и развитии глинистых минералов (монтмориллонита, каолинита, гидрослюда), апунита, опала, цеолитов и т.д. за счет основной массы и вкрапленников.

Данные по содержанию лития, рубидия и цезия в вулканических стеклах (см. табл. 48) свидетельствуют о том, что уровень концентраций этих элементов в неизменных стеклах не зависит от возраста последних и геологоструктурного положения района их развития. Следует лишь отметить, что содержание лития выше в обсидианах, а рубидия и цезия — в перлитах, структура которых более благоприятна для фиксации ионов крупного радиуса. Анализ фазового распределения лития, рубидия и цезия в неизменных стеклах и стекловатых породах показал, что наряду с вкрапленниками биотита и полевых шпатов главным концентратором является основная масса, сложенная стеклом. При этом содержание редких щелочных металлов во вкрапленниках прямо пропорционально содержанию их в основной массе породы. Однако, если концентрации рубидия во вкрапленниках биотита превышают концентрации в основной массе, то для цезия, напротив, характерно вхождение главным образом в стекловатую массу, что позволяет предполагать его преимущественное накопление в расплавах кислого состава.

При сопоставлении содержаний рубидия и цезия в липаритах и вулканических стеклах видно, что в последних значения содержаний этих металлов в 1,5–5,0 раз выше. С одной стороны, это обусловлено процессами магматической дифференциации, конечными продуктами которой могут быть обогащенные редкими щелочными металлами кислые вулканические стекла, с другой — быстрым остыванием кислого магматического расплава, вероятно способствующим захвату рубидия и цезия стекловатой массой. При этом наиболее благоприятными для концентрации этих металлов являются закрытые системы, препятствующие удалению рубидия и цезия с остаточными расплавами. Доказательством последнего служат повышенные концентрации цезия и частично рубидия, обнаруженные

в дайках и жилах кислых стекловатых пород (вулканические стекла второй группы). Так, В.В. Ляхович [1976] установил высокое содержание Cs 0,119 % в жиле витрофира мощностью 0,2-0,4 м, пересекающей трондьемит. Стекло, слагающее эту жилу, относится к перлиту с 10 % H₂O липарит-дацитового состава и содержит незначительное количество миндалин, выполненных халцедоном и цеолитами. В.И. Коваленко, М.И. Кузьмин, Л.И. Черная [1971] обнаружили дайки кислых стекол, залегающие среди нижнемезозойских гранитов Монголии. Стекла имеют глинистую структуру; в них отмечаются редкие 1-1,5 % вкрапленники кварца, калиевого полевого шпата и кислого плагиоклаза, а также игольчатые микролиты эгирина и щелочного амфибола, реже вкрапленники флюорита, рудного минерала и циркона. Максимальные содержания в дайках достигают 0,088 % рубидия и 0,048 % цезия при средних значениях концентраций в них этих элементов соответственно 0,044 и 0,037 %.

Гидротермально измененные вулканические стекла третьей группы, как уже отмечалось, характеризуются аномально высокими концентрациями цезия и рубидия. Впервые высокие содержания цезия в стеклах были обнаружены Г.А. Шатковым и Е.Н. Гушиным [1969]; позднее эти породы детально исследовались Л.И. Лебедевой [1973, 1974]. Изучены также вулканические стекла, распространенные среди позднеюрских-раннемеловых вулканогенно-осадочных образований, выполняющих прогибы, впадины и кальдеры, возникшие в результате позднемезозойской тектоно-магматической активизации. Стекла представлены перлитами и витрокластическими сваренными туфами, слагающими линзы в основании покровов липаритов и игнимбритовых толщ липаритов, липарит-дацитов и андезит-дацитов. Порфиновые выделения в стеклах составляют не более 5 % объема породы и представлены санидином, кварцем, оптоглаз-андезитом, реже биотитом. Данные по содержанию редких щелочных металлов в этих стеклах свидетельствуют о чрезвычайно неравномерном распределении их в пределах отдельных участков развития стекол. При этом на одном из участков установлена приуроченность цезиеносных стекол к линейным зонам гидротермально измененных пород, контролируемым крупными тектоническими нарушениями. Кроме этого, в вертикальном разрезе линейных зон гидротермального изменения повышенные содержания цезия отмечаются, как правило, во всех породах вне зависимости от их состава.

Цезиеносные стекла обнаружены также в эндоконтактных зонах закалки куполов выжимания и даек риопитового вулкана центрального типа в одном из районов Болгарии [Янев И., Караджова Б., 1976]. В риопитовых куполах проявлена первичная магматическая зональность: центральная зона - сферолитовые риолиты; средняя зона - перлиты; внешняя зона - породы, подобные фельзиту, представляющие полностью гидротермально измененное стекло. Стекло-ватая масса перлитов насыщена микролитами и порфировыми вкрап-

Щелочные элементы
в вулканических стеклах кислого состава

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе - средние содержания и в скобках число проб

Район	Возраст	Порода	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K, %	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs	Источник
Камчатка	Q	Обсидиан	<u>24-32</u> 27(4)	<u>66-91</u> 74(4)	<u>3-5</u> 4(4)	<u>3,54</u> 3,54(1)	478	8850	18,5	[Лебедева Л.И., 1976]
	"	"	<u>19-28</u> 22(14)	<u>50-70</u> 55(13)	<u>2-65</u> 19(4)	<u>0,84-2,90</u> 2,38(14)				
Исландия	KZ	"	<u>10-17</u> 13(2)	<u>80-230</u> 155(2)	<u>17-60</u> 38(2)	-	-	-	4,1	Данные авторов То же
	KZ	Перлит	<u>-</u> 7(1)	<u>-</u> 210(1)	<u>-</u> 100(1)	-	-	-	2,1	"
Кавказ и Забайкалье	Q	Вулканическое стекло	<u>-</u> 6(15)	<u>-</u> 3(187)	<u>-</u> 7(5)	-	-	-	-	[Лебедева Л.И., 1973]
	N-Q	Обсидиан	<u>3-60</u> 54(10)	<u>80-180</u> 151(10)	<u>5-11</u> 7(10)	-	-	-	21,6	Данные авторов
	N-Q	Перлит	<u>23-29</u> 26(3)	<u>100-110</u> 107(3)	<u>-</u> 5(3)	-	-	-	21,4	То же
	Tr	Обсидиан	<u>-</u> 171(5)	<u>165-180</u> 171(5)	<u>26-32</u> 29(5)	<u>3,10-3,40</u> 3,21(5)	188	1107	5,9	[Одикадзе Г.Л., 1973]
	Tr	Перлит	<u>-</u> 180(5)	<u>165-220</u> 180(5)	<u>10-30</u> 19(5)	<u>2,99-3,15</u> 3,07(5)				

Район	Возраст	Порода	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K, %	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs	Источник
Закарпатье США (Копорудо)	N	Перлит	<u>5-22</u> 9(6)	<u>90-150</u> 117(6)	<u>-</u> 25(6)	<u>-</u>	-	-	-	Данные авторов [Zielinski R.A., Zipman P.W., Millard H.T., 1977]
		Обсидиан	<u>63-133</u> 92(4)	<u>222-304</u> 258(3)	<u>5,3-7,8</u> 7(4)	<u>3,52-3,97</u> 3,82(4)	112	5457	48,6	
	E ₃ -Q	Перлит	<u>30-88</u> 55(3)	<u>212-310</u> 267(3)	<u>6,4-7,4</u> 7(3)	<u>3,67-4,13</u> 4,03(3)	151	5757	38,1	
Забайкалье (Мухор-Тала)	J	Фельзит	<u>21-133</u> 69(7)	<u>222-295</u> 258(7)	<u>3,4-7,4</u> 5,7(7)	<u>3,50-4,15</u> 3,87(7)	150	6789	45,3	-"-
		Перлит	<u>0,5-1,4</u> 6(10)	<u>100-300</u> 193(10)	<u>2-100</u> 21(20)	<u>3,00-6,10</u> 4,28(10)	222	2038	9,2	Данные авторов
	J	-"-	<u>4,7-7,5</u> 29(20)	<u>90-800</u> 400(20)	<u>2-270</u> 49(20)	<u>1,98-6,07</u> 3,94(20)	98	804	8,2	То же
Приморье Монголия	MZ	-"-	<u>7-33</u> 16(24)	<u>90-250</u> 124(24)	<u>10-410</u> 94(24)	<u>2,06-3,57</u> 2,99(24)	241	318	1,3	-"-
	MZ	Вулканическое стекло	<u>10-147</u> 33(13)	<u>80-400</u> 210(13)	<u>2-170</u> 33(13)	<u>-</u>	-	-	6,4	-"-

Дальний Восток		Обсиди- ан	<u>44-62</u> 55(8)	<u>220-340</u> 276(8)	<u>2-28</u> 9(8)	<u>3,00-3,90</u> 3,47(8)	126	3855	30,6	["О некото- рых...", 1971]
Средин- ный Тянь- Шань	P-T	"-"	<u>15-22</u> 18(2)	<u>350-483</u> 416(2)	<u>53-69</u> 61(2)	<u>2,98-4,38</u> 3,68(2)	88	603	6,8	[Ибадулла- ев С.И., 1975 г.] Данные ав- торов
Прибал- хашье	P	Перлит	- 10(6)	<u>510-880</u> 677(6)	<u>25-60</u> 48(6)	<u>3,02-3,47</u> 3,22(6)	47	670	14,1	То же
	P	Обсиди- ан	<u>3-24</u> 18(2)	<u>70-90</u> 80(2)	- 5(2)	<u>3,09-3,16</u> 3,12(2)	390	6240	16	То же
		Среднее по обсиди- дианам	<u>3-133</u> 40(46)	<u>50-483</u> 157(50)	<u>2-69</u> 15(41)	<u>0,8-4,38</u> 1,11(99)	71	740	10,5	
		Среднее по пер- литам	<u>0,5-88</u> 19(73)	<u>90-880</u> 255(78)	<u>2-410</u> 51(78)	<u>1,98-6,10</u> 3,53(68)	138	692	5	
		Среднее по неиз- менным вулкани- ческим стеклам	<u>0,5-147</u> 28(137)	<u>50-880</u> 215(146)	<u>2-140</u> 37(137)	<u>0,8-6,10</u> 2,09(180)	96	536	5,6	
Кавказ		Перлит	- 26(5)	- 220(5)	- 1190(5)	- 2,29(1)	104	19	0,18	[Ляхович В.В., 1973]
Монго- лия		Вулкани- ческое стекло	<u>6-32</u> 19(11)	<u>300-480</u> 366(11)	<u>98-880</u> 440(11)	<u>1,3-3,2</u> 2,11(11)	58	48	1,2	["О некото- рых...", 1971]

Район	Возраст	Порода	Li, г/т	Rb, г/т	Cs, г/т	K, %	K/Rb	K/Cs	Rb/Cs	Источник
Восточное Забайкалье	J ₃ -K ₁	Перлит	<u>20-360</u> 72(21)	<u>110-3000</u> 809(33)	<u>20-3150</u> 566(33)	<u>1,32-4,04</u> 2,79(14)	34	49	1,4	[Овчинников Л.Н., Ганзеев А.А., Челишев Н.Ф., 1974] [Шатков Г.А., Гушин Е.Н., 1969] [Лебедева Л.И., 1973]
Камчатка	Q	--	<u>-</u> 558(1)	<u>-</u> 859(1)	<u>-</u> 94(1)	<u>-</u> 4,68(1)	54	499	9,1	[Лебедева Л.И., 1976]
Хабаровский край (Буреинский массив)	MZ	Вулканическое стекло	<u>6-140</u> 30(47)	<u>50-670</u> 279(49)	<u>2-320</u> 90(46)	<u>0,34-4,00</u> 1,97(29)	71	219	3,1	Данные авторов

ленниками санидина, реже плагиоклаза и биотита. Перлиты средней и особенно внешней зоны гидротермально изменены с образованием цеолитов (клиноптилолит и морденит), биотита и глинистых минералов. Именно в этих зонах отмечаются высокие концентрации цезия и рубидия, фиксированные в стекле, клиноптилолите и, возможно, мордените. Литий сконцентрирован во вторичном глинистом минерале — монтмориллоните. Перлиты с аномально высокими содержаниями цезия расположены между тремя субпараллельными разломами, по мере же удаления от разломов содержание цезия в них уменьшается.

Вулканические стекла третьей группы были изучены нами в пределах вулканогенного пояса, сформировавшегося в период мезозойской тектоно-магматической активизации Буреинского массива. В этом районе на завершающем этапе становления кальдеры полигенного палеовулкана центрального типа широко проявилась экструживная деятельность, в результате которой была сформирована серия лакколитоподобных экструзивных тел фельзитов и липаритов. Апикальные и краевые части этих тел сложены вулканическими стеклами и эруптивными брекчиями, сцементированными стеклом. Мощность краевых фаций колеблется от нескольких метров до нескольких десятков метров. В пределах поля развития вулканогенных пород отчетливо проявлены тектонические нарушения северо-восточного простирания, сопровождающиеся зонами гидротермального изменения пород. В этих зонах проявлены процессы вторичного низкотемпературного минералообразования — аргиллизации, гидрослюдизации, окварцевания с развитием цеолитов, карбонатов и сульфидов, а также в меньшей степени — хлоритизации, гематитизации и флюоритизации. Изучение распределения лития, рубидия и цезия в стеклах из различных участков поля развития вулканогенных пород показало, что их максимальные содержания приурочены к зонам наиболее интенсивно гидротермально измененных стекловатых пород. Однако, как видно из табл. 48, уровень концентраций данных элементов по сравнению, например, со стеклами Забайкалья значительно ниже, что, по-видимому, обусловлено геохимической спецификой гидротермальных растворов и низкотемпературными условиями минералообразования.

Таким образом, во всех рассмотренных случаях повышенные и аномально высокие концентрации редких щелочных металлов в вулканических стеклах третьей группы ассоциируют с зонами разломов, трещиноватости и гидротермального изменения пород.

Данные по фазовому распределению редких щелочных металлов в вулканических стеклах свидетельствуют о том, что главным концентратором рубидия и цезия в них является стекловатая основная масса. Изучение коэффициентов распределения лития, рубидия и цезия между вкрапленниками полевого шпата и стекловатой основной массой позволяет сделать следующие выводы. В ряду пород от неизмененных вулканических стекол к слабо- и сильногидротер-

мально измененным стеклам наблюдается увеличение значений коэффициента распределения от 0,37 до 0,61 лития и и уменьшение - рубидия от 0,75 до 0,28 и цезия от 0,21 до 0,06. Это свидетельствует о частичном выносе лития из стекловатой основной массы и накоплении в ней рубидия и цезия в процессе гидротермальной переработки стекловатых эффузивов. Содержание редких щелочных элементов в фенокристаллах при этом изменяется незначительно. Таким образом, кислые вулканические стекла представляют собой хорошие природные концентраторы крупнообъемных катионов щелочных металлов - рубидия и цезия. Аномально высокие содержания лития отмечаются в стеклах, замещенных новообразованными слюдистыми или глинистыми минералами, способными концентрировать этот элемент.

Формирование цезиеносных стекол, как правило, сопровождается их гидратацией до 10 % H_2O , при этом внешним проявлением гидротермального изменения может служить изменение окраски исходных стекол от черной и зеленой до красных оттенков, обусловленное окислением двухвалентного железа. Однако ни гидратация, ни изменение окраски стекол не являются однозначными критериями генезиса цезийсодержащих стекол. Так, содержание воды в перлитах достигает 6 %, а содержание рубидия и цезия не превышает в них соответственно 0,03 и 0,01 %. Кроме того, в этих стеклах не отмечается зависимости распределения рубидия и цезия от окраски стекол, которая изменяется от черной и темно-зеленой до красновато-бурой.

Учитывая эти трудности, авторы попытались провести разграничение кислых вулканических стекол на первичномагматические и гидротермально измененные с помощью регрессионного анализа. Поскольку концентрации цезия в ряде проб оказались ниже чувствительности аналитических методов, то для значимых содержаний цезия и соответствующих им значений рубидия были вычислены оценки линейной корреляции $r_{эмп}$. Сравнение этих оценок с критическими значениями корреляции $r_{крит}$ показало их значимость как для эффузивов всего щелочноземельного ряда $r_{эмп} = 0,36$ при $r_{крит} = 0,11$, так и для отдельных петрохимических групп. Это позволило в дальнейшем проводить линейный регрессионный анализ только по рубидию и калию, распространяя получаемые закономерности и на цезий. Затем для каждой петрохимической группы эффузивов щелочноземельного ряда были вычислены оценки средних значений \bar{x} и дисперсий S^2 содержаний рубидия и калия, на основании которых рассчитывались оценки коэффициентов линейной корреляции r и регрессии \hat{Y} для этих элементов (табл. 49).

Средние содержания рубидия (соответственно и цезия) и калия последовательно увеличиваются от базальтов к кислым эффузивам и первичномагматическим стеклам. При этом соответствующие им линии регрессии также последовательно изменяют

Оценки средних значений \bar{x} , дисперсий S^2 , коэффициентов линейной корреляции r и регрессии \bar{Y} содержаний рубидия и калия в эффузивах щелочноземельного ряда и кислых вулканических стеклах

Петрохимические группы и подгруппы	Число проб	$\bar{x}_{Rb}, n \cdot 10^{-4} \%$	$\bar{x}_K, \text{вс.} \%$	S^2_{Rb}	S^2_K	$r_{\text{эмп}} (r_{\text{крит}})$	$\bar{Y}_{Rb} = ax_K + \beta$
Базальты	129	29,50	0,86	646,55	0,42	0,64 (0,17)	$\bar{Y} = 25,03x + 7,98$
Андезиты (безбитовые)							$\bar{Y} = 29,15x + 24,29$
Все андезиты	132	73,26	1,88	4770,03	0,72	0,65 (0,16)	$\bar{Y} = 52,81x - 15,46$
Липариты и дациты	348	130,06	2,92	5916,10	2,07	0,69 (0,10)	$\bar{Y} = 36,87x + 22,40$
Все первичномагматические стекла	174	156,54	3,03	26004,10	0,42	0,53 (0,14)	$\bar{Y} = 131,47x - 241,81$

Петрохимические группы и подгруппы	Число проб	$\bar{x}_{Rb}, n \cdot 10^{-2} \%$	$\bar{x}_k, \text{вес.} \%$	S_{Rb}^2	S_k^2	$r_{\text{Эмп}} (r_{\text{крит}})$	$Y_{Rb} = ax_k + \beta$
Первичномагматические стекла из дайкообразных тел [“О некоторых...”, 1971]	11	366,00	2,11	3132,00	0,403	0,10 (0,57)	$Y = 9,06x + 346,88$
Все гидротермально измененные стекла	52	326,53	2,59	148009,10	1,24	-0,07 (0,27)	$Y = -24,26x + 389,36$
Гидротермально измененные стекла с аномально высокими содержаниями Cs > 0,1 %	53	376,98	2,56	164630,00	1,32	-0,11 (0,27)	$Y = -38,85x + 476,44$
Стекла из зоны гидротермально-метасоматического изменения в экзоконтакте липаритовых куполов	34	305,00	2,62	27783,00	1,30	-0,25 (0,32)	$Y = -36,55x + 401$

свой наклон от минимального для базальтов $a = 25,03$ до максимального для пипаритов $a = 36,87$. Более крутой наклон линии регрессии для андезитов $a = 52,81$ относительно пипаритов $a = 36,87$ обусловлен бимодальным распределением рубидия и цезия в андезитах, где редкие щелочные металлы концентрируются в двух минеральных фазах — стекле и биотите. Для андезитов, не содержащих биотита (например, авгитовые андезиты и др.), наклон линии регрессии будет занимать положение между базальтами и пипаритами, т.е. отвечать значению $a = 29,15$.

Выявленная эволюция наклонов линий регрессий свидетельствует о последовательном увеличении интенсивности накопления рубидия и цезия относительно калия в ходе магматической дифференциации. При этом следует отметить, что оценки коэффициентов корреляции между K-Rb и K-Cs всегда положительны и статистически значимы (см. табл. 49). Так, даже для первичномагматических стекол, характеризующихся максимальным наклоном линии регрессии ($a = 1,31, 47$), оценка коэффициента корреляции K-Rb равна 0,53 при $r_{крит} = 0,14$.

Что же касается гидротермально измененных кислых вулканических стекол^{*}, то линейный регрессионный анализ, проведенный для этой группы пород (см. табл. 49), показал, что они в отличие от первичномагматических стекол характеризуются резко более высокими (в 2–25 раз) содержаниями рубидия и цезия и отрицательной, и незначимой оценкой коэффициента корреляции $r = -0,07 \div -0,11$. Последнее отчетливо проявлено в наклонах соответствующих им линий регрессии, имеющих диаметрально противоположное положение $a = -24,26$ $a = -38,85$, относительно линий регрессии для гидротермально неизмененных первичномагматических вулканических стекол $a = 131,47$. Связано это с тем, что в процессе гидротермального изменения первичномагматических стекол происходит избирательное обогащение их цезием и рубидием путем насыщения вакантных пор, полостей и каналов; исходное содержание калия при этом обычно сохраняется без изменений. В случае полного насыщения вакантных позиций стекла редкими щелочными металлами, последние в различной степени замещают и калий. Так, в гидротермально измененных стеклах, характеризующихся аномально высокими ($> 0,1\%$) концентрациями рубидия и цезия, содержание калия обычно ниже его среднего содержания для всей группы в целом $\bar{x}_k = 2,59\%$. В итоге положительные

^{*} В данном случае под гидротермальным изменением стекол понимается процесс, не приводящий к перестройке структуры стекла или формированию в них минеральных новообразований (например, аргиллизация).

и значимые корреляционные связи между Rb-K и Cs-K, являющиеся устойчивыми в ходе магматической дифференциации от базальтов до первичномагматических стекол, при гидротермальном изменении этих стекол нарушаются вплоть до отрицательных и незначимых.

Таким образом, различное положение линий регрессий можно рассматривать как статистический критерий для разграничения гидротермально измененных кислых вулканических стекол от их первичномагматических аналогов.

С целью подтверждения эффективности предлагаемого критерия пинейный регрессионный анализ был проведен для двух выборок кислых вулканических стекол с априорно известным генезисом: 1) первичномагматические цезиеносные стекла, слагающие дайкообразные тела, и 2) стекла, слагающие экзоконтакты липаритовых куполов из зоны наложенных гидротермально-метасоматических изменений. В результате вычислений были получены необходимые статистические оценки (см. табл. 49) и на их основании построены уравнения регрессий. Как и следовало ожидать, полученные линии регрессии, несмотря на различные средние содержания в данных выборках рубидия, цезия и калия, оказались адекватными по своим статистическим характеристикам (параметрам наклона, оценкам коэффициента корреляции и его знаку) соответствующим зависимостям, с одной стороны, для первичномагматических пород, с другой — для гидротермально измененных их разновидностей.

ГИДРОТЕРМАЛЬНО ИЗМЕНЕННЫЕ ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ *

В последние годы в США и других районах мира были обнаружены повышенные концентрации лития в глинистых и других породах, залегающих среди вулканогенных образований. В кальдере Макдермит (штаты Невада и Орегон, США) размером 45 км в диаметре литий установлен в полого падающих под углом 5-15° к ее центру туфогенных отложениях миоцена мощностью 80-120 м [Glanzman R.K., McClathry J.H., Rytula J.J., 1978]. Содержание лития достигает 0,1-0,2 % и даже 0,3-0,6 %. Литий концентрируется в магнезиальном силикате — гекторите, разновидности смектита, реже в монтмориллоните. Максимальные концентрации наблюдаются в опализированных туфах, содержащих промышленное ртутное оруденение в северной части кальдеры. В периферийных частях ее оконтурены три зоны литиеносных пород, содержащих частицы неизмененного вулканического стекла, клиноптилопита, калиевого полевого шпата и анальцима. Выделяются пласты мощностью 0,1-0,6 м, содержащие 0,3-0,36 % лития. Наряду с литием и ртутью

* В написании раздела принимала участие Н.А. Юшко.

в кальдере развито урановое оруденение (у юго-западной окраины). Наблюдается тяготение ртутного и литиевого оруденения к участкам аргиллитизации, а урана — к участкам окремнения. Источником лития считается вулканический материал.

Высокие содержания лития до 0,5 % установлены также в третичных породах района оз. Мид, штат Невада, США [Brenner-Tourtletot C.F., Glanzman R.K., 1978]. Здесь в миоценовых туфогенных образованиях формации Хорс Спринг особенно обогатены пропластки глин в гипсоносных топшах, содержащие до 0,2 % лития. В борсодержащих горизонтах установлено 0,04–0,05 % лития. Отмечается положительная корреляция лития с магнием, отрицательная с алюминием. Породы, богатые литием, нередко содержат бор, стронций, бериллий, серебро. Источниками лития, по мнению указанных авторов, являлись туфогенный материал и частично вмещающие породы. Под воздействием вод термальных источников литий, как и другие элементы, претерпевает переотложение.

В США в кайнозойских кремнеподобных глинах штата Миссури установлено содержание лития до 0,51 %, штатов Пенсильвания, Мэриленд — 0,21 %, Кентукки 0,09 %, Огайо 0,066 %, Алабама 0,075 %, Иллинойс 0,016 % [Brenner-Tourtletot E.F., Glanzman R.K., 1978]. Здесь литий в основном связан с кукеитом. Ранее кукеит считался гидротермальным образованием. Указанные исследователи установили литий в осадочных кремнеподобных глинах и считают его продуктом низкотемпературного диagenетического процесса. Литий из кукеита легко экстрагируется.

В штате Миссури имеются перспективы выявления слоев глин, содержащих более 1 % лития. Здесь уже обнаружено несколько месторождений с суммарными запасами лития свыше 1 млн. т, а общие перспективные запасы лития в вулканогенно-осадочных породах США оцениваются в 2 млн. т [Vine J.D., 1978].

Рассмотрим ниже вулканогенно-осадочные породы, обогащенные редкими щелочными металлами, в разрезе которых выделяются три горизонта: подстилающий и перекрывающий, сложенные преимущественно туфами и туфопсаммитами, и средний горизонт, представленный углисто-карбонатными породами.

В подстилающем и перекрывающем горизонтах концентрации лития колеблются от тысячных до десятых долей процента, а содержания рубидия и цезия соответственно изменяются в пределах 0,001–0,14 и 0,0002–0,05 %. При этом минимальные содержания приурочены к известнякам, туфам, туфопесчаникам и конгломератам, а максимальные — к глинистым известнякам и аргиллитам.

В среднем горизонте наиболее распространенными литологическими разновидностями пород, содержащими редкие металлы, являются глинисто-карбонатные алевролиты и туфоалевролиты; в подчиненном количестве присутствуют аргиллиты, кремнистые пелитолиты, алевропесчаники и известняки. Практически все разновидности осадочных пород среднего горизонта содержат примесь вулканоген-

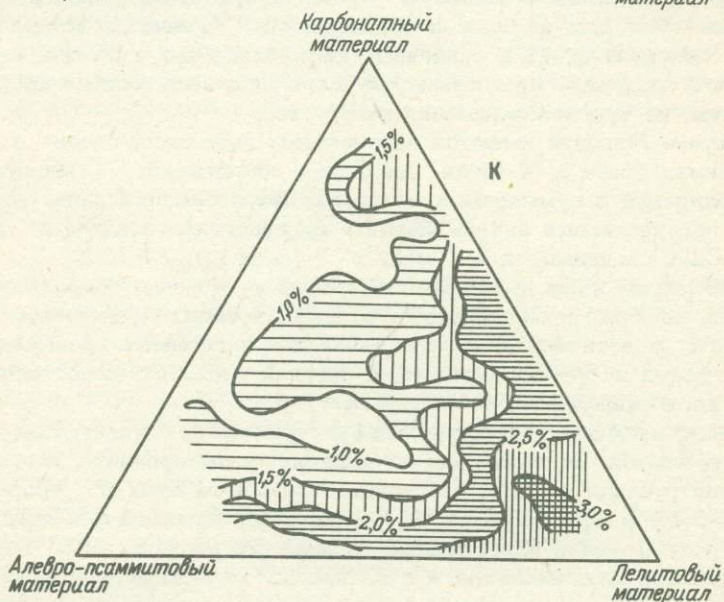
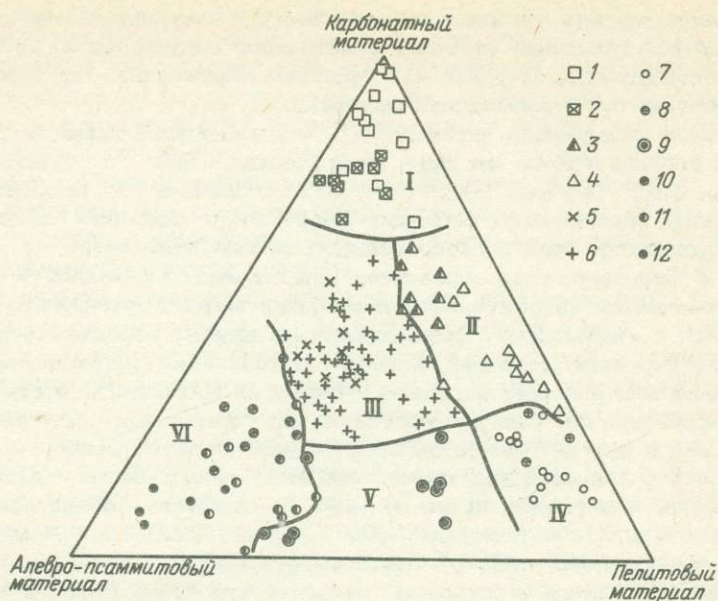


Рис. 16. Диаграммы минерального состава углистых пород и распределения в них средних концентраций калия.

I – известняки (1) и кремнистые известняки (2); II – глинистые известняки (3), известковистые алевроаргиллиты (4); III – кремнисто-карбонатные породы (5) и глинисто-известковые породы (6); IV – аргиллиты (7) и известковистые аргиллиты (8); V – кремнистые пелитолиты (9); VI – глинисто-карбонатные алевролужы (10), полимиктовые песчаники (11) и яшмовидные кремнистые породы (12)

ного материала как в форме обломков пород и минералов, так и в виде аргиллизированного пеплового вещества.

Органическое вещество $C_{\text{орг}}$, присутствующее во всех перечисленных типах пород, представлено тонкодисперсным и детритусовым материалом и составляет от 0,05 % в кремнистых пелитопитах до 1,66 % в известково-глинистых алевролитах. Данные ядерного парамагнитного резонанса и термического анализа указывают на среднюю степень метаморфизма органического вещества, свидетельствуя о том, что $C_{\text{орг}}$ в исследуемых породах присутствует в виде углефицированных органических остатков (гумусовые угли). Битумные соединения, встречающиеся в углистых породах, относятся к хлороформ-битуминоиду А (ХБА), содержание которого колеблется от 0,0003 до 0,0012 %. Алевро-псаммитовый материал (вулканомиктовый) представлен зернами кварца и в подчиненном количестве плагиоклаза № 20-30; обломки сцементированы глинисто-карбонатным или кремнистым веществом. Карбонатный материал составляет от 5-25 об. % в кремнистых пелитопитах и песчаниках до 75-100 об. % в известняках и представлен доломитом, сидеритом и кальцитом. Кальцит образует ксеноморфные выделения. Центральные части зерен карбонатов часто замещаются флюоритом. Глинистый материал присутствует во всех литологических типах, однако его содержание значительно изменяется: от 1-25 об. % в известняках и глинисто-карбонатных алевролитах до 60-85 об. % в аргиллитах. Отличительной особенностью глинистого материала является повсеместная насыщенность его тонкодисперсным органическим веществом.

Вариации содержаний глинистого, карбонатного и вулканомиктового материала в углисто-глинисто-карбонатных породах и радиоанальная классификация последних показаны на рис. 16. Минимальные концентрации лития в этих породах колеблются в пределах 0,01-0,028 % и приурочены к безглинистым туфопесчаникам и кремнистым пелитопитам, занимающим крайне незначительную часть разреза. Повышенные содержания его связаны с преобладающими в разрезе глинистыми туфоалевролитами, глинистыми алевропелитами, глинистыми известняками и безуглистыми и малоуглистыми аргиллитами. Распределение рубидия и цезия по разрезу (табл. 50) полностью аналогично литию, при этом содержания рубидия колеблются от 0,004 до 0,16 %, а цезия от 0,0013 до 0,1 %. Повышенные и аномально высокие концентрации фтора приурочены как к аргиллитам (4-8 %), так и к флюоритизированным разновидностям карбонатных пород (3-5 %). Наряду с этим в углисто-глинисто-карбонатных породах отмечаются повышенные концентрации и других элементов, превышающих их кларковые значения: Вe в 2-5 раз; В - в 7-30 раз; Мо, As в 15-100 раз.

Оценка коэффициентов корреляции между щелочными элементами показывает, что в породах с низким содержанием глинистого компонента (туфопесчаники и известняки) их значения положитель-

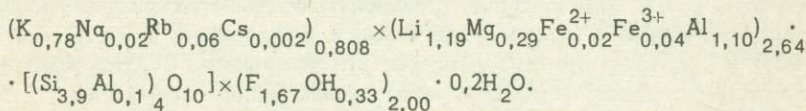
Редкие щелочные элементы в углисто-глинисто-карбонатных породах

В числителе приведены значения содержаний
в знаменателе - средние содержания

Литоогический тип пород	Число проб	Rb, г/т	Cs, г/т	F, %
Туфы, туфоконгломераты и туфогравелиты	11	<u>40-330</u> 191	<u>9-130</u> 30	<u>0,05-0,65</u> 0,18
Туфопесчаники известковые и кремнистые	13	<u>18-400</u> 142	<u>10-110</u> 37	<u>0,10-1,70</u> 0,54
Туфопесчаники и алевропесчаники глинистые и глинисто-известковистые	7	<u>340-1400</u> 697	<u>68-1000</u> 324	<u>0,65-4,50</u> 1,75
Алевролиты известковые и глинисто-известковые (истые)	29	<u>80-1100</u> 255	<u>19-540</u> 90	<u>0,12-3,10</u> 1,04
Алевролиты глинистые и известковистые-глинистые	31	<u>150-810</u> 422	<u>65-580</u> 225	<u>0,70-2,80</u> 1,57
Алевропелиты кремнистые, известково-кремнистые, глинисто-известковые	9	<u>20-230</u> 163	<u>8-100</u> 52	<u>0,13-1,65</u> 0,89
Алевропелиты кремнисто-глинистые и известково-глинистые	5	<u>200-670</u> 426	<u>100-280</u> 190	<u>1,72-4,10</u> 2,57
Пелитолиты кремнистые, известковистые-кремнистые	9	<u>270-580</u> 375	<u>25-230</u> 78	<u>0,36-3,00</u> 1,14
Пелитолиты глинисто-кремнистые (известковистые)	7	<u>140-600</u> 396	<u>88-440</u> 202	<u>1,00-2,10</u> 1,47
Аргиллиты, аргиллиты кремнистые, известковые	17	<u>530-1600</u> 928	<u>200-960</u> 458	<u>1,48-8,10</u> 3,52
Известняки кремнистые	6	<u>20-270</u> 125	<u>33-140</u> 51	<u>0,10-1,25</u> 0,78
Известняки глинистые и глинисто-кремнистые	16	<u>180-1500</u> 516	<u>70-450</u> 239	<u>0,90-6,30</u> 2,48

ны и значимы. В аргиллитах, напротив, корреляция между рубидием и цезием назначимая, что указывает на преимущественное накопление рубидия ($r_{\text{эмп}} = 0,246$ при $r_{\text{крит}} = 0,482$). При этом, учитывая близость кристаллохимических свойств рубидия и цезия с калием, можно предположить, что накопление их происходит путем замещения калия в межслоевых пространствах глинистых минералов. Незначимые оценки коэффициентов корреляции между литием и калием также свидетельствуют о преимущественном накоплении лития в глинистом веществе. Однако в противоположность рубидию и цезию литий входит в октаэдрические позиции сподистой структуры глинистых минералов, замещая магний. Последнее хорошо подтверждается резким нарушением корреляционной связи между литием и магнием при переходе от глинисто-карбонатных пород ($r_{\text{эмп}} = 0,931$ при $r_{\text{крит}} = 0,497$) к аргиллитам ($r_{\text{эмп}} = 0,356$ при $r_{\text{крит}} = 0,707$). Согласно поминеральному балансу распределения редких щелочных металлов, на долю углисто-глинистой фракции приходится 98 % лития; основная доля 76 % рубидия и 86 % цезия сосредоточена в глинистом веществе, а оставшаяся - в виде изоморфной примеси в плагиоклазе. Фтор распределен в основном между глинистыми минералами (61 %) и флюоритом (33 %).

Рентгеноструктурный и электроннографический анализы, выполненные в Геологическом институте (ГИН) АН СССР под руководством В.А. Дрица, показали, что глинистая фракция 0,001 мм является практически мономинеральным сподистым агрегатом с небольшой примесью гидратированной слюды 3-5 %. Преобладающим минералом глинистой фракции является трехмерно упорядоченная триоктаэдрическая слюда попитипной модификации 1М с параметрами элементарной ячейки: $a = 5,189 \text{ \AA}$, $b = 8,988 \text{ \AA}$, $c = 10,171 \text{ \AA}$ и $\beta = 99^{\circ}48'$. Близость величины параметра c к соответствующему параметру диоктаэдрических слюд указывает на вхождение лития в структуру минерала, где он занимает вакантные октаэдрические позиции. Согласно химическому анализу, сподистый минерал имеет кристаллохимическую формулу:



Состав, а также данные дифференциально-термического анализа и инфракрасной спектроскопии позволяют отнести изучаемый минерал к слюдам изоморфного ряда попититонит-тайниопит.

Принимая во внимание широкий диапазон устойчивости фтористых соединений с редкими щелочными металлами и их высокую миграционную способность, А.А. Кременешкий [«О литиенности»... , 1977] впервые предложил гидротермально-метасоматическую модель формирования концентраций редких элементов в углисто-глинисто-карбонатных породах, которая впоследствии была уточнена:

1) стадия осадконакопления (обломки зерен кварца, плагиоклаза, вулканического стекла и эффузивов различного состава); 2) стадия диагенеза и метагенеза, для которых характерно появление опала, кальцита 1, доломита 1, гидрослюд и углистого вещества с последующим преобразованием двух последних соответственно в ди- и триоктаэдрические слюды (типа флогопита) и гумусовые угли; 3) стадия эпигенеза (гидротермально-метасоматическая), на которой гидротермальные растворы, формировавшиеся на заключительном этапе тектоно-магматической активизации, циркулируя по зонам повышенной трещиноватости и встречая углисто-глинисто-карбонатные породы, вступали с ними в реакцию, в результате чего происходило образование эпигенетического флюорита, окисление S_{org} и кислотное выщелачивание магния и железа, сопровождавшиеся их выносом в форме бикарбонатов или новообразованием доломита II и сидерита. При этом происходит изоморфное замещение магния и двухвалентного железа литием в октаэдрической позиции и вхождение рубидия и цезия в межслоевые пространства исходных диоктаэдрических слюд с преобразованием их в полипитионит-тайниопит. Кальцит-1 преобразуется в более магниезиально-железистые разновидности, замещаясь флюоритом. В карбонатных породах развивается ассоциация: светлая литиевая слюда (тайниопит) + флюорит + кальцит-2 + кварц.

Термобарохимические изучение газожидких включений в эпигенетических кальците и флюорите, ассоциирующих со слюдами ряда полипитионит-тайниопит, показало, что гомогенизация первичных трехфазовых включений $Tv_{3-6} + G_{9-18} + Z_{79-18}$ происходит в жидкую фазу в интервале температур от 588 до 660°C; гомогенизация двухфазовых включений $G_{16-23} + Z_{77-84}$ - соответственно 185-246 и 80-150°C. Во флюорите из секущих флюорит-карбонатных прожилков включения, аналогичные по фазовому составу, гомогенизируются при более низких температурах; первичные трехфазовые - при 270-330°C, вторичные двухфазовые - при 70-150°C.

Полученные максимальные температуры 588-660°C являются явно более высокими по сравнению с температурными условиями, отвечающими стадиям диагенеза и метагенеза, т.е. 100-430°C, и, следовательно, служат убедительным подтверждением метасоматического генезиса повышенных содержаний редких элементов в вулканогенно-осадочных отложениях.

ГЛАВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАССЕЯНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Анализ и обобщение материалов, изложенных в предыдущих работах, позволяют наметить главные закономерности рассеяния и концентрации редких щелочных металлов в различных геологических образованиях земной коры и сделать следующие выводы.

1. Средние содержания редких щелочных металлов для магматических пород (табл. 51), подсчитанные с учетом распространенности интрузивных 52 % и эффузивных 48 % пород (щелочные породы не принимались в расчет из-за их относительно малой распространенности), отличаются, хотя и не очень сильно, от кларков, опубликованных А.П. Виноградовым [1962], считающихся наиболее проработанными. Подсчитанное авторами среднее содержание лития в магматических породах составляет 25 г/т, а у А.П. Виноградова — 32 г/т. По рубидию эти цифры соответственно равны 103 и 150 г/т, по цезию 5,7 и 3,7 г/т.

Эти различия частично объясняются неодинаковым методом подсчета среднего в магматических породах. Авторы определяли его как среднее взвешенное по распространенности глубинных и излившихся пород, а А.П. Виноградов получил, взвесив содержания только основных и кислых пород по их распространенности (одна часть основных и две части кислых). По этому методу мы подсчитали среднее содержание в глубинных породах, которое составило по литию 28 г/т и рубидию 144 г/т, что близко к кларкам А.П. Виноградова, а по цезию 7 г/т, т.е. разрыв увеличился до двух сотен раз. Однако следует иметь в виду, что у А.П. Виноградова в магматических породах учтено какое-то число анализов по эффузивам, содержания в которых по всем трем металлам оказались существенно беднее.

2. Среднее содержание лития в щелочных глубинных породах, определенное с учетом распространенности их главных типов, составляет 59 г/т, что в 2 раза выше, чем в глубинных породах щелочноземельного ряда. Содержание рубидия в щелочных породах равно 227 г/т, что в 1,5 раза выше, а цезия 6,4 г/т, т.е. несколько выше его содержания в породах щелочноземельного ряда. Полученные высокие кларки редких щелочных металлов в щелочных глубинных породах позволяют предполагать, что в генетической связи с ними, особенно с агпайтовыми и мискитовыми нефелиновыми сиенитами, где они особенно высоки (см. табл. 50); можно ожидать выявления месторождений всех трех элементов, в первую очередь при широком развитии метасоматических процессов в благоприятных вмещающих породах, содержащих "гостеприимные" минералы или в случае новообразования собственных минералов лития, рубидия и цезия.

Редкие щелочные металлы в породах,
минерализованных водах, рудах их собственных месторождений
и отношения элементов

Породы, воды, руды	Число проана- лизиро- ванных проб	Среднее содержание			Rb/Li	Rb/Cs
		Li	Rb	Cs		
Земная кора	10655	27	82	5	3	16
Магматические породы, г/т	4050	25	103	5,7	4	18
Глубинные магма- тические породы щелочноземельно- го ряда, г/т	1400	28	144	7	5,1	21
ультраосновные	50	5	38	20	7,6	2
основные	35	7	60	10	8,6	6
средние	15	20	110	6	5,5	18
кислые	1300	38	186	7,4	4,9	25
Щелочные глубин- ные породы, г/т	~1200	59	227	6,4	3,8	35
щелочно-ульт- раосновные		23	100	6,5	4,4	15
щелочные габ- броиды		23	188	8	8,2	24
агпайтовые нефелиновые сиениты		107	296	7,8	2,8	37
миаскитовые нефелиновые сиениты		44	270	12	6,1	23
щелочные си- ениты		38	192	8,1	5	24
щелочные граниты		71	221	3,3	3	67
Эффузивы щелоч- ноземельного ряда, г/т	1293	22	61	4,4	3	14
ультраосновные	6	17	7,7	0,6	4,5	13
основные	310	20	38	3,4	2	11
средние	227	24	78	5,0	3,3	16
кислые	750	23	125	7,7	5,4	16

Породы, воды, руды	Число проана- лизиро- ванных проб	Среднее содержание			Rb/Li	Rb/Cs
		Li	Rb	Cs		
Эффузивы щепоч- ные с содержи- ем, г/т	240	57	90	3,6	1,6	25
SiO ₂ < 56	180	58	47	3,4	0,8	14
SiO ₂ > 56	60	49	158	4,3	3,2	37
Метаморфические породы, г/т	1650	29	56	3,4	2	17
метапелиты и метаалевропи- ты (СаО до 3 %)	624	40,7	94	4,1	2,3	23
метапесчаники (СаО до 3 %)	62	17,3	35,6	2,5	2	14
метаморфические среднего сос- тава и мета- андезитоиды (СаО 3-8 %)	68	31,4	21,9	2,6	0,7	8,4
метаморфические ос- новного соста- ва и метаба- зальтоиды (СаО 8-15 %)	800	20,7	32,9	3,3	1,6	10
карбонатные породы	32	10,4	10,4	2,5	1	4
метаультра- базиты	9	8,5	5	2,5	0,6	2
руды железа	56	5	18	< 2	3,6	> 9
Осадочные породы, г/т	3150	40	92	10,6	2,3	9
песчаные	1200	29	68	9,1	2,3	7
глинистые	850	54,7	134	13,9	2,4	10
карбонатные	500	17,4	22	4,7	0,8	5
бокситы и аплиты	50	183	46	6,8	0,3	7
каустобиопиты	539	6	16	21,4	0,4	11,4
руды марганца	11	14	40	< 2	2,9	> 20
Природные мине- рализованные во- ды, г/м ³ :	1805	8,5	1,8	0,24	0,2	7,5

Породы, воды, руды	Число проана- лизиро- ванных проб	Среднее содержание			Rb/Li	Rb/Cs
		Li	Rb	Cs		
термальные современных вулканических областей	300	7,4	2,6	1,5	0,35	1,7
пластовые ар- тезианских бассейнов	1500	20,9	4,2	0,6	0,2	7
океанические	5	0,18	0,12	0,0005	0,7	240
Собственные мес- торождения, %		0,3	0,15	0,3	0,5	0,5
редкометаль- ные граниты		0,15	0,1	0,01	0,7	10
сподумен-мик- роклин-альби- товые пегма- титы		0,5	0,4	0,5	0,8	0,8
альбит-споду- меновые пег- матиты		0,7	0,1	0,005	0,1	20
околопегмати- товые метасо- матиты		-	0,2	0,3	1	0,7
грейзен-гидро- термальные образования		0,4	0,4	0,04	1	10
вулканические стекла кисло- го состава		0,00	0,1	0,3	> 10	0,3
гидротермаль- но измененные вулканогенно- осадочные от- ложения		0,2	0,03	0,003	0,15	10
карнапиты		0,00	0,02	0,000	-	300

3. Впервые детально проработаны средние содержания редких щелочных металлов в эффузивах щелочноземельного ряда, установленные с учетом распространенности их главных типов: ультраос-

новые 0,01 %, основные 52,8 %, средние 38 %, кислые 9,2 %, Эти породы содержат: лития 22 г/т, рубидия 61 г/т, цезия 4,4 г/т, а щелочные эффузивы (среднее значение подсчитано пропорцио-нально числу проб) соответственно 57,90 и 3,6 г/т. Содержание оказалось почти во всех случаях ниже, и часто существенно, по сравнению с соответствующими глубинными породами как щелоч-ноземельного, так и щелочного ряда. Это вполне закономерно, если учесть, что в момент излияния магматических расплавов какая-то часть редких щелочных металлов улетучивается в виде тех или иных соединений. Данный результат в какой-то степени усугубля-ется неодинаковым соотношением распространенности пород разной основности среди глубинных и эффузивных образований. Если среди глубинных образований две трети составляют кислые и одна треть основные, то среди эффузивов на основные породы, более бедные редкими металлами, приходится 52,8 %, а на кислые только 9,2%. Средние породы при расчете среднего в глубинных породах не учи-тывались как малораспространенные, среди эффузивов они занимают 38 %. Однако это лишь усугубляет, но не определяет более низ-кого содержания редких металлов в эффузивах, так как почти во всех их типах оно значительно ниже, чем в соответствующих типах глубинных пород (см. табл. 51). Дело не в неодинаковом соотно-шении разных типов пород, а в обеднении эффузивных аналогов. Таким образом, выводы некоторых исследователей [Овчинни-ков Л.Н., Ганзеев А.Я., Чепишев Н.Ф., 1974], что содержание всех редких элементов в эффузивах выше, чем в глубинных породах, по крайней мере для редких щелочных элементов не подтверждаются.

Весьма показательно, что соотношение содержаний по каждому редкому щелочному металлу между щелочноземельными и щелочны-ми эффузивами очень близко их соотношению в соответствующих ти-пах глубинных пород. Так, например, среди глубинных и среди из-лившихся пород содержание лития в щелочной группе примерно в 2 раза, рубидия в 1,5 раза выше, чем в щелочноземельной, а це-зия в обоих случаях в щелочной группе немного меньше, чем в щелочноземельной. Это, с одной стороны, является лишним под-тверждением правильности подсчитанных нами кларков, а с дру-гой — показывает, что родоначальная магма для однотипных глу-бинных и излившихся пород, по-видимому, была одна и та же.

4. Полученное авторами среднее содержание лития в осадочных породах по сравнению с данными А.П. Виноградова [1962] в 1,5 раза ниже 40 и 60 г/т, рубидия почти в 2 раза ниже 92 и 200 г/т, цезия (наша цифра 10,6 г/т) также несколько меньше 12 г/т. По сравнению с магматическими породами содержание ли-тия в осадочных породах более чем в 1,5 раза выше, цезия почти в 2 раза выше, а рубидия несколько меньше. Увеличение содержа-ния редких щелочных металлов в осадочных породах по срав-нению как из глубинных образований при их становлении и в процес-се последующего метасоматоза и метаморфизма, так и из эффузи-вов значительная доля редких элементов выносится и впоследствии оказывается связанной в осадочных породах.

5. По метаморфическим породам кларки редких щелочных металлов детально проработаны впервые. Они равны по литию 29 г/т, рубидию 56 г/т, цезию 3,4 г/т, т.е. значительно ниже, чем в осадочных и магматических породах. И это, без сомнения, объясняется выносом редких элементов из исходных пород в процессе их метаморфизма. Понятно, что на разных глубинах в условиях различных давлений и температур вынос неодинаков, в некоторых же случаях он почти неощутим. За счет выноса элементов при метаморфизме пегитов обогащаются базитовые породы.

Разные редкие элементы выносятся неодинаково. Меньше всего выносятся литий, содержание которого в метаморфических породах по сравнению с осадочными породами меньше только в 1,4 раза, а в магматических его примерно столько же. Содержание рубидия в метаморфических породах обеднено в 2 раза по сравнению с исходными породами, а цезия по сравнению с осадочными породами даже более чем в 3 раза. Нет ничего невероятного и в том, что выносимые элементы могут где-то накапливаться и образовывать месторождения.

6. Впервые определено среднее содержание редких щелочных металлов в природных минерализованных водах, которое с учетом их распространенности (около 60 % Мировой океан, около 40 % пластовые воды артезианских бассейнов, остальные воды в расчет не брались как малораспространенные) оказалось равным: литий 8,5 г/м³, рубидий 1,8 г/м³, цезий 0,24 г/м³. Учитывая воды Мирового океана, наиболее распространенные среди природных вод пластовые рассолы содержат в среднем 20,9 г/м³ лития, 4,2 г/м³ рубидия и 0,6 г/м³ цезия. Эти цифры очень показательны. Содержание лития в них имеет тот же порядок, что и в магматических и метаморфических породах и всего в 2 раза меньше, чем в осадочных, а в пересчете на сухой остаток лития в водах в несколько раз больше, чем в породах. Этого не наблюдается ни у рубидия, ни у цезия, содержание которых в пластовых водах на порядок, а то и полтора порядка ниже, чем в породах, и даже в пересчете на сухой остаток все равно в несколько раз меньше. Если в породах рубидий всегда значительно (в 2–5 раз) превышает над литием (исключение составляют лишь ультрабазиты и метаультрабазиты), то в водах, наоборот, лития в 4–5 раз больше, чем рубидия, и в 30–40 раз больше, чем цезия. Различное относительное накопление лития в пластовых водах артезианских бассейнов обусловлено тем, что рубидий и цезий гораздо легче (благодаря большим размерам своих ионов) сорбируются глинистыми минералами, тогда как литий не обладает такой способностью и вынужден оставаться в рассолах, что за период геологической истории и приводит к его обогащению в рассолах. Показательно, что Rb/Cs в пластовых водах равно 7, а в осадочных породах 9; это практически одно и то же, тогда как Rb/Li отличается на порядок, соответственно 0,2 и 2,3.

Разные формации природных вод также резко неодинаково обогащены различными редкими элементами (по их абсолютному и относительному содержанию). Лития и рубидия больше всего содержится в пластовых водах, тогда как цезия — в термальных водах современных вулканических областей. В океанических водах Rb/Li составляет всего 0,7, в термальных — 0,3, а в пластовых — 0,2; Rb/Cs изменяется в очень широких пределах от 240 в океанических до 1,7 в термальных водах современных вулканических областей. Если резко пониженное содержание цезия в океане можно объяснить его повышенной способностью к сорбции, то чем вызвано столь резкое относительное обогащение этим металлом термальных вод, пока остается неясным, так как ни в каких магматических породах подобного соотношения не наблюдается, хотя состав этих вод, скорее всего, ювенильного происхождения.

7. Исключая собственные месторождения, самое высокое среднее содержание лития выявлено в щелочных породах как глубинных, так и эффузивных (59 и 57 г/т соответственно), особенно в агпаитовых нефелиновых сиенитах (107 г/т), а также в пластовых водах артезианских бассейнов (60–70 г/т). Самые низкие содержания этого элемента установлены в магматических породах щелочноземельного ряда как глубинных (28 г/т), так и излившихся (22 г/т).

Наивысшее среднее содержание рубидия наблюдается в глубинных щелочных породах (227 г/т), а самое низкое — в метаморфических породах (56 г/т). Наивысшее среднее содержание цезия зафиксировано в осадочных породах (10,6 г/т), особенно в глинистых (13,9 г/т), а самое низкое — в метаморфических (3,4 г/т). Наибольшее относительное обогащение рубидием по сравнению с литием наблюдается в глубинных магматических породах щелочноземельного ряда ($Rb/Li = 5,1$), а наименьшее в природных минерализованных водах 0,2.

Наибольшее обогащение рубидием относительно цезия выявлено в щелочных интрузивных породах ($Rb/Cs = 35$), не считая океанических вод (240), а наименьшее — в осадочных породах (9), опять-таки не считая термальных вод молодых вулканических районов (1,7).

8. Максимальные средние содержания лития установлены для гранитных пегматитов альбит-сподуменового типа (0,7 %), рубидия в сподумен-микроклин-альбитовых пегматитах (0,4 %) и грейзен-гидротермальных образованиях (0,4 %), а цезия — в сподумен-микроклин-альбитовых пегматитах (0,5 %).

9. Кларки редких щелочных элементов для земной коры, подсчитанные с учетом распространенности [Ронов А.Б. и Ярошевский А.А., 1967] магматических 50 %, метаморфических 43 % и осадочных пород 7 %, оказались равными: лития 27 г/т, рубидия 82 г/т, цезия 5 г/т. Rb/Li в земной коре составляет 3, а Rb/Cs 16, что соответственно в 1,7 и 2,5 раза ниже по сравнению с данными А.П. Виноградова [1962], который не учитывал метаморфических и осадочных пород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимия элементов лежит в основе научного прогноза, поисков и перспективной оценки месторождений полезных ископаемых. Изучение геохимии может привести (и не раз уже приводило) к непосредственному открытию принципиально новых источников промышленного получения редких элементов. Особенно фундаментальное значение для геохимических исследований имеет изучение распространенности элементов.

Основной итог данной работы — определение среднего содержания (кларков) редких щелочных металлов в земной коре и главных типах слагающих ее геологических образований для территории СССР. По числу проанализированных проб, положенных в основу расчета кларков, выполненная работа превосходит любые другие, предыдущие исследования. Впервые в единой работе рассмотрена распространенность редких элементов одновременно во всех наиболее важных типах горных пород, месторождений, минерализованных вод, руд и минералов, что позволило проследить распределение лития, рубидия и цезия по главнейшим геологическим образованиям.

В результате в настоящее время кларки лития, рубидия и цезия можно считать наиболее проработанными среди всех других редких элементов. Впервые получены авторами средние содержания редких элементов в природных минерализованных водах, метаморфизованных породах и эффузивах, а также кларки концентрации в собственных месторождениях. Значительно уточнены кларки этих металлов в осадочных и глубинных магматических породах.

Вместе с тем авторы понимают, что некоторые стороны их исследований не завершены. Осталась недостаточно освещенной распространенность редких щелочных элементов в ультраосновных, основных и отчасти средних глубинных магматических породах. В ближайшие годы авторы закончат сбор и анализ достаточного числа представительных проб по этим породам, и результаты их изучения будут опубликованы дополнительно. Следует резко увеличить и количество проанализированных минеральных видов, а также различных полезных ископаемых для поисков новых источников попутного получения лития, рубидия и цезия.

Ограниченный объем работы не позволил обратить серьезное внимание на анализ поведения лития, рубидия и цезия в различных геологических процессах: магматическом, метаморфическом, оса-

дочном, гипергенном, хемогенном и др. Нельзя не отметить также почти полное отсутствие зарубежных проб пород, вод, руд и минералов среди материалов, проанализированных в наших лабораториях. У нас нет собственных анализов и образцов лунного грунта и метеоритов, что очень важно для корректности сопоставления состава Земли и космических тел.

Все эти и ряд других вопросов геохимии лития, рубидия и цезия авторы считают важнейшими задачами геохимических исследований в будущем.

Аверьев В.В. О природе углекислых мышьяковистых вод и их рудообразующей деятельности. — В кн.: Вопросы формирования и распределения минеральных вод СССР. М., 1960, с. 87-103.

Адамян А.А. Минералого-геохимические особенности плио-плейстоценовых эффузивных пород Ереванского грабен-синклинория. — Изв. АН Арм. ССР. Науки о Земле, 1973, 26, № 6, с. 27-36.

Апешин С.М. Статистические закономерности изменения химического состава пелитовых пород в процессе регионального метаморфизма. — В кн.: М-лы конф. молодых науч. сотрудников, Иркутск, 1969, с. 21-22.

Апьбитизированные и грейзенизированные граниты/ Бегус А.А., Северов Э.А., Ситнин А.А., Субботин К.Д. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Аренс Л.Х., Либенберг У.Р. Геохимическое исследование редких элементов южноафриканских минералов и пород. — В кн.: Редкие элементы в изверж. горных породах и минералах. М., 1952.

Арсанова Г.И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. Новосибирск, Наука, 1974.

Бабина Н.М., Канторович А.Э. Щелочные и щелочноземельные элементы в осадочных породах Западно-Сибирской низменности. — Геохимия, 1966, № 6, с. 679-690.

Балашов Л.С. О двух генетических классах солевых вод в осадочных отложениях. — Тр. лабор. гидрогеол. проблем им. Ф.П. Саваренского, т. XXX, 1960, с. 3-20.

Балашов Л.С. О происхождении глубинных металлонесных хлор-кальциевых рассолов. — Междунар. геол. конгресс, XXIII сессия. Докл. сов. геол. Проблема 2. Генезис минеральных и нормальных вод. М., Наука, 1968, с. 55-57.

Балашов Л.С. Подземные хлоридные воды и рассолы как комплексный источник редких и рассеянных элементов. — Тр. Юбилейной сессии ученых советов ВСЕГИНГЕО, МГУ, МГРИ и ПНИИМС, ВСЕГИНГЕО. Вып. 12. М., 1968, с. 96-124.

Балашов Л.С. Три главные линии концентрирования природных хлоридных вод. — В кн.: Закономерности формирования подземных вод. Вып. 89, М., 1975.

Балашов Л.С., Павленко Г.К. К вопросу об использовании подземных вод в качестве сырьевого источника редких элементов. — Труды ВСЕГИНГЕО, вып. 64. М., 1973, с. 4-11.

Балашов Л.С. Эффект химической памяти водных растворов как фактор формирования состава подземных вод и накопления в них редких элементов. — В кн.: Тезисы докладов У Всесоюзной

конференции по химии и технологии редких щелочных элементов. М., 1977, с. 73-75.

Балашов Л.С., Галицын М.С., Ефремочкин Н.В. Методические рекомендации по геохимической оценке и картированию подземных редкометалльных вод. - Тр. ВСЕГИНГЕО, М., 1977.

Балашов Л.С., Павленко Г.К. Рубидий и цезий в подземных рассолах как индикатор глубинных разломов. - Бюлл. МОИП. Отд. геологии, 1974, № 6, с. 143.

Барабанов Л.Н., Дистлер В.Н. Азотные термы СССР. М., Медицина, 1968.

Барсанов Г.П., Яковлева М.Е. Эльбаит и некоторые редкие разновидности турмалина. - Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 17, 1965, с. 3-25.

Барсуков В.Л. К геохимии олова. - Геохимия, 1957, № 1, с. 36-45.

Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Тихоокеанского сегмента Земли. М., Недра, 1975.

Белов Н.В. Структуры ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд-во АН СССР, 1947.

Белов Н.В. По поводу работы А.А. Беуса "О положении щелочных металлов в структуре бериппа". - Геохимия, 1959, № 3, с. 282-283.

Бескин С.М., Марин Ю.Б. Некоторые вопросы изучения гранитоидных формаций малых и средних глубин. - ЗВМО, ч. 101, вып. 2, 1972, с. 204-222.

Бескин С.М., Марин Ю.Б. Типы редкометалльных месторождений гранитной формации. - ЗВМО, ч. 102, вып. 3, 1973, с. 306-319.

Беус А.А. О положении щелочных металлов в структуре бериппа. - Геохимия, 1959, № 3, с. 278-281.

Беус А.А., Ойзерман М.Т. О распределении рубидия в магматических породах и корреляционной связи между рубидием и калием. - Геохимия, 1965, № 11, с. 1318-1324.

Богомолов Г.В., Красовский В.Ф. Влияние минералообразующих рассолов на состав подземных и поровых вод. - Докл. АН БССР, вып. 11, № 5, 1967, с. 430-433.

Бойко Т.Ф. Озеро Серлз и его литиеносные и вольфрамоносные рассолы. - Тр. ИМГРЭ, вып. 17. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 47-66.

Бойко Т.Ф. Литий, рубидий, цезий. - В кн.: Металлы в осадочных толщах. М., 1964, с. 392-421.

Бойко Т.Ф. Редкие элементы в галогенных формациях. М., Наука, 1973.

Боровик-Романова Т.Ф., Соседко А.Ф. Содержание редких щелочей в минералах из пегматитовых жил Кольского полуострова по спектральным анализам. - Геохимия, 1957, № 5, с. 368-379.

Боровик-Романова Т.Ф., Соседко А.Ф. О содержании рублидия в берилла пегматитовых жил Кольского полуострова. — Докл. АН СССР, вып. 118, № 3, 1958, с. 534-536.

Бородин Л.С., Осокин Е.Д. Закономерности распределения редких элементов как критерии глубинности (ювенильности) щелочных магм. — В кн.: Междунар. геохим. конгресс. М., 1971, т. 1. Магм. процессы, 1972, с. 463-483.

Боруцкая В.Л. Синтез рублидиевых и цезиевых полевых шпатов различного структурного состояния. — Докл. АН СССР, т. 222, № 4, 1975, с. 924-927.

Боруцкая В.Л., Филиппова Ю.И. Новые данные о рублидии в полевых шпатах. — Тр. Мин. музея АН СССР, вып. 25, 1976, с. 124-129.

Бурков В.В., Подпорина Е.К. Редкие щелочные металлы и стронций в корах выветривания гранитоидов и некоторых других пород. — В сб.: Редкие элементы. Сырье и экономика. 1972, № 6, с. 106-115.

Бутурпинов Н.В., Зарицкий А.И., Стрёмовский А.М. Некоторые особенности распределения микроэлементов в герцинических изверженных породах Донбасса. — Геол. журнал, т. 28, № 2, 1968, с. 98-108.

Валяшко М.Г., Власова Н.К. О путях формирования хлоркальциевых рассолов. — Геохимия, 1965, № 1, с. 43-55.

Валяшко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К. Экспериментальное исследование перемещения растворов разного удельного веса в пористых породах в связи с вертикальной гидрогеохимической зональностью. — Геохимия, 1963, № 3, с. 312-328.

Варпамов Н. Современные направления в изучении пегматов. Обзор работ по пегматитам Бельгийского Конго и Руанда-Урунди; классификация пегматитов Бельгийского Конго и Руанда-Урунди. — В кн.: Пегматиты Центр. Африки. М., 1958, с. 9-32.

Великославинский Д.А. Сравнительная характеристика регионального метаморфизма умеренных и низких давлений. Л., Наука, 1972.

Вернадский В.И. О цезии в полевых шпатах. — Изв. АН. Серия У1, 1909, № 3.

Вернадский В.И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. 1. К истории рублидия, цезия и таппия. П. О распространении таппия в земной коре. — Изв. АН. Серия У1, 1909, № 12, с. 821-832.

Вернадский В.И. О рублидиевом и цезиевом полевом шпате. — Изв. АН. Серия У1, 1911, № 7, с. 561-562.

Вернадский В.И. Очерки геохимии. М.-Л., Госгеоптехиздат, 1934.

Виноградов А.П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. — Геохимия, 1956, № 1, с. 6-52.

Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. - Геохимия, 1962, № 7, с. 555-571.

Владыкин Н.В., Дорфман М.Д., Коваленко В.И. Минералогия, геохимия и генезис редкометалльных топаз-лепидолит-альбитовых пегматитов МНР. - Тр. Мин. музея АН СССР, вып. 23, 1974, с. 6-49.

Власов К.А. Периодический закон и изоморфизм элементов. М., ИМГРЭ, 1963.

Власова Е.В., Топунова Г.А. Исследование инфракрасных спектров бериллов различных генетических типов. - Тр. Мин. музея АН СССР, вып. 20, 1971, с. 40-46.

Власова Н.К., Валяшко М.Г. Экспериментальное исследование по генезису хлор-кальциевых вод. - М-пы науч. семинара по пробл. формирования хлоридных кальциево-натриевых подзем. вод. М., 1968, с. 94-101.

Волков С.А. О литии и рубидии в четвертичных отложениях и почвах Молдавской ССР. - В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., 1966, с. 297-303.

Вопросы генезиса повышенных концентраций цезия в вулканических породах (на примере одного из мезозойских папеовулканов Вост. Сибири. Лебедева Л.И., Матиас В.В., Михайлова Н.С., Петрова Н.В. - Геохимия, 1973, № 9, с. 1344-1351.

Ганзеев А.А., Ефимов А.Ф., Семенова Н.Г. Изоморфизм щелочных элементов в минералах группы астрофиллита. - Геохимия, 1969, № 3, с. 335-340.

Геохимия рассолов Восточной Сибири Валяшко М.Г., Жеребцова И.К., Садыков Л.З., Алешко-Ожевский Ю.П. - В сб.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М., 1967, с. 166-175.

Геохимия Ловозерского щелочного массива Герасимовский В.И., Волков В.И., Когарко Л.Н. и др. М., Наука, 1966.

Герасимовский В.И. Геохимические особенности агпайтовых нефелиновых сиенитов. - В кн.: Химия земной коры. т. 1, М., 1963, с. 102-115.

Герасимовский В.И. Геохимия Илимауссакского щелочного массива. М., Наука, 1969.

Герасимовский В.И. Геохимия щелочных базальтов. - Геохимия, 1978, № 3, с. 350-358.

Герасимовский В.И., Лебедев В.И. О содержании цезия в породах Ловозерского массива. - Геохимия, 1960, № 6, с. 545-546.

Герасимовский В.И., Лебедев В.И. Рубидий в эффузивных породах рифтовых зон Восточной Африки. - Геохимия, 1973, № 5, с. 710-715.

Герасимовский В.И., Несмеянова Л.И. Геохимия щелочей в эффузивных породах Исландии. - Геохимия, 1977, с. 1052-1061.

Гинзбург А.И. Об изоморфных замещениях в литиевых спудах. — Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 8, 1957, с. 42–60. 1973, с. 90–94.

Гинзбург А.И., Берхин С.И. О составе и химической конституции литиевых спуд. — Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 5, 1953, с. 90–131.

Гладких В.С. Некоторые вопросы петрологии щелочных опилвиновых базальтов (на примере Маймеча–Котуйской провинции и Кузнецкого Адатау). — Изв. АН СССР. Серия геол., № 9, 1971, с. 34–46.

Глебов М.П. Закономерности распределения элементов–примесей в минералах мусковитовых пегматитов Гутаро–Бирюсинского р-на. — В кн.: Геохимия пегматитов Вост. Сибири, М., 1971, с. 112–133.

Гоишвили Б.А. Распределение некоторых редких элементов в гранитоидах Верхней Сване тии. — Тр. КИМС. Серия геол., вып. У1 (8), 1965.

Гольдшмидт В.М. Проблемы и методы геохимии. — В кн.: Основные идеи геохимии. М.–Л., 1933, с. 7–33.

Гордиенко В.В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л., Недра, 1970.

Гордиенко В.В., Сырицо Л.Ф., Кривовичев В.Г. Новый тип редкометалльных апобазитовых метасоматитов и закономерности распределения в них цезия, лития и рубидия. — Докл. АН СССР, т. 224, № 1, 1975, с. 198–200.

Гуревич В.И. К дискуссии о происхождении хлоридно–кальциевых рассолов (ответ В.Посохову). — Сов. геол., 1963, № 8, с.150–158.

Гуткин Е.С. Геохимия лития в бокситах Северо–Уральского бассейна. — Геохимия, 1971, № 1, с. 73–80.

Дэли Р.А. Изверженные породы и глубины Земли. М., Изд. ОНТИ, 1936.

Доломанова Е.И., Берзифа И.Г., Берман И.Б. Распределение лития в некоторых минералах оловорудных месторождений Сибири по данным (n, α) радиографии. — Тр. Минер. музея АН СССР, 1976, вып. 26, с. 147–152.

Дорфман М.Д. К вопросу определения генезиса берилла. — Докл. АН СССР, 1952, 32, № 4, с. 623–624.

Жеребцова И.К. Закономерности поведения редких и рассеянных элементов в процессе сгущения морской воды и особенности их распространения в природных рассолах. — Автореф. дисс., М., 1969.

Забродин Н.И., Нечаева А.А., Коробочкина Т.В. Содержание редких щелочных элементов в соляном сырье Советского Союза и перспективы их промышленного освоения. — В кн.: Редкие щелочные элементы. Новосибирск, 1960.

Зайцев И.К., Басков Е.А. Подземные рассолы и некоторые полезные ископаемые Сибирской платформы. М.–пы пр регио–

нальной и поисковой гидрогеологии. - Тр. ВСЕГЕИ. Новая серия, вып. 46, Л., 1961, с. 5-45.

Закономерности распределения щелочных элементов и бериллия в минералах пегматитов Северо-Байкальского пегматитового пояса. Мануйлова М.М., Петров Л.Л., Рыбакова М.М., Соколов Ю.М., Шмакин Б.М. - Геохимия, 1966, № 4, с. 410-422.

Захарченко А.И. Фазовое состояние и состав последовательных выделений магматогенных флюидов, связанных с гранитами и их роль в минерало- и рудообразовании. - В кн.: Рудообразующая среда по включениям в минералах. М., 1972, с.45-66.

К геохимии рубидия и цезия в осадочном процессе (на примере мезозойских отложений Таджикской депрессии Адамчук И.П., Пачаджанов Д.Н., Мельникова Н.Д., Вапиев Ю.Я. - Геохимия, 1977, № 2, с. 254-272.

Зеленов К.К. Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных пород. М., Наука, 1972.

Злобин Б.И., Лебедев В.И. Геохимические связи Li, Na, K, Rb, Tl в щелочной магме и их некоторое петрогенетическое значение. - Геохимия, 1960, № 2, с. 87-103.

Иванов В.В., Мейтув Г.М. Геолого-геохимические исследования рудных провинций. М., Недра, 1972.

Иванов В.В., Мейтув Г.М. Прогнозирование рудоносных площадей. М., Наука, 1976.

Иванов В.В., Невраев Г.А. Классификация подземных минеральных вод. М., Недра, 1964.

Иванова Т.Н., Фекличев В.Г. Исследование зависимости состава и свойств сподумена. - Тр. Минер. музея АН СССР, вып.25, 1976, с. 42-53.

Ицксон Г.В., Кутырева М.Ф. Структурное сжатие-расширение как фактор накопления калия, рубидия и цезия в минералах и горных породах. - Изв. АН Арм.ССР, Науки о Земле. 24, № 2, 1971, с. 28-42.

Капита Е.Д., Чернышкова Л.Н. Распределение редких щелочных металлов в топаз-морионовых пегматитах как критерий их продуктивности. - В кн.: Минералогия и генезис пегматитов. М., Недра, 1965, с. 186-194.

Канторович А.Э. Химический состав осадочных пород Западно-Сибирской плиты. - Докл. АН СССР, т.163, № 4, 1965, с. 984-987.

Карпинская Т.В. Синтетические рубидиевые слюды. - В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. М., 1974, с. 65-71.

Кежежинская К.Б. Парагенетический анализ и петрохимия среднетемпературных метapelитов. Новосибирск, Наука, 1976.

Киссин И.Г., Пахомов С.И. О влиянии повышенных температур на формирование ионного и газового состава глубинных хлоридных натриево-кальциевых вод. - В кн.: М-пы науч. семинара по пробл. формирования хлоридных натриево-кальциевых подземных вод. М., 1968, с.74-83.

Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Черная Л.И. О повышенных концентрациях цезия в кислых стеклах из МНР. В кн.: ежегодник СибГЕОХИ, 1970, Иркутск, 1971, с. 77-80.

Коваль П.В., Базарова С.Б., Кашаев А.А. Зависимость опитипии мусковитов, биотитов и литиевых сплюд от состава и условий образования. - Докл. АН СССР, т. 225, № 4, 1975, с. 914-917.

Коган Б.И. Редкие металлы. М., Наука, 1978.

Коган Б.И., Названова В.А., Солодов Н.А. Рубидий и цезий. М., Недра, 1971.

Коподий В.В. Условия формирования глубоких хлор-кальциевых рассолов Юго-Восточного Туркменистана. - Геол. нефти и газа, 1962, № 7, с. 43-46.

Коржинский Д.С. Фильтрационный эффект в растворах и его значение для геологии. - Изв. АН СССР. Серия геол., № 2, 1947, с. 35-48.

Коржинский Д.С. Режим кислотности и щелочности трансмагматических растворов. - В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л., 1967, с. 239-256.

Корневский С.М. Комплекс полезных ископаемых галогенных формаций. М., Недра, 1973.

Кравченко С.М. К геохимии дифференцированных базальтоидных серий. - В кн.: Петрология и метаморфогения базитов. М., 1968, с. 90-91.

Кравченко С.М. Калий и рубидий в богатых калием лавах и игнимбритах юрских вулканов Центрального Алдана. - Геохимия, 1972, № 8, с. 936-946.

Крайнов С.Р. Особенности геохимии цезия в подземных водах различных глубинных зон земной коры. - Геохимия, 1970, № 8, с. 978-987.

Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М., Недра, 1973.

Крайнов С.Р., Петрова Н.Г., Батуринская И.В. О геохимических особенностях и условиях формирования углекислых вод Кавказа, обогащенных литием, рубидием, цезием. - Геохимия, 1973, № 3, с. 315-326.

Красинцева В.В., Алешина А.К. Калий в минеральных водах. - Тр. ЛГГП, т. XV, М., 1962, с. 49-61.

Кременецкий А.А., Лапидус И.В., Юшко Н.А. О температурах формирования фтор-редкощелочнометалльного оруденения. - В кн.: Термобарогеохимия и рудогенез. Тез. УІ Всес. совещ по термобарогеохимии. Владивосток, 1978, с. 80-81.

Кременецкий А.А., Лебедева Л.И., Солодов Н.А. Цезиеносность вулканогенных образований СССР. - Геохимия, 1973, № 4, с. 504-515.

Кременецкий А.А., Скрыбин В.Ю., Овчинников Л.Н. Структурно-геохимические критерии последовательности формиро-

вания редкометалльных пегматитов и окологегматитовых метасоматитов. - Докл. АН СССР, т. 232, № 2, 1977, с. 424-427,

Кузнецов Ю.А. Главные типы магматических формаций. М., Недра, 1964.

Кузьменко М.В. О роли сплюс в процессе концентрации тантала. - Докл. АН СССР, т. 140, № 6, 1961, с. 1411-1414.

Лазаренков В.Г. О распределении микроэлементов в щелочных интрузивных породах. - ЗВМО, ч. 107, вып. 1, 1978, с. 55-64.

Лебедева Л.И. Литий, рубидий и цезий в вулканических стеклах. - Геохимия, 1973, № 11, с. 1678-1688.

Лебедева Л.И. Цезиеносные вулканические стекла - новый возможный вид сырья на цезий (формационная принадлежность, вещественный состав). - В кн.: Геология и сырьевые ресурсы редких элементов в СССР. Тез. докл. на Втором Всес. совещ. Апатиты, 1974, с. 38-39.

Лебедева Л.И. О высоких концентрациях редких щелочных металлов в перлитах Начикинского месторождения (Камчатка). - Геохимия, 1976, № 1, с. 1750-1753.

Лебедева Л.И., Шаткова Л.Н. Распределение лития, рубидия и цезия в вулканических породах кислого состава. - Геохимия, 1975, № 4, с. 576-583.

Лебедев В.И. Седиментационно-диагенетическая теория образования хлоридных кальциевых вод. - В кн.: М-лы науч. семинара по пробл. формирования хлоридных кальциево-натриевых подземных вод. М., 1968.

Лебедев И.П. Реконструкция первичной природы и условий прогрессивного регионального метаморфизма раннепротерозойских образований воронцовской серии (юго-восток Воронежского кристаллического массива) - Автореф. канд. дисс., Воронеж, 1977.

Лебедев М.М., Верхнемеловые кристаллические сланцы Камчатки. - Сов. геол., 1967, № 4, с. 57-69.

Леонова Л.Л., Удальцова Н.И. U, Th, Li, Rb, Cs в вулканических породах Курильских островов и Камчатки. - Геохимия, 1970, № 11, с. 1329-1334.

Леонова Л.Л., Удальцова Н.И., Иванов Б.В. Радиоактивные (U, Th) и редкие щелочные элементы (Li, Rb, Cs) в породах Карымского вулкана (Камчатка). - В кн.: Вулканизм и глубины Земли, М., 1971, с. 181-185.

Литовченко А.С., Матяш И.В. Использование расширенного метода Хьюккеля при изучении распределения ионов лития по шпиду и трансоктаэдрам в сплюдах. - Минер. сб. Львов. ун-та, вып. 1, 1977, т. 31, с. 74-77.

Лобач-Жученко С.Б., Чекулаев В.П., Афанасьева Л.И. Химический состав ладожской формации Балтийского щита и вопрос о балансе вещества при процессах метаморфизма и ультраметаморфизма. - Геохимия, 1972, № 3, с. 355-361.

Лопадю-Арг П. О существовании и природе химического приноса в некоторых сериях кристаллических сланцев. - В кн.: Проблема образования гранитов. Сб. 2. М., 1950, с. 87-101.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., Химия, 1965.

Лысак С.В. Термальные воды Юго-Восточной Сибири. - В кн.: Регион. геотермия и распространение термальных вод в СССР. М., 1967, с. 238-243.

Ляхович В.В. Некоторые особенности содержания цезия в гранитоидах. - Докл. АН СССР, т. 153, № 6, 1963, с.1424-1427.

Ляхович В.В. Распределение редких элементов между порфировыми вкрапленниками и стекловатой основной массой витроандезита. - Геохимия, 1972, № 10, с. 1168-1176.

Ляхович В.В. Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов. М., Недра, 1972.

Ляхович В.В. Геохимия кислых вулканических стекол. - В кн.: Очерки геологии и петрологии. М., 1976, с. 224-232.

Ляхович В.В. Связь оруденения с магматизмом (Тырныауз). М., Наука, 1976.

Ляхович В.В. Распределение Li, Cs, Be и F в вертикальном разрезе эльджуртинского массива порфировидных гранитов (Сев. Кавказ). - Геохимия, 1977, № 3, с. 360-372.

Мафрицкий Б.Ф. Термальные воды складчатых и платформенных областей СССР. М., Наука, 1971.

Макрыгин А.И., Гормашева Г.С., Шмакин Б.М. Состав сплюс одного из редкометальных пегматитовых полей Вост. Сибири. - В кн.: Вопросы минералогии горн. пород и руд Вост. Сибири. Иркутск, 1972, с. 63-64.

Малеев Е.Ф. Вулканогенные обломочные горные породы. М., Недра, 1977.

Маракушев А.А. Петрология метаморфических горных пород. М., Изд-во МГУ, 1973.

Маракушев А.А. Петрохимическая систематика изверженных и метаморфических горных пород. - Изв. вузов. Геология и разведка, 1973, № 8, с. 3-16.

Маракушев А.А., Мишкин М.А., Тарарин И.А. Метаморфизм Тихоокеанского пояса. М., Наука, 1971.

Марин Ю.Б. Гранитоидные формации малых и умеренных глубин. Л., Изд-во, ЛГУ, 1976.

Маслов И.А., Лукницкий В.А.. Справочник по нейтронному активационному анализу. М., Наука, 1971.

Матиас В.В., Борисова Н.И. О цезийсодержащих вулканических стеклах как аморфных минералах переменного состава. - В кн.: Новое в минер. исследованиях М., 1976, с. 52-56.

Махмудов Х.И. Изучение вулканического стекла методом инфракрасной спектроскопии. - Уч. зап. Азерб. ун-та. Серия геол., № 1, 1974, с. 67-70.

Махон У.А.Дж. Химические исследования пара и воды, выделяющихся из скважин и горячих источников Каверау. - В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. Пер. с англ. М., 1965, с. 128-141.

Молошаг В.П., Теремецкая А.Г. Цезиевые биотиты вмещающих пород из полей редкометальных пегматитов. - Докл. АН СССР, т. 221, № 1, 1975, с. 187-190.

Морозов И.П. К геохимии щелочных элементов в речном стоке. - Геохимия, 1969, № 6, с. 729-740.

Миясиро А. Метаморфизм и метаморфические пояса. М., Мир, 1976.

Нагайцев Ю.В. Петрология метаморфических пород падожского и беломорского комплексов. Л., Изд-во. ЛГУ, 1974.

Нагайцев Ю.В., Гапибин В.А. Второстепенные и редкие элементы при региональном метаморфизме и ультраметаморфизме. - Вестн. ЛГУ, 1977, № 6, с. 24-34.

Наседкин В.В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения. - Тр. ИГЕМ АН СССР, вып. 98, 1963,

Нестеренко Г.В., Фролова Л.П. Литий и рубидий в траппах. - Геохимия, 1965, № 3, с. 343-347.

Новые данные о литиевых слюдах щелочных массивов Семенов Н.И., Свешникова Е.В., Ломейко М.В., Капитонова Т.А. - В кн.: Минерал. исследования, вып. 1. М., 1969, с. 59-68.

Нурпыбаев И.Н., Панченко А.Г. Платформенные щелочные базальтоиды Казахстана и их геохимические особенности. - Тр. Ин-та геол. наук АН Каз. ССР, 1973, вып. 32, с. 126-137.

Овчинников А.М., Горбушина Л.В. Вопросы определения возраста подземных вод. - Изв. вузов. Геол. и разведка, 1965, № 1, с. 96-101.

Овчинников А.М. Гидрогеохимия. М., Недра, 1970.

Овчинников Л.Н., Ганзеев А.А., Челишев Н.Ф. Распределение металлов в кислых эффузивах как один из критериев связи рудообразования с магматизмом. - В кн.: Магматизм и рудообразование. М., 1974, с. 44-61.

Овчинников Л.Н., Кременецкий А.А., Скрябин В.Ю. Структурно-геохимический анализ условий формирования окологегматитовых метасматитов одного из месторождений Сибири. - Геол. рудн. месторожд., 1976, № 6, с. 44-58.

Овчинников Л.Н., Максенов В.Г. Экспериментальное исследование фильтрационного эффекта в растворах. - Изв. АН СССР. Серия геол., № 3, 1949, с. 89-94.

Огильви Н.А. Внутригрунтовая конденсация и испарение в пустынях и их геологическое значение. - Бюлл. МОИП, т. XXXVШ (2), 1963, с. 108-116.

Одикадзе Г.Л. О содержании калия, рубидия, цезия и фтора в некоторых вулканогенных образованиях Кавказа. - Геохимия, 1973, № 7, с. 1089-1094.

О литиенности вулканогенно-осадочных отложений /Кременецкий А.А., Скрябин В.Ю., Воронич Т.М., Глейзер Л.М. Докл. АН СССР, 236, № 4, 1977, с. 982-985.

О некоторых эффузивных и субвулканических породах с повышенными концентрациями редких элементов. / Коваленко В.И., Фидько В.И., Летников Ф.А., Кузьмин М.И. - Изв. АН СССР. Серия геол., 1971, № 8, с. 95-106.

Остроушко Ю.И., Алексеева В.В. Термальные воды как потенциальный источник лития. - Атомная энергия, т. 10, вып. 4, 1961, с.

Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М., Географгиз, 1961.

Петриченко О.И., Сливко Е.П. Литий, рубидий и цезий в маточных растворах соленосных отложений. - В кн.: Геология и геохимия нефти и газов. м-ний. Геохим. и гидрогеол. нефтегазовых р-нов Украины, Киев, 1965, с. 129-133.

Петров Е.В., Макрыгина В.А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма. Новосибирск, Наука, 1975.

Пиннекер Е.В., Ломоносов И.С. Концентрированные россыпи Сибирской платформы и их аналоги в Азии, Европе, Африке и Америке. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1964, № 10, с. 30-44.

Порядин В.С. Использование геохимии для палеогеографических реконструкций на юге Сибирской платформы. - В кн.: Проблемы геологии древних платформ. Красноярск, 1973, вып. 1, с. 147-163.

Распределение редких щелочей и талпия в вулканогенных образованиях Кураминской подзоны (Западный Тянь-Шань)/Урунбаев К.У. Ярмухамедов А.Р., Шарипов Т.Т., Кадыров М.Х. - Узб. геол. журнал, 1967, № 5, с. 3-9.

Распределение рубидия и цезия в вулканических породах щелочно-базальтовых ассоциаций Гладких В.С., Кременецкий А.А., Панков Е.Н., Зырянов А.П. - Геохимия, 1974, № 4, с. 521-533.

Редкие щелочные металлы в породах Украины. Киев, Наукова думка, 1976.

Родионов Д.А. Задача сопоставления средних содержаний логнормально распределенных компонентов в породах. - Геохимия, 1962, № 8, с. 732-736.

Ронов А.Б., Ярошевский А.А. Химическое строение земной коры. - Геохимия, 1967, № 11, с. 1285-1309.

Рухин Л.Б. Распределение и состав осадочных пород. - В кн.: Справочное руководство по петрографии осадочных пород. Т. 1. М. 1958.

Свешникова Е.В., Коленчук О.И. Литий, рубидий, цезий в щелочных породах. Енисейского края. - Геохимия, 1962, № 12, с. 1055-1065.

Семененко Н.П. Метаморфизм подвижных зон. Киев, Наукова думка, 1966.

Семенов Е.И. Литиевые и другие спюды и гидроспюды в щелочных пегматитах Кольского полуострова. - Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 2, 1959, с. 107-137.

Сердюченко Д.П. О некоторых типах изоморфных замещений

в слюдах. - В кн.: Симпозиум по проблеме изоморфизма. Тезисы. Л., 1966, с. 71-72.

Ситнин А.А., Сажина Л.И. О содержании рубидия в бериллах. - Тр. ИМГРЭ, вып. 2, 1959, с. 84-86.

Скосырева М.В. Рубидиевый мусковит из редкометалльных пегматитов. - Докл. АН СССР. т. 239, № 1, 1978, с.200-202.

Славянова Л.Р., Галицын М.С. Микрокомпоненты в подземных водах Прикаспийской впадины и прилегающих к ней районов юго-востока Русской платформы. М., Недра, 1970.

Слепнев Ю.С. Соотношение таппия с рубидием, цезием и калием в метаморфических породах, гранитах и редкометалльных пегматитах Саян.-Геохимия, 1961, № 4, с. 359-361.

Сливко М.М. Химический состав и изоморфные замещения в турмалинах. - Минер. сб. Львов, геол. о-ва, вып. 16, 1962, с. 113-129.

Смирнов С.И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод. - М., Недра, 1974.

Соловьев С.А. Химизм магматических горных пород и некоторые вопросы петрохимии. Л., Наука, 1970.

Соловьев С.П. Распределение магматических горных пород в СССР и некоторые вопросы петрологии. М., Госгеолгиздат, 1952.

Соподов Н.А. Внутреннее строение и геохимия редкометалльных гранитных пегматитов. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Соподов Н.А. Некоторые иллюстрации влияния потенциала ионизации редких элементов на их поведение в пегматитовом процессе. - Вестн. ЛГУ. Отд. геол.-геогр. вып. 1. т. 1967, № 6, с. 74-80.

Соподов Н.А. Кларки щелочных и редких элементов в гранитных пегматитах. - В кн.: Особенности распределения редких элементов в пегматитах. М., 1969, с. 185-194.

Соподов Н.А. Научные основы перспективной оценки редкометалльных пегматитов. М., Наука, 1971.

Соподов Н.А. Минералогия литофильных редких металлов. М., Недра, 1978.

Соподов Н.А., Слепнев Ю.С., Бойко Т.Ф. Цезий, рубидий, литий (геохимические очерки). - В кн.: Геохимия редких элементов, М., 1965, с. 11-94.

Соподов Н.А., Фабрикова Е.А., Соподова Ю.П. Распределение редких щелочных элементов в минералах. - Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 18, 1968, с. 123-129.

Соседко А.Ф. Цезий. - Редкие металлы, 1937, № 23.

Соседко А.Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Л., Госгеолгиздат, 1961.

Садецкий-Кардош Э.О. О некоторых характерных миграционных явлениях в процессе петрогенеза. - В кн.: Физико-хим. проблемы формирования горных пород и руд. М., 1961.

Ставров О.Д. Основные черты геохимии лития, рубидия и цезия в процессе становления гранитных интрузивов и связанных с ними пегматитов. М., Госгеолтехиздат, 1963.

Ставров О.Д. Геохимия лития, рубидия, цезия в магматическом процессе. М., Недра, 1978.

Ставров О.Д., Портнов А.Н. К геохимии цезия в щелочных породах. - Геохимия, 1965, № 3, с. 337-342.

Страхов Н.И. Этапы развития внешних геосфер и осадочного породообразования Земли. - Изв. АН СССР. Серия геол., 1962, № 12, с. 3-22.

Стрепетов В.П. Происхождение растворенных газов в подземных водах и рассолах, парагенетически связанных с соленосными топшами. - Сов. геология, 1968, № 7, с. 54-67.

Суговара К. Некоторые элементы в Мировом океане. - В кн.: Проблемы геохимии. М., 1965, с. 635-648.

Сухарев Г.М., Тарануха Ю.К. Подземные воды палеозойских и докембрийских отложений Кавказа. - Сов. геология, 1965, № 2, с. 100-111.

Сушевская Т.М., Иванова Г.Ф. О составе минералообразующих растворов некоторых вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья (по данным газожидких включений). - Геохимия, 1967, № 9, с. 1099-1105.

Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М., Наука, 1977.

Таусон Л.В., Захаров М.Н. Геохимические особенности калиевых щелочных базальтоидов Приаргунья. - Геохимия, 1974, № 3, с. 380-391.

Тейлор С.Р. Геохимия андезитов. - В кн.: Распространение элементов в земной коре. М., Мир, 1972, с. 16-39.

Тихомирова Н.И. Распределение лития, рубидия и цезия в главнейших формационных типах гранитоидов в зависимости от их тектонического положения. Экспресс-информация. ВИЭМС. Геол. методы поисков и разв. м-ний метал. пол. иск. 1975, № 11.

Тихоненкова Р.П. К геохимии цезия в послемагматических метасоматитах щелочных массивов. - В кн.: Редкие элементы в горных породах и минералах. М., 1977, с. 20-63.

Толмачев Ю.М., Филиппов А.Н. О нахождении лития, рубидия и цезия в базальтах, гранитах, полевых шпатах и глинистых сланцах. - В кн.: Сб. в честь 50-летия научной и педагог. деятельности акад. В.И. Вернадского, т. 1, М., 1936, с.

Толстихин Н.И. К вопросу о генетической классификации подземных вод. - В кн.: Сб. статей по вопросам гидрогеол. и инженер. геологии. М., 1962, с.

Трофимук П.И. Геохимические и гидрохимические критерии калиеносности галогенной формации Иркутского амфитеатра. - Автореф. кандидат. дисс. Иркутск, 1972.

Уайт Д.Е. Термальные воды вулканического происхождения. - В кн.: Геохимия современных вулканических процессов. М., 1965, с.

Фабрикова Е.А. Пламенно-фотометрическое определение щелочных металлов в силикатных породах и минералах. - Тр. ИМГРЭ, вып. 6, 1961, с. 118-128.

Фельдман Л.Г., Плескова М.А. К вопросу о химизме поллуита. - Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 26, 1977, с. 146-160.

Фации метаморфизма. Т. 1/ Н.А. Добрецов, В.В. Ревердатто, В.С. Соболев, Н.В. Соболев, В.В. Хлестов. М., Недра, 1970.

Ферсман А.Е. Геохимия. Т. Ш. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1937.

Ферсман А.Е. Пегматиты. Т. 1. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1940.

Фивер М.П. Условия образования месторождений калийных солей. Бюлл. МОИП, Отд. геол., т. 30, вып. 3, 1955, с.3-15.

Филатов К.В. Вертикальная гидрохимическая зональность подземных вод и происхождение хлор-кальциевых рассолов. - В кн.: Мат-лы науч. семинара по проблеме формирования хлоридных кальциево-натриевых подземных вод. М., 1968, с.

Флегонтова Е.И. Определение K, Rb и Cs в породах методом спектрального анализа. - Тр. ВНИГРИ. "Геохим. сборник", вып. 174, 1961, № 7, с.

Фостер М. Интерпретация состава триоктаэдрических слюд. - В кн.: Вопросы геологии и минералогии слюд. М., 1965, с.

Хвостова В.А., Лапутина И.П., Петерсон М.Р. Находка цезиевого биотита в СССР. - Изв. АН СССР, Сер. геол., 1973, № 1, с. 142-146.

Хайдеф О. О региональном и вертикальном распределении минералов в соляных месторождениях цехштейна циклов Статсфурт, Лейне, Аппер в Средней и Северной Германии. - В кн.: Проблемы геохимии, М., 1965, с. 673-684.

Хитаров Н.И., Колонин Г.Р. О переходе редких щелочных элементов из альбитизированного микроклина в раствор в гидротермальных условиях. - В кн.: Эксперим. исследования в области глубин. процессов. М., 1962, с. 133-135.

Цезий-хуплетскит - новый минерал /Ефимов А.Ф., Дусматов В.Д., Ганзеев А.А., Катаева З.Т. - Докл. АН СССР, т. 196, № 6, 1971, с. 1394-1397.

Челишев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. М., Наука, 1973.

Челишев Н.Ф., Мартынова Н.С., Наджарян В.Н. Ионообменные свойства Cs -содержащего перлита. - Геохимия, 1974, № 4, с. 647-651.

Шатков Г.А., Гущин Е.Н. О высоких содержаниях цезия в кислых вулканических стеклах. - Геохимия, 1969, № 12, с. 1510-1513.

Шатков Г.А. О форме нахождения цезия в кислых вулканических стеклах. - Геохимия, 1971, № 7, с. 875-878.

Шмакин Б.М. Геохимические особенности процессов формирования слудоносных элементов Мамского района. - В кн.: Минерало-

гия и генезис пегматитов. Доклады сов. геологов на XXII сессии МГК. Проблема 6. М., 1965, с. 121-132.

Шербина В.В. Нахождение элементов в природе в виде хлоридов и фторидов в зависимости от положения элементов в периодической системе. - Геохимия, 1963, № 8, с.

Шуколюков Ю.А., Яковлева С.З., Варшавская Э. Некоторые особенности распространенности рубидия. - В кн.: Абсолютный возраст докембрийских пород СССР, М., 1965, с. 202-206.

Эллис А. Количественная интерпретация геохимических данных гидротермальных систем. - В кн.: Изучение и использование геотермических ресурсов. Пер. с англ. М., 1975, с. 272-298.

Эллис А., Уипсон С. Геохимия ионов щелочных металлов в гидротермальной системе Вайракей. - В кн.: Геохимия соврем. поствулкан. процессов. Пер. с англ. М., 1965, с. 108-128.

Яковлева С.З., Лобач-Жученко С.Б., Чекулаев В.П. Распределение калия и рубидия в основных породах Приладожья. - Геохимия, 1972, № 7, с. 799-809.

Янев И., Караджова Б. О цезиенности перлитов и их гидротермальных изменениях. - В кн.: Геохимия, минералогия и петрология. София. 1976, 5, с. 185-201.

Adamson O. J. Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXXI. The feldspar group. - Geol. fören i Stockholm förhandb., 1942, 64, N 1, N 428.

Balashov L. S. Rare Elements in Thermal Ground Water. Proceeding Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, California, 1976, p. 2178-2195.

Bradford G. R. Lithium survey of Kalifornias water resources. Soil Science, vol. 96, N 2, 1963, p. 77-81.

Barbiery M., Fornaseri M., Penta A. Rubidium and potassium relationship in some volcanoes of central Italy - Chem. Geology, 1968, 3, N 3.

Brock R. W. Weathering of igneous rocks near Hong Kong. - Bull. Geol. Soc. Amer., 1943, 54.

Brenner-Tourtelot E. F., Glanzman R. K. Lithium-bearing rocks of the Horse Spring formation, Clark County, Nevada. - "Energy", 1978, 3, N 13, p. 255-262.

Bentor Y. K. Some geochemical aspects of the Dead Sea and the question of its age. - Geochim. et cosmochim. Acta, 1961, vol. 25, p.

Dupuy C. Rubidium et caesium dans biotite, samidine et verre des ignimbrites de Toscane (Italie) - Chem. Geol., 1968, 3, N 4, p. 281-291.

Ellis A. J., Wilson S. H., The geochemistry of alkaline metal ions in the Wairakei hydrothermal system, New Zealand, - J. Geol. and Geophys., v. 3, N 4, 1960.

Engel A. E. J., Engel C. G., Havens R. G. Chemical characteristics of oceanic basalts and the Upper Mantle. - Bull. Geol. Soc. Amer., 1965, 76, n. 7, p. 719-734.

Erlank A. E. The terrestrial abundance relationship between potassium and rubidium. - Origin and distr. of the elem, London, 1968.

Goldschmidt V. H., Berman H. Zur Geochemie der Alkalimetalle. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. - Math-nat. Kl., 1933, 6, N 35.

Hart S.R., Nalwalk A.K., Rb, Sr and Sr relationships in submarine basalts from the Puerto Rico trench. — *Geoch. et Cosm. acta*, 1970, 34, n. 2, p. 145–155.

Uzumasa Y., Nasu T. Chemical Investigations of Hot Springs in Japan. Geochemical Study of Rubidium and Cesium in Hot Springs. — *Journal of the chemical society of Japan*, vol. 84, N 9, 1963.

Hart S.R. K, Rb, Cs contents and K/Rb, K/Cs ratios of fresh and altered submarine basalts—Earth and Planet. Sci Lett., 1969, 6, n. 4, p. 295–303.

Horstman E.L. The distribution of Lithium, rubidium and cesium in igneous and sedimentary rocks. — *Geoch. and Cosm. acta*, 1957, 12, n. 1–2, p. 1–28.

Goossens P.J. An exhalative volcanic iron sulfid stratabound deposit, near Formando, Azuay Province, Ecuador, *Economic Geology*: vol. 67, 1972, p. 469.

Glanzman R.K., McLarthy J.H., Rytula J.J. Ditrium in the McDermitt caldera, Nevada and Oregon. — *Energy*, 1978, 3, n. 3, p. 347–353.

Kay R. et al. Chemical characteristics and origin of oceanic ridge volcanic rocks. — *J. Geoph. Res.*, 1970, 75, n. 8, p. 1585–1613.

Mayhew E.J., Heylman E.B. Concentrated subsurface brines in the Moab Region, Utah, *Utah Geological and Mineralogical Survey, Special Studies*, 13, June, 1965.

Miyashiro A., Haramura H. Sedimentation and regional metamorphism in the paleozoic geosynclinal pile of Japan. — *Bull. Indian Geoph. Union*, 1966, n. 3.

Levinson A.A. Studies in the mica group; relationship between polymorphism and composition in the muscovite–lepidolite series. — *Amer. Mineralogist*, 1953, 38, p. 88–107.

Nøckolds S.R., Mitchell R.L. The geochemistry of some Caledonian plutonic rocks. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 1944–1948. (Publ. 1948), 161, pt. 2, p. 533–575.

Rankama K., Sahama Th. G. *Geochemistry*. Chicago, 1950, p. 912.

Shaw D.M. A review of K-Rb fractionation trends by covariance analysis. — *Geoch. et Cosm. acta*, 1968, 32, n. 6, p. 573–601.

Shaw D.M. Geochemistry of pelitic rocks. Pt. 3. Major elements and general geochemistry. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1956, 67, n. 7.

Strook L.W. *Geochemie des Lithiums*. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. — Phys. Kl.*, 1936, 1, N 15, S. 171.

Taylor S.R. et al. Trace element abundances in andesites. — *Contrib. Min. Petrol.*, 1969, 23, n. 1, p. 1–26.

Trichet J. Etude de la structure des verres volcaniques. — *Compt. rend. Soc. geol. France*, 1969, (1970), n. 8, p. 283–284.

Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's Crust. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1961, 72, n. 2, p. 175–191.

Tourtlot N.A., Brenner-Tourtlot E.F. Lithium, a preliminary survey of its mineral occurrence in flint clay and related rock in the United States. — *Energy*, 1978, 3, N. 3, p. 263–272.

Vine J.D. The role of the U. S. Geological Survey in the lithium Industry. — *Energy*, 1978, 3, n. 3, p. 299–304.

Wager L.H., Mitchell R.L. Preliminary observations on the distribution of trace elements in the rocks of the Skaergaard intrusion, Grenland. — *Mineral. Mag.*, 1943, 26, p. 283–296.

White D.E., Hom J.D., Waring J.A. Chemical composition of subsurface waters, U.S. Geol. Chemistry, 6th ed., Chapter F., Washington, 1963, 67 p.

Zielinski R.A., Zipman P.W., Millard H.T. Minor element abundances in obsidian, perlite and felsite of calcalic rhyolites. *Amer. Min.*, 1977, 62, n. 5–6, p. 426–437.

Содержание

	Стр.
Предисловие	3
Введение	5
Форма нахождения в природе и распределение в минералах	8
Основные геохимические свойства	8
Собственные минералы *	10
Несобственные минералы *	20
Распространенность в природе и поведение в главных геологических процессах	45
Космос, Земля, земная кора	45
Ультрабазиты, базиты и средние породы	47
Кислые породы	50
Щелочные породы	63
Эффузивы	72
Осадочные породы *	89
Метаморфические породы	94
Руды черных металлов. Каустобиолиты	114
Природные минерализованные воды	118
Геохимия редких щелочных металлов в их собственных месторождениях	161
Систематика месторождений лития, рубидия, цезия	161
Редкометальные граниты	161
Редкометальные пегматиты	167
Околопегматитовые метасоматиты	175
Грейзен-гидротермальные образования	186
Кислые вулканические стекла	188
Гидротермально измененные вулканогенно-осадочные отложения	200
Главные закономерности рассеяния и концентрации редких щелочных металлов в земной коре	207
Заключение	214
Список литературы	216

Николай Алексеевич Солодов,
Леонид Сергеевич Балашов
Александр Александрович Кременецкий

ГЕОХИМИЯ ЛИТИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

Редактор издательства Р.В. Добровольская
Обложка художника А.Я. Топмачева
Художественный редактор Е.Л. Юрковская
Технический редактор Л.С. Гладкова
Корректор Т.С. Суворова
ИБ № 3179

Сдано в набор 28.04.80. Подписано в печать 29.05.80. Т-08097.
Формат 60x90 1/16 Бумага офсетная. Печать офсетная. Усп. п. л.
14,75. Уч.-изд. л. 15,18. Тираж 1220 экз. Заказ 4720 / 7481 -14
Цена 2р. 30к.

Издательство "Недра", 103633, Москва, К-12, Третьяковский
проезд, 1/19

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома при Государственном комитете
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва Ж-33, Волочаевская, 40.

УВАЖАЕМЫЙ ТОВАРИЩ!
В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НЕДРА" ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ НОВЫЕ КНИГИ

БЕУС А.А. Геохимия литосферы. 2-е изд., перераб. и доп. 24 л. 4р.

В монографии обобщены данные о распределении породообразующих элементов в литосфере. Даны принципы изучения распределения химических элементов в горных породах и понятия о глобальных, региональных и локальных параметрах из распределения в литосфере. Охарактеризовано распределение двенадцати основных породообразующих элементов в магматических, метаморфических и осадочных породах, а также в оболочках литосферы в целом. Предложено теоретическое объяснение процессов дифференциации внешних оболочек земли и образования литосферы. Второе издание (1-е изд. — 1972) дополнено специальной главой "Верхняя мантия". В свете новых данных внесены значительные изменения и дополнения во все разделы книги.

Для геологов, геохимиков и других специалистов, занимающихся изучением земной коры.

БОРОДИН Л.С. Геохимия главных серий изверженных пород. 15 л. 2 р. 40 к.

Монография посвящена сравнительной характеристике главных континентальных и океанических серий изверженных пород, основным особенностям их геохимии и петрохимии. Особое внимание уделено закономерностям распределения редких и малых элементов как геохимических индикаторов формационных и генетических связей интрузивных и эффузивных пород, их металлогенической специализации. Описан разработанный автором метод оценки относительной кислотности — основности магматических расплавов как универсальной характеристики изверженных пород.

Для геологов, геохимиков, петрологов, специалистов по рудным месторождениям.

ГОЛУБЕВ В.С. Динамика геохимических процессов. 15 л. 2 р. 40 к.

Рассмотрена динамика физических и химических явлений, происходящих при геологических процессах, — теплопроводности, плавления, кристаллизации, растворения, гетерогенных химических реакций. Даны математические модели природных (метасоматического, магматического, гидротермального и экзогенного инфильтрационного рудообразования) и искусственных (подземного выщелачивания руд, генерирования пара в подземных пластах-коллекторах) геохимических процессов. Модели сопоставлены с результатами экспериментальных исследований и с конкретными геологическими данными. Предложены теоретические основы количественных методов оптимизации подземного выщелачивания руд.

Для геохимиков, петрологов, геологов — специалистов по рудным месторождениям, гидрогеологов.

ЛЯХОВИЧ В.В. Методы сепарации акцессорных минералов. 6 л. 30 к.

Показана важность изучения акцессорных минералов и рассмотрены существующие методы их извлечения и сепарации. Освещена сущность метода тяжелых фракций. Приведены наиболее эффективные схемы выделения акцессорных минералов из различных интрузивных, эффузивных и осадочно-метаморфических пород. Последовательно описана экспериментально обоснованная рациональная схема извлечения и сепарации акцессорных минералов — от метода отбора проб в полевых условиях до операций по вычислению содержания минерала.

Для геологов, минералогов, петрографов и других специалистов, занимающихся изучением минералого-геохимических особенностей горных пород.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу или заказать через отдел "Книга — почтой" магазинов:

№ 17 — 199178, Ленинград, В.О., Средний проспект, 61;

№ 59 — 127412, Москва, Коровинское шоссе, 20

ИЗДАТЕЛЬСТВО "НЕДРА"

2р.30к.

3398

4

НЕДРА