

РЕДКИЕ  
ЩЕЛОЧНЫЕ  
МЕТАЛЛЫ  
В ПОРОДАХ  
УКРАИНЫ

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

*РЕДКИЕ  
ЩЕЛОЧНЫЕ  
МЕТАЛЛЫ  
В ПОРОДАХ  
УКРАИНЫ*

1671

«НАУКОВА ДУМКА» КИЕВ, 1976



УДК 550. 42 (477)

В работе рассмотрено распределение лития, рубидия и цезия в породах и минералах Украины. На большом фактическом материале показано, что породы Украинского щита характеризуются дефицитом редких щелочных металлов по сравнению с аналогичными породами земной коры; содержание в них лития, рубидия и цезия увеличивается от древних к молодым и от ультраосновных к кислым, достигая максимального значения в породах метасоматического генезиса.

Среди осадочных образований относительное накопление редких щелочных металлов установлено в соленосных отложениях, метасоматически измененных (аргиллизированных) породах, а также в минерализованных водах. Монография рассчитана на специалистов по региональной геохимии и геохимии редких элементов.

Ответственный редактор  
акад. АН УССР *Н. П. Семененко*

Рецензенты  
д-р геол.-мин. наук *М. И. Толстой*,  
канд. геол.-мин. наук *И. Б. Щербаков*

Редакция наук о Земле

*Борис Федорович Мицкевич,*  
*Наталья Антоновна Беспалько,*  
*Аэлита Петровна Заяц,*  
*Владимир Павлович Куц,*  
*Виталий Федорович Раздорожный,*  
*Виктория Даниловна Ладиева*

#### РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОРОДАХ УКРАИНЫ

*Печатается по постановлению ученого совета Института  
геохимии и физики минералов Академии наук УССР*

Редактор *Свердлова С. А.*  
Художественный редактор *Слепцова Н. Ю.*  
Оформление художника *Грибова Д. Д.*  
Технический редактор *Пиковская Б. А.*  
Корректор *Бузишвили Л. Г.*

Сдано в набор 20. X. 1975 г. Подписано к печати 23. III. 1976 г.  
БФ 15353. Изд. № 182. Зак. № 5—2649. Тираж 1000. Бумага № 1,  
60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. физ. л. 14,5. Усл. печ. л. 14,5. Учетно-изд. л. 14,87.  
Цена 1 р. 73 к.

Издательство «Наукова думка», Киев, Репина, 3.

Изготовлено Нестеровской городской типографией Львовского облполиграфиздата (г. Нестеров, ул. Горького, 8) с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР (г. Киев, Довженко, 3), зак. 3488.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Последние два десятилетия характеризуются значительным увеличением роли редких щелочных металлов — лития, рубидия и цезия — в новой технике. Если до начала 50-х годов основные области их применения ограничивались металлургией (получение сверхлегких сплавов) и электротехникой (производство фотоэлементов), то в настоящее время положение резко изменилось. Сейчас эти элементы чрезвычайно важны для ядерной энергетики, ракетной техники и оборонной промышленности. Их роль непрерывно возрастает. Естественно, что увеличение потребления редких щелочных металлов требует выявления новых источников их промышленного получения. В связи с этим в 1970 г. МГ УССР рекомендовало ИГФМ АН УССР провести исследования, направленные на изучение перспектив выявления на территории Украины таких источников.

В настоящей монографии излагаются результаты исследований, выполненных в отделе региональной геохимии ИГФМ АН УССР в 1971—1973 гг. под руководством Б. Ф. Мицкевича. Основные исполнители по разделу «Редкие щелочные металлы в породах и минералах Украинского щита» — Н. А. Беспалько, А. П. Заяц, В. П. Куц и В. Д. Ладиева. Кроме того, при написании этого раздела использованы материалы Л. Р. Казакова, В. А. Стадника и А. Б. Фомина. Автор второй части «Редкие щелочные металлы в осадочных образованиях Украины» — В. Ф. Раздорожный. Кроме оригинальных материалов, в монографии обобщены данные предыдущих исследователей и в первую очередь работы М. Н. Ивантишина.

Полученные выводы базируются на результатах аналитических исследований, выполненных в лаборатории спектральных методов под руководством О. А. Кульской и в лаборатории редких элементов отдела региональной геохимии под руководством Т. Г. Корниенко. Определение редких щелочных металлов во второй лаборатории производилось методом пламенной фотометрии, обеспечивающим выявление кларковых количеств этих элементов в самых различных объектах. Контроль осуществлялся в лабораториях треста «Киевгеология», геологического факультета Киевского госуниверситета, а также Института геохимии и аналитической химии АН СССР, ВИМС МГ СССР и других организаций.

Следует отметить, что содержание монографии шире ее названия, так как она включает данные о редких щелочных элементах в минерализованных водах Украины. Обусловлено это тем, что в последнее время минерализованные воды типа рапы оз. Серлс в США, рассматриваются как важный источник промышленного получения редких щелочных металлов. Авторы выражают благодарность старшему инженеру Т. К. Бондарь и технику Л. П. Игнатенко за помощь при подготовке рукописи к печати.

# РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ УКРАИНСКОГО ЩИТА

## Глава I

### СОДЕРЖАНИЕ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОРОДАХ УКРАИНСКОГО ЩИТА

#### УЛЬТРАОСНОВНЫЕ ПОРОДЫ

Ультраосновные породы на Украинском щите распространены ограниченно, не образуют значительных по размерам тел и представлены гипербазитовой, габбро-перидотит-дунитовой и габбро-анортозитовой формациями. Наиболее широко они развиты на Побужье (Усенко, 1958; Фомин, Козак, 1971; и др.).

Ультраосновные породы хромитоносной гипербазитовой формации представлены дунитами, перидотитами, реже пироксенитами, которые слагают линзообразные, иногда изометричные тела. Эти породы образовались в результате селективного плавления вещества верхней мантии и внедрения по зонам глубинных разломов дифференциатов подкорового субстрата. Во многих из них установлены рудопроявления хромитов. В отличие от хромитоносных гипербазитов ультраосновные породы габбро-перидотит-дунитовой формации залегают в виде пластообразных тел в синклиналих структурах. Они представлены дунитами, перидотитами и пироксенитами, являющимися производными базальтовой магмы. Аналогичные ультраосновные породы распространены к северу от Побужья — в междуречье Рось — Тетерев (Фомин, Слынько, Никулина, 1973).

Менее детально изучены дайковый комплекс ультраосновных пород в районе с. Девладова, представленный дунитами, перидотитами, полевошпатовыми перидотитами и пироксенитами, а также оливиниты, перидотиты и полевошпатовые перидотиты габбро-анортозитовой формации Коростенского и Корсунь-Новомиргородского массивов. В приазовской части щита ультраосновные породы наиболее развиты на Октябрьском щелочном массиве (Фомин, Донської, Орлова, 1974) и в бассейнах Берды и Обиточной (Усенко, 1960).

Содержания редких щелочных металлов в ультраосновных породах, определенные по средним пробам из различных районов щита, представлены в табл. 1.

Для лития характерно содержание ниже 0,0005%, которое повышается в породах, обогащенных натрием. Несколько обогащены литием перидотиты и пироксениты Октябрьского и Коростенского массивов. Ассоциирующие с ними щелочные и кислые породы также характеризуются повышенной литиеносностью. Какого-либо резкого

различия в содержании лития в однотипных породах из разных формаций не установлено.

В среднем количество лития в ультраосновных породах Украинского щита несколько выше (0,0005%) соответствующего кларка. Средние содержания рубидия и цезия могут быть приняты равными соответствующим кларкам (практически во всех исследованных пробах концентрация этих элементов ниже чувствительности пламеннофотометрического метода их определения). Таким образом, ультра-

Таблица 1

Содержание щелочных металлов в ультраосновных породах Украинского щита, %

Порода	Место отбора пробы	Na	K	Li	Rb	Cs
Дунит	Побужье	0,18	0,07	<0,0005	<0,001	<0,0001
»	»	0,57	0,42	0,0016	<0,001	<0,0001
Перидотит	»	0,22	0,08	<0,0005	<0,001	<0,0001
»	Междуречье Рось — Тетерев	0,18	0,38	<0,0005	<0,001	<0,0001
»	с. Девладово	0,37	0,30	<0,0005	<0,001	<0,0001
»	Октябрьский массив	0,33	0,14	0,0005	<0,001	<0,0001
»	Коростенский массив	0,57	0,23	0,0005	<0,001	<0,0001
Оливинит	»	0,22	0,13	0,0005	<0,001	<0,0001
Пироксенит	Побужье	0,57	0,42	0,0016	<0,001	<0,0001
»	»	0,40	0,07	<0,0005	<0,001	<0,0001
»	Междуречье Рось — Тетерев	0,43	0,47	<0,0005	<0,001	<0,0001
»	с. Девладово	0,65	0,30	<0,0005	<0,001	<0,0001
»	Октябрьский массив	0,60	0,23	0,0011	<0,001	<0,0001

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь

основные породы Украинского щита характеризуются кларковыми содержаниями редких щелочных металлов и только в разностях с повышенным содержанием натрия отмечается повышение концентрации лития.

#### ОСНОВНЫЕ ПОРОДЫ

Основные породы по сравнению с ультраосновными распространены на Украинском щите более широко. Они развиты на Побужье, в Приазовье, а также слагают значительную часть Коростенского и Корсунь-Новомиргородского массивов. Мелкие тела этих пород встречаются по всей территории щита.

На Побужье основные породы габбро-перидотит-дунитовой формации представлены габбро-норитами, норитами и габбро-амфиболитами, которые в количественном отношении преобладают над ультраосновными и образуют тела мощностью до нескольких сот метров (Усенко, 1958). В Приазовье основные породы (габбро) наи-

Таблица 2

Содержание щелочных металлов в основных породах Украинского щита, %

Порода	Место отбора пробы	Na	K	Li	Rb	Cs	Метод определения	Аналитик
Габбро-норит	Побужье	1,05	0,24	0,0005	<0,001	<0,0001	Пф	А. Ф. Петрусь
»	Междуречье Рось — Тетерев	1,25	0,60	0,0006	<0,001	<0,0001	»	То же
Норит	с. Девладово	0,37	0,32	<0,0005	<0,001	<0,0001	»	» »
Габбро-лабрадорит	Корсунь-Новомиргородский массив	2,25	2,50	0,0022	<0,001	<0,0001	»	» »
Габбро-норит	Коростенский массив	0,90	0,65	<0,0005	<0,001	<0,0001	»	» »
Габбро	Октябрьский массив	1,55	0,37	0,0011	<0,001	<0,0001	»	» »
Анортозит	Коростенский массив	1,75	0,60	<0,0005	<0,001	<0,0001	»	» »
Лабрадорит светлый *	» »	4,32	1,00	0,0028	0,001	Не обн.	—	—
Лабрадорит темный *	» »	3,94	0,91	0,001	0,008	» »	—	—
Диабаз (дайка)	с. Хлебодаровка	Не опр.	Не опр.	0,007	0,007	Не опр.	Сп	Н. Д. Дубицкая
» »	с. Александровка	» »	» »	<0,003	≤0,003	» »	»	То же
» »	с. Красновка	» »	» »	~0,003	~0,003	» »	»	» »
» »	с. Раево	» »	» »	<0,003	0,003	» »	»	» »
Лампрофир (дайка)	Октябрьский массив	» »	» »	0,0065	0,003	» »	»	» »
» »	» »	» »	» »	0,0035	0,012	» »	»	» »
» »	» »	» »	» »	0,0050	0,015	» »	»	» »

более распространены в восточной части Октябрьского массива, где они постепенно переходят в перидотиты и пироксениты и имеют резкие контакты с более молодыми нефелиновыми сиенитами (Айнберг, 1933). В пределах Коростенского массива широко развиты анортозиты и габбро-анортозиты, слагающие два крупных массива II порядка — Володарск-Волынский и Чеповичский. В подчиненном количестве наблюдаются оливковое габбро, габбро, габбро-нориты и нориты. Габбро-монциты и монциты развиты ограниченно. В Корсунь-Новомиргородском массиве основные породы образуют Городищенский, Межиреченский, Смелянский и Новомиргородский массивы II порядка. Во всех этих массивах преобладают лабрадориты, которые по данным Ю. В. Кононова (1966) занимают свыше 75% площади. Габбро и габбро-нориты распространены ограниченно.

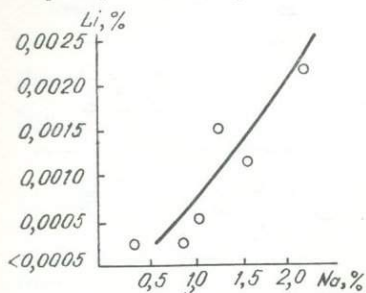


Рис. 1. Зависимость содержания лития от концентрации натрия в основных породах Украинского щита.

Основными породами щита характеризуются пониженной литиенностью. Содержание лития в них (табл. 2) обычно ниже соответствующего кларка. Отмечается постепенное увеличение количества лития от норитов и габбро-норитов к габбро и лабрадоритам. Последние характеризуются максимальной литиенностью (до 0,0028% Li), а среднее содержание лития в лабрадоритах и габбро-

лабрадоритах (0,002%) даже превышает кларк для основных пород.

Сопоставление содержаний лития и натрия в основных породах (рис. 1) показывает, что они находятся в прямой пропорциональной зависимости. При этом связь лития и натрия в основных породах проявляется более четко, чем в ультраосновных. Содержания рубидия и цезия в основных породах щита непостоянны. По данным О. Д. Ставрова (1963), содержание рубидия в лабрадоритах Коростенского массива повышено и колеблется от 0,001 до 0,008%. Связано это с тем, что лабрадориты наиболее обогащены калием, с которым рубидий находится в тесном геохимическом средстве.

В диабазах, широко распространенных на щите, содержание лития обычно не превышает 0,003% и лишь в диабазе с. Хлебаровки резко возрастает до 0,007%. Обогащена эта проба и рубидием (0,007%), что в 1,5 раза выше кларка для основных пород.

Лампрофировые породы Приазовья в большинстве случаев территориально и генетически связаны со щелочными породами Октябрьского массива. Они близки к ним по химическому составу и формировались на завершающих стадиях образования этого массива. Средние содержания лития и рубидия в них составляют 0,005 и 0,01% соответственно и приближаются к содержаниям этих элементов в нефелиновых сиенитах Октябрьского массива (табл. 2).

Приведенный материал показывает, что содержания редких щелочных металлов в основных породах Украинского щита не превышают соответствующих кларков и находятся в прямой зависимости от количества в них натрия и калия.

### СРЕДНИЕ ПОРОДЫ

На Украинском щите породы среднего состава обычно образуют небольшие массивы, в которых наблюдаются частые переходы от собственно средних пород к основным или к кислым.

Более древними являются гранодиориты архей-нижнепротерозойского возраста, развитые в бассейнах Соби, Сильницы, Удича и Юж. Буга. Диориты и гранодиориты, распространенные в бассейнах Случи, Роси, Горного и Гнилого Тикичей, в Приднепровье и Приазовье имеют нижнепротерозойский и более молодой возраст. Особое место среди первых занимают образования, развитые в бассейнах Соби и Юж. Буга в районе городов Гайсина, Липовца и Дашева. Они представлены темно-серыми с зеленоватым оттенком среднезернистыми массивными породами, названными В. И. Чирвинским (1930) *с о б и т а м и*. По представлениям И. С. Усенко, И. Б. Щербакова и А. П. Заяц (1972), — это более низкотемпературные, чем чарнокиты, породы, в которых гиперстен замещен роговой обманкой. Сложены собиты полевыми шпатами, кварцем, биотитом и роговой обманкой с непостоянным соотношением этих минералов; иногда отмечаются гиперстен и гранат; характерные акцессории — циркон, апатит и ортит. Полевые шпаты представлены плагиоклазами (от олигоклаза до андезина), калишпат содержится в резко подчиненном количестве.

Результаты определения лития и рубидия в собитах приведены в табл. 3; цезий в этих породах не определялся. Из таблицы видно, что содержание лития в собитах изменяется от 0,001 до 0,018% и в среднем составляет 0,0018%. Концентраторами лития являются биотит и роговая обманка, хотя иногда амфиболизированные разности отличаются пониженным его содержанием. Концентрация лития в плагиоклазах не превышает 0,001%. Содержание рубидия в собитах изменяется от следов до 0,1% и в среднем равно 0,01%. Его количество находится в прямой зависимости от содержания калиевых полевых шпатов; отношение калия к рубидию колеблется незначительно и в среднем равно 200. Некоторое количество рубидия связано с темноцветными минералами и плагиоклазом, содержание этого элемента в последнем иногда достигает 0,0282%.

Приведенные данные показывают, что собиты характеризуются низкой однообразной концентрацией редких щелочных металлов. Последнее обусловлено минералого-геохимическими особенностями пород. К числу этих особенностей относится качественное однообразие минерального состава и резкое преобладание натрия над калием.

Содержания редких щелочных металлов в нижнепротерозойских диоритах и гранодиоритах райо-

Таблица 3

Содержание лития и рубидия в средних породах Украинского щита, %

Порода	Место отбора пробы	Li	Rb
Бассейн Соби			
Собит	с. Зозов	0,001	0,01
»	с. Славное	0,001	0,01
»	с. Гордеевка	0,002	0,01
»	с. Слободка	0,001	0,012
»	с. Жаданы	0,001—0,002	0,01—0,011
»	с. Кантелина	0,011	0,1
»	г. Дашев	0,004	0,01
»	с. Каменногородка	0,001	0,01
»	р. Червоная	0,002	0,017
Собит *	г. Гайсин	0,002	0,01—0,0155
Бассейны Сильницы и Удича			
Собит	с. Калинино	0,002	0,01
»	Лукашевская ГЭС	0,001	Следы
»	с. Охочее	0,003	0,011
»	с. Пологи	0,001	0,011
Бассейн Юж. Буга			
»	с. Самчинцы (10 проб)	0,001—0,008	0,030
»	с. Марьяновка	0,002—0,0022	0,007—0,008
»	с. Райгород	0,0012	0,004
»	с. Семенки (8 проб)	0,001—0,022	0,002—0,018
Бассейн Случи			
Гранодиорит	с. Рудня-Новенькая	0,008	0,004
»	То же	0,006	0,003
»	с. Судилково	0,006	0,006
»	То же	0,007	0,008
»	» »	0,007	0,01
Окварцованный гранодиорит	» »	0,002	0,004
Бассейн Юж. Буга			
Биотит-роговообманковый диорит	с. Коржев	0,001	0,006
Биотитовый диорит	То же	0,001	0,006
Гранодиорит	» »	0,0015	0,003
»	» »	0,002	0,012
Гранодиорит с пегматитом	» »	0,0034	0,016
Гранодиорит	р. Горный Тикич, г. Звенигородка	0,008	0,01
Приазовье			
»	хут. Дахно	0,004	0,006
»	хут. Вишневый	0,004	0,01

\* Содержится 0,0007 % цезия (аналитик И. А. Новик).

Порода	Место отбора пробы	Li	Rb
Гранодиорит	хут. Веселый	0,004	0,01
»	с. Федоровка	0,002	—
»	Каменные Могилы	0,001	0,006
»	с. Новоянисоль	0,001	—
»	с. Темрюк	0,003	0,006
»	с. Лидино	0,003	0,003
»	с. Максимовка	0,006	0,025
»	с. Стародубовка	<0,003	0,003
»	с. Екатериновка	0,004	0,020
»	с. Малоянисоль	0,018	0,029

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик И. П. Цыбкин.

нов г. Шепетовки, пос. Коржева и г. Звенигородки значительно отличаются от содержаний их в собитах (табл. 3). Отмечается повышение концентрации лития (среднее 0,004%), понижение содержания рубидия (среднее 0,0073%) и, в связи с этим, увеличение значения калий-рубидиевого отношения (227—470). Повышение содержания лития связано с увеличением роли биотита в этих породах и увеличением в нем количества лития по сравнению с биотитом из собитов. Так, среднее содержание лития в биотите из собитов составляет 0,003% (от 0,001 до 0,075), в то время как в биотите из гранодиоритов г. Шепетовки и г. Звенигородки оно увеличивается до 0,025% при колебаниях от 0,02 до 0,034.

В приазовской части щита породы гранодиоритового состава широко развиты в бассейнах Кильтичи (села Полоузовка, Софиевка, Андреевка), Обиточной и Берды (с. Осипенко), по рекам Мокрой Волновахе (села Максимовка, Николаевка, Богдановка) и Кальмиусу, хотя и здесь они не образуют больших массивов. Гранодиориты Приазовья в значительной степени гибридизированы, характеризуются переменным минеральным составом и разнообразием текстур и структур. Главный породообразующий минерал—плагиоклаз № 24—86. Микроклин образует пертитизированные зерна или антипертитовые выделения в плагиоклазе. Второстепенные минералы: кварц, биотит, роговая обманка, хлорит; акцессории: апатит, циркон, сфен, ильменит, магнетит, ортит, гранат. По химическому составу от типичных гранодиоритов они отличаются пониженным содержанием кремнезема (62,8%) и повышенным железа и натрия.

Для этих пород характерно обогащение литием, среднее содержание которого (0,004%) соответствует таковому для кислых пород. Максимальные концентрации лития связаны с породами, подвергшимися натриевому метасоматозу (села Екатеринсвка, Янисоль и др.).

Содержание рубидия колеблется от следов до 0,029% и в среднем составляет 0,01% (табл. 3). Приведенные данные согласуются с

результатами исследований К. И. Розанова и Д. А. Минеева (1973), которые для гранодиоритов Приазовья определили средние содержания лития (0,0034%) и рубидия (0,018%).

## ЩЕЛОЧНЫЕ ПОРОДЫ

Щелочные породы занимают менее 0,1% площади Украинского щита и наиболее широко развиты в приазовской его части. Представлены они здесь нефелиновыми сиенитами. Кроме Октябрьского массива, нефелиновые сиениты установлены в Еланчикском и Малотерсянском массивах. Они описаны в работах И. А. Морозевича (1898), Л. Ф. Айнберг (1933), В. И. Лучицкого и П. И. Лебедева (1934) и в многочисленных публикациях И. Д. Царовского (1939—1961).

Нефелиновые сиениты Приазовья представлены фойяитами, микрофойяитами, мариуполитами и малиньитами. Первые три разновидности распространены в Октябрьском массиве; малиньиты встречены только в Еланчикском массиве. В Октябрьском массиве фойяиты и микрофойяиты развиты, главным образом, в центральной части и залегают среди обычных сиенитов. Мариуполиты приурочены к контакту щелочных и ультраосновных пород в восточной части массива.

В ф о й я и т а х главный породообразующий минерал — микроклин-пертит (более 40%). Количественно немного уступает ему нефелин. Альбит, содержание которого в фойяите иногда превышает 20%, образует пертитовые вростки и заполняет промежутки между зернами микроклина. Темноцветные минералы представлены гастингситом, эгирин-авгитом, эгирином, биотитом, лепидомеланом. Преобладает гастингсит. В пироксен-амфиболовой разности фойяита вместе с гастингситом содержится эгирин-авгит.

Гастингситовые фойяиты в глубинных частях массива постепенно переходят в гастингситовые сиениты (Царовский, 1958 б). Среди фойяитов встречаются жильные нефелиновые сиениты с гастингситом, но в отличие от первых они мелкозернистые, имеют более однообразное строение и трахитоидный облик. И. Д. Царовский (1958б) назвал эти жильные образования микрофойяитами. Содержание лития и рубидия в фойяитах и микрофойяитах приведены в табл. 4.

Большинство проанализированных образцов относится к гастингситовому типу фойяитов. В некоторых из них вместе с гастингситом содержатся щелочной пироксен, лепидомелан и биотит. Для гастингситовых фойяитов характерно самое высокое содержание лития — до 0,027%. Основное его количество (0,072%) в них связано с гастингситом. С увеличением в фойяите количества лепидомелана и пироксена наблюдается постепенное уменьшение содержания лития. Минимальное содержание этого металла отмечается в пироксеновых разностях фойяитов.

Рубидий в фойяитах распределен более равномерно. Его содержание изменяется от 0,005 до 0,022% и в среднем равно 0,015%.

Таблица 4

Содержание лития и рубидия в щелочных породах Приазовья, %

Порода		Li	Rb
Октябрьский массив			
Фойяит	среднезернистый	0,013	0,022
»	»	0,003	0,010
»	»	0,003	0,018
»	»	0,003	0,022
»	»	0,023	0,021
»	»	0,003	0,021
»	»	0,016	0,013
»	»	0,026	0,011
»	»	0,003	0,021
»	»	0,007	0,020
»	»	0,027	0,020
»	»	0,005	0,012
»	»	0,003	0,006
»	»	0,004	0,010
»	»	0,003	0,011
»	»	0,003	0,017
»	»	0,003	0,005
Фойяит	пегматоидный	0,012	0,035
»	»	0,011	0,011
»	»	0,003	0,013
»	»	0,003	0,006
»	»	0,003	0,013
»	»	0,009	0,015
»	»	0,003	0,022
»	»	0,003	0,012
»	»	0,004	0,010
Микрофойяит		0,003	0,003
»			
Мариуполит	мелкозернистый, эгиринов- вый	<0,003	0,013
То же		<0,003	0,008
»	»	<0,003	0,013
»	»	<<0,003	0,010
»	»	<<0,003	0,003
»	»	<<0,003	0,010
»	»	<<0,003	0,007
»	»	<0,003	0,010
»	»	0,004	0,030
»	»	<0,003	0,010
Мариуполит	лейкократовый, эгиринов- вый	<0,003	0,005
»	»	<<0,003	0,006
»	»	<0,003	0,003
»	»	<<0,003	0,0013
Мариуполит	меланократовый	0,008	0,015
»	»	0,007	0,010
»	»	0,029	0,008
Мариуполит	меланократовый, лепидоме- лановый	0,004	0,028
То же		0,003	0,022
»	»	0,004	0,018
Сиенит	с амфиболом и биотитом	0,010	0,021

Продолжение табл. 4

Порода	Li	Rb
Сиенит с амфиболом и биотитом	0,009	0,013
То же	0,008	0,015
Амфиболовый сиенит	0,003	0,012
»	0,003	0,014
Амфибол-пироксеновый сиенит	0,003	0,010
Щелочной гастингситовый сиенит	0,030	0,022
Сиенит	0,030	0,022
»	0,010	0,021
»	<0,003	0,014
»	0,009	0,013
»	~0,003	0,012
»	≤0,003	0,011
»	<0,003	0,011
»	≤0,003	0,008
»	0,011	0,013
»	0,004	0,010

## Еланчикский массив

Малиньит	0,003	0,009
»	0,003	0,013
»	0,003	0,025
»	0,003	0,015
»	0,003	0,017
»	0,003	0,020
»	0,004	0,010
»	0,004	0,017
»	0,004	0,009
»	0,005	0,018
»	0,006	0,018
»	0,007	0,016
»	0,020	0,016
»	0,040	0,010

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик Н. Д. Дубицкая.

Таблица 5  
Распределение рубидия в маршуполите Октябрьского массива  
(в породе 0,018 % Rb)

Минерал	Содержание, %		Количество рубидия в минерале при пересчете на 1 г породы, %	Доля рубидия в минерале, %
	минерала в маршуполите	рубидия в минерале		
Альбит	63,5	0,003	0,0010	5
Нефелин	25	0,020	0,0050	25
Эгирин	6	0,010	0,0006	3
Лепидомелан	4	0,300	0,0120	65
Циркон, пирохлор	1	<0,003	—	—
Магнетит	0,5	0,003	—	—
Сумма	—	—	0,0186	99

Несколько меньше рубидия в пироксеновых разностях, а также в гастингситовых фойяитах без лепидомелана и биотита. Анализ результатов определения рубидия в фойяитах показал, что его содержание почти не зависит от количества темноцветных минералов в породе, поскольку основная масса этого элемента связана с микроклином. Количество рубидия в последнем зависит от степени пертитизации калишпата.

Микрофойяиты, по сравнению с фойяитами, характеризуются относительно меньшим содержанием лития (0,003—0,014%) и рубидия (0,010—0,017%).

Калий-рубидиевое отношение по результатам определений в двух пробах гастингситовых фойяитов составляет 257 и 249.

Мариуполиты представляют собой особую ветвь нефелиновых сиенитов. Они состоят главным образом из альбита, нефелина, эгирина и характеризуются резким преобладанием натрия над калием. В отличие от фойяитов эгирина в мариуполите является первичным минералом. Кроме него, в мариуполитах среди темноцветных минералов породообразующее значение могут иметь гастингсит и лепидомелан. Исходя из наличия или преобладания того или иного минерала, Л. Ф. Айнберг (1933) выделяет эгириновый, гастингситовый, цирконовый, лепидомелановый и содалитовый типы мариуполитов.

Нормальный эгириновый мариуполит содержит (в %): альбита — 60, нефелина — 30, эгирина — 8 и обычно развит на участках, удаленных от контакта с ультраосновными породами. Ближе к контакту эгириновый мариуполит постепенно переходит в лепидомелановый, а непосредственно приконтактные участки состоят из скоплений черной слюды типа биотита—лепидомелана (Царовский, 1958б).

В табл. 4 приведены результаты определений лития и рубидия в мариуполитах Октябрьского массива. Самое высокое содержание лития отмечено в меланократовом гастингситовом и лепидомелановом мариуполитах. Обычные мелкозернистые и лейкократовые эгириновые мариуполиты характеризуются незначительными содержаниями лития, меньшими или гораздо меньшими 0,003%. Таким образом, концентраторами лития в мариуполитах являются гастингсит и лепидомелан.

Содержание рубидия в мариуполитах изменяется в широких пределах. Минимальное значение (0,003%) отмечено в лейкократовых разностях, а максимальное (0,028%) — в меланократовом лепидомелановом мариуполите. Среднее содержание рубидия в мариуполитах составляет 0,013%. Распределение его в минералах лепидомеланового мариуполита отражено в табл. 5, из которой видно, что основной концентратор рубидия в мариуполитах — лепидомелан. Мариуполиты содержат в среднем на 15—20% меньше рубидия, чем фойяиты, малиньиты и щелочные сиениты, что объясняется выносом его вместе с калием при альбитизации. В крайних членах проявления натриевого метасоматоза — альбититах — отмечается содержание рубидия, не превышающее 0,005%.

Контакты щелочных и ультраосновных пород характеризуются появлением слюдястых образований, состоящих почти целиком из черной слюды типа лепидомелана. Содержание рубидия в них составляет в среднем 0,12%, лития — 0,033%. В приконтактных образованиях нефелиновых сиенитов и гранитов Октябрьского массива Г. К. Еременко и А. А. Вальтером (1963) был установлен тайниолит, приуроченный к амфибол-полевошпатовым сиенитам. Последние развиты по щелочным гранитам. Небольшие сероватые листочки тайниолита встречаются в виде наростов, образованных на кристаллах эгирина. В небольших пустотах выщелачивания тайниолит и эгирин ассоциируют с флюоритом и рабдофанитом.

**М а л и н ь и т ы** представляют собой крупнозернистые темные породы, иногда содержащие до 50% темноцветных минералов. Они состоят из авгита, калиевого полевого шпата (до 30%), нефелина (до 30%), лепидомелана (2—3%) и амфибола (13%).

Содержание редких щелочных металлов в малиньитах Еланчикского массива приведено в табл. 4. Больше всего лития отмечается в малиньитах, обогащенных лепидомеланом. Для остальных их разновидностей характерно наличие 0,003—0,007% этого элемента. Среднее содержание лития в малиньитах составляет 0,006%. Количество рубидия в них изменяется от 0,009 до 0,025% и в среднем равно 0,016%. Это на 0,005% выше, чем в малиньитах Ловозерского массива и примерно соответствует среднему содержанию рубидия в фойяитах (Волков, Савинова, 1959). Весь имеющийся материал показывает, что содержание редких щелочей в малиньитах так же, как и в мариуполитах, контролируется количеством темноцветных минералов, из которых наиболее важный их концентратор — лепидомелан.

Кроме перечисленных образований, в Приазовье широко развиты щелочные пироксен-амфиболовые и амфиболовые сиениты, которые наиболее полно представлены в Октябрьском массиве. Подробное минералого-петрографическое описание этих пород выполнено Л. Ф. Айнберг (1933). Главный минерал щелочных пироксен-амфиболовых сиенитов — микроклин-пертит. Из темноцветных минералов преобладает эгирин-авгит; в подчиненном количестве находится гастингсит. В амфиболовых (гастингситовых) сиенитах преобладает микроклин-пертит. Из темноцветных минералов резко преобладает гастингсит, который часто настолько разрушен, что его трудно узнать в шлифе. В отличие от пироксеновой разности, в гастингситовом сиените встречается биотит.

В табл. 4 приведены результаты определения лития и рубидия в сиенитах Приазовья. Самое высокое содержание лития (0,02—0,03%) установлено в щелочных гастингситовых сиенитах. Микроклин-пертит этих пород образует крупные зерна розового цвета, иногда с желтоватым оттенком. Содержание лития в нем не превышает 0,001%, рубидия — 0,020%. В темно-зеленом слабо выветрелом гастингсите содержание лития 0,028—0,035%, рубидия —

0,003—0,005%. В некоторых образцах гастингсита содержится 0,011—0,020% лития и 0,007—0,020% рубидия. Пересчеты на содержание минерала в породе показали, что свыше одной трети лития в гастингситовом сиените приходится на гастингсит и около 50% рубидия — на микроклин. В среднем гастингситовые сиениты содержат 0,04% лития и 0,015% рубидия. Значение калий-рубидиевого отношения изменяется в пределах 320—330. Содержания лития и рубидия в щелочных сиенитах, как это видно из табл. 4, значительно ниже, чем в щелочных. В среднем они составляют 0,003% лития и 0,012% рубидия.

Вторым районом развития щелочных пород является Северная Волянь, где они были установлены и описаны Н. А. Беспалько (1970). Согласно ее данным, эти породы относятся к метасоматической формации. Содержание в них редких щелочей рассматривается в соответствующем разделе.

### КИСЛЫЕ ПОРОДЫ

Граниты — наиболее распространенные образования Украинского щита. Исследования последних лет показали, что собственно магматические лишь немногие из них, подавляющее же большинство представляет собой продукты гранитизации, метасоматоза и других наложенных процессов. В настоящем разделе приводится фактический материал о содержании лития, рубидия и цезия во всех породах Украинского щита, называемых гранитами (табл. 6—27).

Наиболее древние среди них — это архей-нижнепротерозойские гранитоиды бугско-подольского комплекса, к которым относятся чарнокиты, граниты бердичевского типа и граниты салтычанской группы приазовской части щита (Семененко, 1963).

### *Гиперстеновые граниты, или чарнокиты*

Эти породы развиты в бассейнах Юж. Буга и Днестра. Они представляют собой среднезернистые образования, состоящие из плагиоклаза (олигоклаз и олигоклаз-андезин до 50%), ортоклаза (до 10%), кварца и гиперстена (до 10%). В небольших количествах содержатся биотит, апатит, циркон, гранат, рутил и магнетит. Между содержаниями калишпата и гиперстена наблюдается обратная зависимость. Гиперстен замещается биотитом, реже роговой обманкой. Биотит красно-коричневый, отличается невысокими железистостью ( $f_{\text{ср}} = 49,8\%$ ) и глиноземистостью ( $al_{\text{ср}} = 48,8\%$ ).

Характерной чертой химического состава чарнокитов является повышенная кальциевость ( $\text{CaO} > 2\%$ ) при невысоком суммарном содержании породообразующих щелочей ( $\Sigma\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 5\%$ ).

По представлениям И. С. Усенко и И. Б. Щербакова (1966) чарнокиты являются метаморфическими образованиями гранулитовой фации. Содержание редких щелочных металлов в чарнокитах

## Содержание редких щелочных металлов в чарнокитах, %

Чарнокит	Место отбора пробы	Li	Rb	Cs	Метод определения	Аналитик
Гранат-гиперстеновый пегматоидный	р. Мурашка, с. Роскошь	0,0014	0,012	0,0003	Пф	И. А. Новик
То же	То же	0,0027	0,0088	0,0006	»	То же
Гранатсодержащий	р. Лозовая, с. Ивашковцы	Не обн.	0,0195	0,0004	»	»
Равномернозернистый	р. Юж. Буг, с. Требуховка	0,002	0,01	—	Сп	И. П. Цыбкин
»	р. Юж. Буг, с. Головчинцы	0,002	—	—	»	То же
»	р. Юж. Буг, с. Кудиновка	0,004	0,01	—	»	»
Гранатсодержащий	То же	0,005	0,01	—	»	»
Катаклазированный с гранатом	р. Юж. Буг, с. Яновская Слободка	0,003	0,012	—	»	»
Лейкократовый	р. Юж. Буг, г. Сабаров	0,0018	0,0062	0,0004	Пф	И. А. Новик
Пегматоидный	р. Юж. Буг, г. Гнивань	0,001	0,001	—	Сп	И. П. Цыбкин
Равномернозернистый	То же	0,003	0,019	—	»	То же
Гранатсодержащий	»	0,0018	0,0062	Не обн.	Пф	И. А. Новик
Среднезернистый	р. Юж. Буг, г. Тывров	0,004	Не обн.	—	Сп	И. П. Цыбкин
Пегматоидный	То же	0,0027	0,0049	—	Пф	И. А. Новик
Лейкократовый	р. Юж. Буг, с. Клещево	0,001	0,01	—	Сп	И. П. Цыбкин
Равномернозернистый	р. Юж. Буг, с. Потушь	0,0025	Не обн.	—	»	То же
»	То же	0,002	0,01	—	»	»
»	р. Юж. Буг, с. Никифоровка	0,001	0,01	—	»	»
»	р. Юж. Буг, с. Стрельчинцы	0,0018	Не обн.	—	»	»
Меланократовый	р. Юж. Буг, с. Воробьевка	0,002	0,012	—	»	»
Среднезернистый	р. Юж. Буг, с. Забужье	0,001	Не обн.	—	»	»
»	р. Юж. Буг, с. Остапчинцы	0,001	0,008	—	Сп	»
Мелкозернистый	р. Юж. Буг, г. Брацлав	0,001	Не обн.	—	»	»
Крупнозернистый	То же	0,001	0,0038	—	»	»
Милонитизированный	р. Юж. Буг, с. Коржев	0,0027	0,0078	0,0004	Пф	И. А. Новик
»	То же	0,0014	0,0078	Не обн.	»	То же
Гранатсодержащий	р. Ров, г. Браилов	0,0014	0,0146	—	»	»
Крупнозернистый	р. Сось, с. Липовец	0,003	0,01	—	Сп	И. П. Цыбкин

характеризуется низкими значениями (табл. 6). Количество лития в них колеблется от 0,001 до 0,005 % и в среднем составляет 0,0021 %. Основным концентратором этого элемента является биотит, в связи с чем разности, обогащенные им, содержат несколько больше лития. Содержание рубидия достигает 0,02 % и в среднем составляет 0,0081 %. Концентрируется он в калиевых полевых шпатах и биотите. Значения калий-рубидиевого отношения изменяются от 145 до 340. Причем, низкие значения отвечают не столько высокому содержанию рубидия, сколько низкому калия. Содержание цезия достигает 0,0006 % и в среднем составляет 0,0003 %. Концентраторами его являются те же минералы, что и рубидия. В целом содержания лития, рубидия и цезия в чарнокитах в два раза ниже, чем средние содержания этих элементов в кислых породах.

### Граниты бердичевского типа

Эти граниты представляют собой своеобразные гранатсодержащие породы, которые образуют несколько массивов в бассейнах Тетерева, Случи и Юж. Буга. Минеральный состав (в %): кварц (25—30), плагиоклаз № 20—30 (30—50), ортоклаз, иногда микроклин-пертит (5—30), биотит (5—10), гранат пироп-альмандинового состава (до 15). Спорадически встречаются кордиерит и графит, причем содержание первого может достигать 15—20 %, а второго — 5 %. Акцессорные минералы представлены монацитом, цирконом, молибденитом, ильменитом; кроме того, встречаются дистен, силлиманит, иллит.

Биотиты этих гранитов по сравнению с биотитами чарнокитов более глиноземистые ( $al_{cp} = 52\%$ ) и более железистые ( $f_{cp} = 60,5\%$ ).

Бердичевские граниты являются существенно глиноземистыми породами, отличаются низкой кальциевоствью ( $CaO < 2,5\%$ ) при высоком содержании породообразующих щелочей ( $\Sigma Na_2O + K_2O \approx 8,5\%$ ); соотношение калия и натрия варьирует.

По существующим представлениям бердичевские граниты являются продуктом гранитизации гнейсовых толщ архея (Усенко, 1955; Щербак, Бортницкий, Орса, 1967).

Редкие щелочные металлы в гранитах бердичевского типа впервые были описаны М. Н. Ивантишиным (1960). Он показал, что минералами-концентраторами этих элементов являются биотит и калиевые полевые шпаты, а их содержание характеризуется следующими значениями (в %):

	Li	Rb	Cs
Гранит	0,003	0,020	<0,001
Биотит	0,005	0,015	<0,001
Калишпат	0,001	0,05	<0,001.

Проведенные исследования, результаты которых сведены в табл. 7, лишь несколько уточняют данные М. Н. Ивантишина. Содержание лития изменяется в пределах тысячных долей и в среднем

Содержание редких щелочных металлов в бердичевских гранитах, %

Гранит	Место отбора пробы	Li	Rb	Cs	Метод определения	Аналитик
Биотитовый с мусковитом	р. Хомора, с. Полонное	0,005	0,011	Не обн.	Пф	И. А. Новик
Биотитовый с кордиеритом	р. Юж. Буг, с. Чудновцы	0,004	0,043	» »	»	То же
Биотитовый с гранатом	р. Юж. Буг, с. Березное	0,006	0,043	» »	»	» »
Биотитовый	р. Юж. Буг, с. Крутнево	0,009	0,016	» »	»	» »
»	То же	0,006	0,028	» »	»	» »
»	р. Юж. Буг, с. Стрыжевка	0,002	0,015	» »	»	» »
Кордиерит-гранат-биотитовый	г. Чуднов	0,002	0,006	—	Сп	И. П. Цыбкин
То же	То же	0,002	0,006	—	»	То же
» »	» »	0,005	0,012	—	»	» »
» »	» »	0,001	0,003	—	»	» »
Биотитовый с гранатом	с. Райки	0,003	0,01	—	»	» »
То же	То же	0,005	0,012	0,0004	Пф	А. Ф. Петрусь
» »	» »	0,004	0,018	—	Сп	И. П. Цыбкин
Кордиерит-гранат-биотитовый	с. Жежелев	Не обн.	0,012	0,0001	Пф	А. Ф. Петрусь

Таблица 8

Распределение рубидия в минералах бердичевского гранита с. Райков (в породе 0,012% Rb)

Минерал	Содержание, %		Количество рубидия в минерале при пересчете на 1 г породы, %	Доля рубидия в минерале, %
	минерала в породе	рубидия в минерале		
Кварц	35	0,001	0,0003	3
Микроклин	10	0,021	0,0021	17
Плагиоклаз	40	0,009	0,0036	27
Биотит	12	0,054	0,0064	53
Гранат	3	—	—	—
Сумма	100	—	0,0124	100

составляет 0,0028%. Основной его концентратор — биотит, в котором содержание лития 0,01—0,36% при среднем — 0,014%. Кроме того, литий содержится в калиевом полевом шпате (до 0,003%) и плагиоклазе (до 0,001%).

Содержание рубидия колеблется от 0,003 до 0,043% при среднем — 0,0107%. Основным его концентратором является тот же биотит, содержание рубидия в котором изменяется от 0,015 до 0,1% при среднем — 0,045%. Калиевые полевые шпаты бердичевских гранитов по сравнению с биотитом обеднены рубидием; его содержание в них 0,008—0,04%. Вследствие этого с биотитом обычно связано более 50% рубидия, содержащегося в породе (табл. 8). Значения калий-рубидиевого отношения изменяются от 200 до 435, причем максимальные значения характерны для разностей, обогащенных биотитом, поскольку содержание калия в последнем довольно большое.

Содержание цезия обычно ниже 0,0001% и лишь в одной пробе достигает 0,0004%. Среднее его содержание может быть принято равным 0,0001%.

### *Граниты салтычанской группы*

Салтычанская группа гранитов включает разнообразные по составу породообразующих и аксессуарных минералов кислые породы, развитые исключительно в Западном Приазовье. К ним относятся серые и розовато-серые граниты с. Салтычи, розовато-серые граниты сел Радоловки и Басани, розовые граниты с. Андреевки, темно-серые и розовато-серые граниты Токмак-Могилы (гора Синяя) и серые граниты хут. Садового (р. Юшанлы). Основанием для объединения их в одну группу послужили территориальная общность, приблизительно одно время образования и резкое отличие от гранитов Восточного Приазовья.

Собственно салтычанские биотитовые ортитоносные граниты описаны в работах Н. И. Безбородько (1928) и других авторов. Минеральный состав гранитов Западного Приазовья детально изучен Б. И. Горошниковым и Л. Д. Юрьевым (1964).

Главный породообразующий минерал гранитов салтычанской группы — микроклин, содержание которого иногда превышает 40%. Почти во всех случаях он имеет хорошо выраженную решетчатую структуру. Микроклин-пертит встречается в переменных количествах и иногда преобладает над пертитизированным калиевым полевым шпатом. Плагиоклаз количественно уступает микроклину, и его содержание лишь в единичных случаях превышает 40%. По составу он соответствует альбит-олигоклазу, реже олигоклазу; в гранитах Токмак-Могилы появляется и андезин. Содержание кварца лишь в розовых гранитах с. Андреевки превышает 40%. Обычно же он составляет примерно третью часть породы.

Биотит — характерный породообразующий минерал салтычанских гранитов. Его содержание достигает 8% (с. Радоловка) и

никогда не бывает ниже 1%. Мусковит не характерен для гранитов этой группы и встречается как вторичный минерал, развивающийся по биотиту. Только в розовых гранитах с. Андровки его содержание превышает 1%. Роль пироксена и роговой обманки в рассматриваемых гранитах незначительна.

Химический состав серого гранита Салтычий Могилы отличается от среднего состава гранитов меньшим содержанием кремния, магния, марганца, натрия и большим — титана, алюминия, железа

Таблица 9

Содержание редких щелочных металлов в салтычанских гранитах, %

Гранит	Место отбора пробы	Li	Rb	Cs
Серый, ортит-биотитовый	с. Салтычия	0,0014	0,017	0,0004
То же	То же	0,0014	0,018	0,0016
» »	хут. Садовый	0,0007	0,01	Не обн.
Розово-серый, биотитовый	с. Радоловка	0,0026	0,017	0,0011
То же	То же	0,0014	0,005	0,0001
» »	с. Басань	0,0016	0,006	Не обн.
Темно-серый, биотитовый	Токмак-Могила	0,0027	0,0055	» »
Темно-серый, микроклинизированный	» »	0,0022	0,016	» »
Розовый, лейкократовый	с. Андровка	0,0018	0,0011	0,0011

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Г. Котько.

и калия. Следует отметить высокую титанистость этих гранитов, что привело к появлению в них аксессуарной титановой минерализации.

Содержание лития в наиболее характерных гранитах салтычанской группы изменяется от 0,001 до 0,003%, составляя в среднем 0,002%. Несколько обогащены литием отдельные пробы гранитов сел Басани, Радоловки и Токмак-Могила (табл. 9). Содержание этого металла в биотите из серого гранита Салтычий Могилы невысокое (0,012%).

Количество рубидия по сравнению с литием изменяется в более широких пределах (0,001—0,02%). Среднее содержание его составляет 0,017%, что согласуется с данными К. И. Розанова и Д. А. Минеева (1973).

Содержание цезия обычно ниже 0,0001%, хотя иногда поднимается до 0,0011—0,0016%. Несколько обогащены цезием граниты Салтычий Могилы. В среднем содержание его в гранитах салтычанской группы может быть принято равным 0,0005%.

В рассмотренных гранитах Украинского щита наблюдаются низкие содержания редких щелочных элементов, что связано с их вещественным составом и глубиной образования.

Кислые породы нижнепротерозойского возраста представлены обширной группой гранитов кировоградско-житомирского комплекса, занимающей около одной трети площади Украинского щита.

Среди них выделяют граниты, образовавшиеся в глубинных и среднеглубинных условиях. К первым относятся новоукраинские и верблюжско-боковянские граниты, ко вторым — житомирские, коростышевские, кировоградские, уманские, богуславские, а также анатолийские (приазовская часть щита).

### *Новоукраинские граниты*

Новоукраинские граниты слагают крупный массив, занимающий площадь около 3000 км<sup>2</sup> в бассейнах рек Черного и Плетеного Ташлык, Большой Выськи и б. Попова. Наиболее распространенной их разновидностью являются трахитоидные граниты. Монциты развиты преимущественно по периферии массива (г. Новоукраинка, ст. Адабаш, с. Помощная и др.) и образуют шшироподобные тела в трахитоидных гранитах. Часто наблюдаются постепенные переходы одной разновидности в другую. И те и другие характеризуются близким минеральным составом и структурно-текстурными особенностями. Трахитоидные граниты — это крупнозернистые, порфиroidные породы. Фенокристаллы размером до 4—6 см представлены светло-розовым, розовым и мясо-красным микроклином; количество их достигает 60—70% объема породы. Основная масса гранита средне- или крупнозернистая, сложена черным кварцем, биотитом, гранатом (пироп-альмандинового состава) и светло-серым плагиоклазом (№ 20—23); часто встречается гиперстен.

Калишпат характеризуется разной степенью упорядоченности. Часто содержит мелкий капельный или тонковолокнистый пертит.

Биотит черный, зеленовато-бурый с резким плеохроизмом, характеризуется умеренной глиноземистостью ( $a_{\text{ср}} = 55\%$ ) и достаточно высокой железистостью ( $f_{\text{ср}} = 66,9\%$ ). Акцессорные минералы: циркон, апатит, монацит, молибденит, пирит, рутил, анатаз.

Определения содержаний редких щелочных металлов в гранитах Новоукраинского массива проведены по пяти пробам из карьеров г. Новоукраинки. Содержание лития в трахитоидных гранитах изменяется от 0,002 до 0,004% и в среднем составляет 0,0025%. В монцититах литий не обнаружен. Содержание рубидия в трахитоидных гранитах до 0,017%, монцититах 0,0055%. Цезий не определялся.

Основной концентрат лития и рубидия — биотит, в нем содержится до 0,016% лития и до 0,008% рубидия. В пироксене эти элементы не обнаружены. В смеси полевых шпатов, состоящей преимущественно из калишпата, содержание рубидия 0,001%.

В целом для новоукраинских гранитов среднее содержание лития составляет 0,0025%, рубидия 0,0065%. Калий-рубидиевое отношение 306—412.

### Верблюжско-боковянские граниты

Под таким названием принято выделять породы, слагающие небольшие массивы по рекам Верблюжке и Боковой, притокам Ингульца. Они представлены зелено-серыми гиперстеновыми гранитами, монцонитами, чернокварцевыми порфиroidными и аплитовидными гранитами. Минеральный состав их и соотношение монцонитов и гранитов в общем такие же, как и в Новоукраинском массиве. Плагноклаз (№ 29—33) по сравнению с микроклином играет подчиненную роль. Биотит коричнево-черный, зелено-черный с высокими глиноземистостью ( $a_{\text{ср}} = 65,8\%$ ) и железистостью ( $f_{\text{ср}} = 67,2\%$ ). Характерные акцессорные минералы — пирит и магнетит.

Таблица 10

Содержание лития и рубидия в верблюжско-боковянских гранитах, %

Гранит	Место отбора пробы	Количество определений	Li	Rb
Розовый биотитовый	с. Чечелеевка	4	0,002	0,008—0,025
То же	с. Боковое	3	0,0035	0,016
Серый аплитовидный	То же	3	0,001	0,018
Аплитовидный с биотитом	с. Гуровка	7	0,001	0,007
Порфиroidный биотитовый	с. Братолюбовка	2	0,0018	0,022
Гиперстеновый	с. Ивановка	5	0,003	0,013

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик Н. Д. Дубицкая.

Особенностью химизма рассматриваемых гранитов является высокое содержание кальция ( $\text{CaO} > 2,5\%$ ) и породообразующих щелочей ( $\Sigma\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} > 5\%$ ) при  $\text{K}_2\text{O} \geq \text{Na}_2\text{O}$ . Минеральные парагенезисы монцонитов и гранитов Верблюжско-Боковянского массива позволяют отнести их к образованию высокотемпературной части амфиболитовой фации (Усенко, Щербаков, Заяц, 1972).

Содержания лития и рубидия в гранитах Верблюжско-Боковянского массива представлены в табл. 10; цезий не определялся. Содержание лития изменяется от 0,001 до 0,0035%, причем минимальные концентрации характерны для аплитов. Среднее содержание составляет 0,002%. Литий преимущественно связан с биотитом (0,006—0,009%). Содержание рубидия 0,007—0,025%, при среднем — 0,012%. Относительно обогащены рубидием порфиroidные граниты, тогда как в аплитовидных он содержится в минимальном количестве (0,007%). Рубидий концентрируется в биотите и калиевом полевом шпате. В первом его содержание 0,004—0,07%, иногда 0,1%; в калишпате 0,025—0,042%. Основной носитель рубидия определяется соотношением этих минералов в породе. В аплитовых боковянских гранитах таковым является калишпат, в чернокварцевых порфиroidных гранитах — биотит. В крупно-

зернистых порфиroidных верблужских гранитах рубидий приблизительно равномерно распределен между калишпатом и биотитом.

Значение калий-рубидиевого отношения в аплитовидных гранитах и монцонитах составляет 210—280, в порфиroidных и крупнозернистых гранитах — 105—120; наблюдается уменьшение его от периферии к центру массивов.

### *Житомирские и коростышевские граниты*

Граниты этого типа распространены в бассейнах Тетерева и Случи на Ингуло-Ингулецком водоразделе, в бассейне Горного Тикича и в других районах щита. Они образуют небольшие массивы, тела линзовидной или штокообразной формы, жилы или пластовые внедрения. Тела житомирских гранитов имеют зонально-концентрическое строение: центр сложен средне- и мелкозернистыми разностями, периферия — аплит-пегматоидными. Усредненный минеральный состав (в %): олигоклаз 39, микроклин 25, кварц 25, биотит 7, мусковит 3,5. Характерные акцессорные минералы: апатит, циркон, монацит, сфен, турмалин, гранат, магнетит, ильменит, рутил, лейкоксен, пирит, молибденит.

Биотит характеризуется умеренными глиноземистостью ( $a_{\text{ср}} = 60,1\%$ ) и железистостью ( $f_{\text{ср}} = 61,5\%$ ); обычно зональный, по краям мусковитизирован, корродирован кварцем и плагиоклазом. Мусковит замещает биотит или полевые шпаты. Гранат представлен альмандиновыми разностями с общей железистостью до 90%.

Кроме того, к житомирскому типу относятся коростышевские граниты, слагающие крупный массив в районе г. Коростышева и сел Козиевки, Забродья, Рудни-Городецкой. Породы массива представлены крупнопорфиroidными гранитами, к периферии переходящими в мелкопорфиroidные. Внешние зоны массива сложены равномернозернистыми и аплит-пегматоидными гранитами. В порфиroidных гранитах вкрапленники составляют 30—40% общей массы, иногда до 60%. Усредненный минеральный состав (в %): плагиоклаз (№ 16—22) 30, микроклин 31, кварц 23, биотит 10, мусковит 5; второстепенные минералы — роговая обманка, серицит, хлорит, эпидот, цоизит, кальцит; акцессорные — апатит, анатаз, монацит, сфен, циркон, гранат, турмалин, флюорит, ильменит, магнетит, рутил, пирит, гематит, молибденит. Биотит порфиroidных гранитов по сравнению с биотитом равномернозернистых гранитов менее глиноземистый ( $a_{\text{ср}} = 57,6\%$ ), но более железистый ( $f_{\text{ср}} = 66,8\%$ ). Мусковит образует сростание с биотитом и характерен для двуслюдяных разностей гранита, имеющих локальное развитие. Роговая обманка темно-зеленого цвета встречается очень редко.

В краевых частях Коростышевского массива развиты аплит-пегматоидные граниты. Они характеризуются низким содержанием темноцветных минералов, образованиями гнезд биотита и мусковита, а также наличием порфиробластов или таблитчатых зерен микроклина. Структура аллотриоморфнозернистая (аплитовая) и гипидиоморф-

Таблица 11

Содержание лития и рубидия в житомирских гранитах, %

Гранит	Место отбора пробы	Количество во опре- делений	Li	Rb	
Житомирский	Равномернозерни- стый	с. Малое Кошарище	4	0,002—0,009	0,005—0,010
		с. Калиновка	1	0,002	0,006
		г. Коростышев	3	0,001—0,005	0,006—0,015
		с. Чудин	1	0,006	0,003
		с. Кмитов	1	0,004	0,006
		с. Марьяновка	1	0,001	0,006
		с. Ленино	1	0,001	0,010
		с. Городок	1	0,002	0,017
Коростышевский	Порфиroidный	г. Коростышев	4	0,007—0,010	0,016—0,030
		с. Осиковский Копец	1	0,004	0,015
		с. Забродье	1	0,004	0,010
		с. Староселицы	1	0,002	0,011
		с. Тесновка	1	0,003	0,012
		с. Киричанка	1	0,017	0,021
		с. Левков	1	0,007	0,012
	Аплит-пегма- тоидный	с. Левков	1	0,004	0,009
		с. Большое Кошарище	2	0,001—0,004	0,014
		с. Кмитов	1	0,003	0,012
с. Харитоновка		1	0,003	0,015	
г. Коростышев		2	0,001—0,004	0,013—0,036	
с. Козиевка	2	0,003—0,007	0,008—0,019		
Курцицкий	Равномерно- зернистый	с. Курчица	1	0,003	0,03
		То же	1	0,003	0,03

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик И. П. Цыбкин.

Таблица 12

Распределение лития в минералах житомирского гранита  
(г. Житомир, Соколова гора в породе 0,004% Li)

Минерал	Содержание, %		Количество лития в мине- рале при пер- есчете на 1 г, %	Доля ли- тия в ми- нерале, %
	минерала в породе	лития в минерале		
Кварц	26	0,001	0,00026	6,5
Полевой шпат (КШП 60% + +Пл 40%)	64	0,003	0,00192	49
Биотит	7	0,023	0,00161	40,2
Мусковит	3	—	—	—
Сумма	100	—	0,0038	95,7

нозернистая, местами пегматитовая. Усредненный минеральный состав аплит-пегматоидных гранитов (в %): плагиоклаз 36, микроклин 23, кварц 33, мусковит 5, биотит 3; второстепенные минералы — серицит, хлорит, эпидот, гранат, акцессорные — апатит, монацит, сфен, циркон, ортит, магнетит, рутил, ильменит, пирит. Минеральный состав аплит-пегматоидных гранитов существенно не отличается от состава крупно- и мелкопорфировидных разновидностей; различие заключается в относительной обогащенности мусковитом.

Таблица 13

Распределение рубидия в минералах житомирского и коростышевского гранитов

Минерал	Содержание, %		Количество рубидия в минерале при пересчете на 1 г породы, %	Доля рубидия в минерале, %
	минерала в породе	рубидия в минерале		
г. Житомир, Соколова гора (в породе 0,016% Rb)				
Кварц	26	0,001	0,00026	2
Полевой шпат (КШП 60% + Пл 40%)	64	0,010	0,0064	40
Биотит	7	0,128	0,00896	56
Мусковит	3	Не опр.	—	—
Сумма	100	—	0,0156	98
г. Коростышев (в породе 0,01% Rb)				
Кварц	23	0,0003	0,00007	1
Полевой шпат (КПШ 50% + Пл 50%)	62	0,002	0,00124	12
Биотит	10	0,077	0,0077	77
Мусковит	5	Не опр.	—	—
Сумма	100	—	0,0090	90

К житомирскому типу относятся также граниты, слагающие небольшие массивы в районе сел Городницы, Курчицы и других по р. Случи. В отличие от собственно житомирских гранитов это крупнозернистые породы, в минеральном составе которых преобладают калиевые полевые шпаты. Представлены они как микроклином, так и ортоклазом, зерна которых четко идиоморфны.

Для житомирских гранитов (равномернозернистых, порфировидных и аплит-пегматоидных) характерны низкая кальциевость ( $\text{CaO} < 2\%$ ), высокое содержание породообразующих щелочей ( $\Sigma\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \gg 6$ ) при постоянном преобладании калия над натрием.

Результаты определения лития и рубидия в гранитах житомирского типа приведены в табл. 11; цезий в этих породах не определялся. Содержание лития в равномернозернистых житомирских гранитах изменяется от 0,001 до 0,009% при среднем значении 0,0038%.

Литий рассеян в породообразующих минералах: в кварце — до 0,001%, в смеси плагиоклаза с калишпатом — до 0,002%. Концентрируется литий в биотите, где его среднее содержание достигает 0,03%. В коростышевских порфиroidных гранитах среднее содержание лития увеличивается до 0,0074% при колебаниях от 0,002 до 0,017%. В полевом шпате и кварце этих гранитов его содержание не более 0,001%; концентрируется он в биотите (до 0,1%) и в мусковите (до 0,12%). Биотит в среднем содержит 0,05% лития и является его концентратором; минерал-носитель лития — калишпат (табл. 12). Количество лития в аплит-пегматоидных гранитах аналогично таковому в равномернозернистых житомирских гранитах.

Среднее содержание рубидия в ряду равномернозернистый гранит — порфиroidный гранит — аплит-пегматоидный гранит составляет соответственно 0,0094 — 0,016 — 0,015%. Вариации содержаний не выходят за пределы одного порядка и лишь в аплит-пегматоидных гранитах составляют 0,008—0,036%, что связано с резкими изменениями количества биотита в этих породах. Анализ распределения рубидия в мономинеральных фракциях показывает, что значительная его часть связана с полевыми шпатами, хотя максимальные концентрации относятся к биотиту (табл. 13).

Изменение содержания лития и рубидия в ряду равномернозернистый гранит — порфиroidный гранит — аплит-пегматоидный гранит обусловлено различным содержанием в этих породах слюд и полевых шпатов. Этим содержанием определяется калий-рубидиевое отношение, минимальные значения которого характерны для порфиroidных коростышевских гранитов (150—370); в житомирских равномернозернистых гранитах оно составляет 250, а в аплит-пегматоидных — 170—480.

### *Кировоградские граниты*

В северо-западной части Украинского щита эти граниты слагают несколько массивов (среднее течение Случи); в центральной части щита ими сложен Кировоградский и Долинский массивы, последний расположен по правому берегу р. Боковой и в верховьях р. Висуни.

В указанных районах кировоградские граниты представляют собой серые или розоватые породы с крупно- или среднезернистой основной массой и резко выделяющимися в ней крупными розовыми вкрапленниками микроклин-пертита. Текстура редко бывает массивной, чаще наблюдается флюидалность, обусловленная параллельным расположением фенокристаллов. Структура гипидиоморфнозернистая с элементами катаклаза, проявляющегося в облачном погасании кварца, изогнутости пластинок биотита и двойниковых полосок плагиоклаза. Усредненный минеральный состав кировоградских гранитов (в %): микроклин 36, плагиоклаз (№ 20—30) 30, кварц 24, биотит 7, гранат 2, акцессории 1 (апатит, циркон, циртолит, гранат, пирит); вторичные минералы — мусковит, серицит,

## Содержание редких щелочных металлов в кировоградских гранитах, %

Гранит	Место отбора пробы	Количество определений	Li	Rb	Cs	Метод определения	Аналитик
Порфиroidный биотитовый с гранатом	г. Бобринец	3	0,005—0,007	0,03—0,041	—	Сп	И. П. Цыбкин
То же	с. Дубровка	4	0,004—0,005	0,016—0,025	Не обн.	Пф	А. Ф. Петрусь
» »	с. Пустополье	2	0,004—0,005	0,010—0,015	—	Сп	И. П. Цыбкин
» »	с. Светлополье	10	0,003—0,006	0,010—0,015	—	»	То же
» »	с. Соколовка	4	0,006—0,035	0,009—0,045	—	»	» »
» »	с. Новая Прага	2	0,004—0,005	0,016—0,020	—	»	» »
» »	с. Пантазиевка	10	0,007—0,013	0,010—0,035	—	»	» »
Равномернозернистый биотитовый	с. Субботцы	10	0,007—0,013	0,010—0,035	—	»	» »
Биотитовый с гранатом	с. Липняжка	1	Не обн.	0,03	0,0008	Пф	А. Ф. Петрусь
То же	То же	2	0,003—0,011	0,024—0,028	0,0011	»	А. И. Козаченко
Меланократовый гранат-биотитовый	г. Кировоград	1	0,004	0,021	Не обн.	»	А. Ф. Петрусь
Порфиroidный биотитовый	с. Новоданиловка	6	0,001—0,003	0,01—0,02	0,0004	»	То же
То же	с. Андреевичи	3	0,003—0,008	0,01—0,017	—	Сп	И. П. Цыбкин
» »	с. Веровка	1	0,004	0,004	—	»	То же
Биотитовый со сфеном	г. Новоград-Волынский	1	0,002	0,02	0,0008	Пф	А. Ф. Петрусь
То же	То же	1	0,003	0,03	0,0013	»	То же
» »	» »	1	0,0012	0,014	Не обн.	»	» »

хлорит, кальцит, редко эпидот. Граниты Долинского массива содержат реликты роговой обманки, пироксена и аксессуарный ортит.

Биотит зеленовато-бурый или красновато-коричневый с умеренной глиноземистостью ( $al_{cp} = 57,3\%$ ) и сравнительно высокой же-

Таблица 15

Распределение лития в минералах кировоградского и долинского гранитов

Минерал	Содержание, %		Количество лития в минерале при пересчете на 1 г породы, %	Доля лития в минерале, %
	минерала в породе	лития в минерале		
г. Кировоград (в породе 0,0038 % Li)				
Кварц	25	Не обн.	—	—
Полевой шпат (КПШ 60% + + Пл 40%)	62	0,001	0,0006	13
Биотит	9	0,03	0,0027	71
Гранат	4	Не опр.	—	—
Сумма	100	—	0,0033	84
с. Новоданиловка (в породе 0,003 % Li)				
Кварц	27	0,0005	0,00013	4
Полевой шпат (КПШ 60% + + Пл 40%)	67	0,0020	0,00134	44,7
Биотит	4	0,0360	0,00144	46,0
Гранат	2	Не опр.	—	—
Сумма	100	—	0,00291	94,7
с. Липняжка (в породе 0,004 % Li)				
Кварц	24	Не обн.	—	—
Полевой шпат (КПШ 70% + + Пл 30%)	60	0,005	0,0003	7,5
Биотит	10	0,034	0,0034	85
Гранат	6	Не опр.	—	—
Сумма	100	—	0,0037	92,5

лезистостью ( $f_{cp} = 65,8\%$ ). Мусковит — более поздний минерал (образует псевдоморфозы по биотиту). Мусковитизация в долинских гранитах ведет к выделению рудных минералов и сфена возле зерен биотита. Гранат часто приобретает роль породообразующего минерала; представлен пироп-альмандиновыми разностями. Кировоградские граниты (за исключением долинских) относятся к глиноземистым породам, характеризуются переменными низкими содержаниями кальция ( $CaO < 2\%$ ) и высоким содержанием породообразующих щелочей ( $\Sigma K_2O + Na_2O \gg 6\%$ ), соотношение калия и

натрия переменное, но чаще преобладает калий. Результаты определения редких щелочных элементов в гранитах кировоградского типа приведены в табл. 14.

В гранитах Кировоградского массива содержание лития изменяется от 0,003 до 0,035% и в среднем составляет

Таблица 16

Распределение рубидия в минералах кировоградского и долинского гранитов

Минерал	Содержание, %		Количество рубидия в минерале при пересчете на 1 г породы, %	Доля рубидия в минерале, %
	минерала в породе	рубидия в минерале		
г. Кировоград (в породе 0,021% Rb)				
Кварц	25	0,001	0,00025	1
Полевой шпат (КПШ 60% + + Пл 40%)	62	0,019	0,01178	55
Биотит	9	0,078	0,00702	33
Гранат	4	Не опр.	—	—
Сумма	100	—	0,01905	89
с. Новоданиловка (в породе 0,01% Rb)				
Кварц	27	0,001	0,00027	3
Полевой шпат (КПШ 60% + + Пл 40%)	67	0,0066	0,00442	44
Биотит	4	0,070	0,00280	28
Гранат	2	Не опр.	—	—
Сумма	100	—	0,00749	75
с. Липняжка (в породе 0,0305% Rb)				
Кварц	24	—	—	—
Полевой шпат (КПШ 70% + + Пл 30%)	60	0,0275	0,0165	54
Биотит	10	0,1031	0,0103	34
Гранат	6	Не опр.	—	—
Сумма	100	—	0,0268	88

0,0058%. Основной его концентратор — биотит, с которым связано примерно 80% всего лития породы. Остальное количество рассеяно в полевых шпатах (табл. 15). Содержание рубидия составляет 0,009—0,045%, среднее — 0,016%. Он связан главным образом с полевыми шпатами, причем на долю плагиоклаза приходится не более 20% рубидия, основная же масса находится в калишпате. С биотитом связано 30—35% рубидия (табл. 16). В гранитах сел Соколовки и Пантазиевки роль биотита как концентратора рубидия несколько

увеличивается: его содержание в биотите достигает здесь 0,06%. Отмечается также обогащение рубидием биотита, развивающегося вокруг зерен граната; по содержанию этого металла он аналогичен биотиту из пегматитов, в которых его содержание достигает 0,1% и больше. Рубидий гранитов преимущественно связан с калишпатом; наблюдаются случаи, когда он одинаково распределяется между биотитом и калишпатом породы или когда его концентратом является только биотит. Калий-рубидиевое отношение составляет 224—373. Содержание цезия очень неравномерное и изменяется от следов (меньше 0,0001%) до 0,0011%. Поэтому средняя его концентрация с определенной условностью может быть принята равной 0,0005%, т. е. равной кларку этого элемента для кислых пород. Низкое содержание не позволяет выявить распределение цезия в минералах. Исходя из обогащенности им разновидностей гранитов с высоким содержанием биотита можно допустить, что последний и является основным концентратом этого элемента.

Граниты Долинского массива характеризуются пониженным содержанием редких элементов. Содержание лития в них не превышает 0,003%, рубидия 0,02% и цезия 0,0004%. Обусловлено это наличием в минеральном составе этих гранитов роговой обманки и пироксена (за счет уменьшения количества биотита). Кроме того, среди полевых шпатов здесь преобладает плагиоклаз, составляющий до 35% породы, а количество калиевых полевых шпатов обычно не превышает 20%. Уменьшение количества биотита и калишпатов влечет за собой уменьшение количества щелочных элементов вообще и редких в частности. Это обстоятельство обуславливает также высокое значение калий-рубидиевого отношения, которое изменяется в долинских гранитах от 312 до 414.

Граниты массивов, расположенных в северо-западной части щита, по содержанию редких элементов не отличаются от гранитов Кировоградского массива. Содержание лития в них достигает 0,008%, рубидия 0,03% и цезия 0,0013%.

При статической обработке аналитических данных установлено, что распределение лития в гранитах кировоградского типа подчинено логнормальному закону, а рубидия нормальному. Это в свою очередь связано с характером распределения минералов-концентратов этих элементов — неравномерным биотита и равномерным микроклина. Средние содержания для кировоградских гранитов в целом составляют (в %): лития 0,003, рубидия 0,013 и цезия 0,0005.

### *Росинские граниты*

Под названием росинских объединяются граниты, слагающие в среднем течении Роси несколько массивов — Богуславский, Таращанский, Ракитнянский, Белоцерковский и др. По мнению И. Б. Щербакова (1972), они представляют собой сплошное поле гранитов и мигматитов, с многочисленными ксенолитами метаморфических пород.

Наиболее типичен массив богуславских гранитов, имеющий зональное строение: центр массива сложен серыми или розовыми крупнозернистыми гранитами порфиroidной структуры, которые к периферии сменяются среднезернистыми и аплит-пегматоидными.

Минеральный состав росинских гранитов: плагиоклаз (№ 20—30), микроклин, биотит, кварц, мусковит; акцессории — циркон, апатит, ортит, иногда сфен, пирит, магнетит, гранат. Отличитель-

Таблица 17

Содержание лития и рубидия в росинских гранитах, %

Гранит	Место отбора пробы	Количество определений	Li	Rb
Розовый порфиroidный	с. Городище	1	0,004	0,02
Серый порфиroidный	То же	2	0,002—0,005	0,002—0,027
Розовый равномерно-зернистый	с. Глыбочка	1	0,004	0,009
Серый порфиroidный	То же	4	0,002—0,003	0,007—0,01
Неяснопорфиroidный	» »	3	0,001—0,004	0,027—0,03
То же	» »	1	0,004	0,015
Порфиroidный	с. Шкаровка	1	0,002	0,002
Равномернозернистый	То же	1	0,003	0,028
Порфиroidный	с. Пугачевка	2	0,003	0,015—0,017
»	с. Синява	3	0,002—0,003	0,003—0,016
Равномернозернистый	с. Михайловка	6	0,001—0,002	0,005—0,028
Розовый катаклазированный	с. Дешки	2	0,001	0,01—0,048
Неяснопорфиroidный с ортитом	с. Хохитва	6	0,001—0,002	0,072—0,01

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик И. П. Цыбкин.

ной чертой их является относительно постоянное соотношение породообразующих и акцессорных минералов.

Плагиоклаз несколько преобладает над микроклином, особенно в равномернозернистых разностях. Биотит коричневый с зеленоватым оттенком. Для него характерны умеренные глиноземистость ( $al_{cp} = 52,6\%$ ) и железистость ( $f_{cp} = 60,9\%$ ). Мусковит развивается по биотиту. К числу геохимических особенностей росинских гранитов относится довольно высокое содержание кальция ( $CaO \approx 2\%$ ) при умеренном содержании породообразующих щелочей ( $\Sigma Na_2O + K_2O \approx 6 \div 9\%$ ); натрий преобладает.

Результаты определения лития и рубидия в росинских гранитах отражены в табл. 17, цезий в этих породах не обнаружен. Содержание лития составляет 0,001—0,005%, в среднем 0,0014%; при этом в порфиroidных разностях оно несколько выше, чем в равномернозернистых. Основной концентратор лития — биотит, в котором содержание этого элемента достигает 0,01% (табл. 18). Наиболее

Таблица 18

## Распределение лития в минералах росинского гранита

Минерал	Содержание, %		Количество лития в минерале при пересчете на 1 г породы, %	Доля лития в минерале, %
	минерала в породе	лития в минерале		

## с. Хохитва, ортитоносный порфировидный гранит (в породе 0,0008 % Li)

Кварц	29,8	—	—	—
Калишпат	40,8	—	—	—
Плагиоклаз	25,0	—	—	—
Биотит	4,4	0,0114	0,0005	62
Сумма	100	—	0,0005	62

## с. Михайловка, порфировидный гранит (в породе 0,0013 % Li)

Кварц	26,8	—	—	—
Калишпат	47,3	0,001	0,00047	36,1
Плагиоклаз	18,2	—	—	—
Биотит	7,7	0,0056	0,000431	33
Сумма	100	—	0,000901	69,1

## с. Городище, порфировидный гранит (в породе 0,002 % Li)

Кварц	31,7	—	—	—
Калишпат	39,3	0,0018	0,000707	35
Плагиоклаз	25,4	—	—	—
Биотит	3,6	0,0236	0,00085	42,5
Сумма	100	—	0,001557	77,5

Таблица 19

## Распределение рубидия в минералах росинского гранита

Минерал	Содержание, %		Количество рубидия в минерале при пересчете на 1 г породы, %	Доля рубидия в минерале, %
	минерала в породе	рубидия в минерале		

## с. Хохитва (в породе 0,0189 % Rb)

Кварц	29,8	—	—	—
Калишпат	40,8	0,0372	0,0138	73
Плагиоклаз	25,0	—	—	—
Биотит	4,4	0,0113	0,00049	2,6
Сумма	100	—	0,01429	75,6

## с. Михайловка (в породе 0,0166 % Rb)

Кварц	26,8	—	—	—
Калишпат	47,3	0,020	0,0094	56,9
Плагиоклаз	18,2	—	—	—
Биотит	7,7	0,065	0,00505	30
Сумма	100	—	0,01445	86,9

Минерал	Содержание, %		Количество рубидия в минерале при пересчете на 1 г породы, %	Доля рубидия в минерале, %
	минерала в породе	рубидия в минерале		
с. Городище (в породе 0,027 % Rb)				
Кварц	31,7	—	—	—
Калишпат	39,3	0,0211	0,00829	30
Плагиоклаз	25,4	0,0010	0,00025	<1
Биотит	3,6	0,057	0,00205	8
Сумма	100	—	0,01059	39

высокая концентрация его установлена в биотите из гранитов, содержащих роговую обманку. Содержание рубидия изменяется от 0,005 до 0,072% и в среднем равно 0,0155%. Из табл. 19 видно, что главная его масса связана с микроклином. Значение калий-рубидиевого отношения изменяется от 210 до 680, что обусловлено колебаниями содержания калия и кальция.

### Уманские граниты

Развиты в верховье р. Ятрани, по правому притоку Синюхи, по ее левым притокам Уманке и Ревухе, а также по р. Горному Тикичу, где они слагают Юрпольский массив.

Территория, занимаемая этими гранитами, составляет около 3000 км<sup>2</sup>.

Среди уманских гранитов различают разновидности — от порфировидных до равномернозернистых и аплитовидных с постепенными переходами между ними. Порфировидные граниты тяготеют к центральной части массива и встречаются в районе сел Старых Бабанов, Пиковца, Полонецкого, Танского, Косеновки, Пугачевки, Гродзева, Гереженовки. Они характеризуются массивным сложением, средней зернистостью основной массы и порфировидными выделениями светло-серого, бледно-розового или белого полевого шпата, преимущественно микроклина. Структура гипидиоморфнозернистая, порфировидная. Порфиновые выделения составляют 5—10% общей массы породы.

Более мелкозернистые граниты тоже порфировидного облика, распространены по р. Уманке (г. Умань, села Краснополка, Пиковец, Сушковка). Они отличаются от порфировидных гранитов большим содержанием калишпата. Аплитовидные равномернозернистые и аплит-пегматоидные граниты, развитые в районе сел Сушковки, Заячковки, Ятрановки, Ладыженки, Краснополки, Пугачевки, Юрполя и Шаулихи, характеризуются неоднородностью состава и текстурных особенностей.

Содержание редких щелочных металлов в уманских гранитах, %

Гранит	Место отбора пробы	Количество определений	Li	Rb
Неяснопорфировидный	с. Городецкое	4	0,001—0,006	0,014—0,016
Пегматоидный	То же	1	0,011	0,03
Калишпатизированный	» »	1	0,002	0,017
Порфировидный	с. Полигарня	2	0,001	0,009—0,011
»	с. Кочержинцы	3	0,001—0,003	0,013—0,02
»	с. Полонецкое	3	0,001—0,002	0,010—0,011
Равномернозернистый	г. Умань	5	0,002—0,004	0,012—0,03
Розовый аплитовидный	То же	2	0,001—0,013	0,014—0,027
Порфировидный	с. Пиковец	6	0,001—0,003	0,013—0,02
»	с. Дмитрушки	2	0,001—0,003	0,013—0,028
»	с. Гереженовка	3	0,001—0,003	0,011—0,018
»	с. Гродзево	4	0,001—0,002	0,010—0,013
Неяснопорфировидный	с. Сушковка	4	0,001—0,005	0,004—0,011
Неяснопорфировидный со сфеном	То же	1	0,001	0,01
То же	» »	4	0,001—0,002	0,010—0,015
Неравномернозернистый	с. Степковка	1	0,015	0,005
Аплитовидный с биотитом	с. Заячковка	4	0,001—0,004	0,010—0,024
Порфировидный	с. Ятрановка	2	0,001—0,003	0,003—0,017
Аплитовидный	с. Текуча	1	0,001	0,014
Порфировидный	То же	1	0,001	0,018
Неравномернозернистый	с. Ладыженка	2	0,003—0,004	0,008—0,01
Аплитовидный	с. Аполянка	2	0,001—0,01	0,01—0,015
Порфировидный	с. Косеновка	2	0,001—0,003	0,01—0,018
»	с. Старые Бабаны	5	0,001—0,003	0,012—0,026
Среднезернистый	с. Краснополка	1	0,003	0,003
Слабопорфировидный	с. Соколовка	2	0,001—0,002	0,005—0,007
Аплитовидный	То же	2	0,001	0,015—0,017
Среднезернистый	с. Конела	2	0,001—0,002	0,009—0,01
Неравномернопорфировидный	с. Бузовка	1	0,001	0,01
Аплитовидный	с. Бужанка	1	0,002	0,014
»	с. Юрполь	9	0,001—0,003	0,008—0,016

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик И. П. Цыбкин.

Минеральный состав указанных разновидностей качественно однообразен. Усредненный состав (в %): микроклин (33—38), плагиоклаз № 22—25 (28—32), кварц (24—27), биотит (2—4); вторичные минералы — мусковит, хлорит, серицит, эпидот; акцессории — сфен, циркон, апатит, ортит, магнетит, пирит, гранат, монацит.

Биотит окрашен в бурые тона, характеризуется умеренными глиноземистостью ( $al_{ср} = 60,6\%$ ) и железистостью ( $f_{ср} = 63,2\%$ ). В равномернозернистых гранитах часто мусковитизирован.

Результаты определения лития и рубидия в уманских гранитах сведены в табл. 20. Цезий определялся лишь в трех пробах, отобранных в с. Пиковце. Содержание его изменяется от 0,0001 до 0,0005%. Достаточное количество аналитических данных о содержании лития и рубидия в уманских гранитах позволило применить статистические методы для выявления характера их распределения и оценки средней концентрации (Заяц, 1966; Заець, Щербаков, 1967). Анализ этих результатов показывает, что по содержанию лития и рубидия среди разновидностей уманских гранитов могут быть выделены две группы: порфириовидные и равномернозернистые плюс аплитовидные граниты. Обе группы характеризуются нормальным распределением этих элементов, а оценкой среднего содержания служит среднее арифметическое.

Содержание лития (0,0024%) и рубидия (0,0139%) в порфириовидных гранитах несколько выше, чем в равномернозернистых и аплитовидных (соответственно 0,0018 и 0,0102%) при незначительном изменении уровня дисперсии содержания этих элементов. Проверка равенства дисперсий содержания свидетельствует о незначительном их различии как для лития, так и для рубидия. Что касается среднего содержания, то оно значимо только для рубидия; различие средних содержаний лития в двух выделенных группах статистически не значимо. В целом для уманских гранитов среднее содержание редких щелочных металлов может быть охарактеризовано следующими значениями (в %): литий 0,0021, рубидий 0,012, цезий 0,0003.

Литий и рубидий в породообразующих минералах распределяется таким образом: биотит из порфириовидных, равномернозернистых и аплитовидных гранитов содержит литий в количестве от 0,008 до 0,1%, причем содержание лития в биотите не зависит от количества этого минерала в породе; количество рубидия в биотите не превышает 0,1%. Следовательно биотит двух рассматриваемых групп уманских гранитов характеризуется однородным уровнем содержания обоих элементов (табл. 21). Концентрация лития в микроклине — менее 0,003%, рубидия — редко превышает 0,03%. Так же, как и биотит, микроклин характеризуется однородным уровнем содержания рассматриваемых элементов. Данные табл. 21 позволяют сделать вывод о том, что минералом-концентратором и носителем лития в уманских гранитах является биотит. Калиевый полевой шпат содержит не более 0,003% лития и его доля в балансе оказывается значительной лишь в том случае, если количество его в породе превышает 45%. Однако такое содержание калиевого полевого шпата

Таблица 21

## Распределение лития и рубидия в уманском граните

Элемент	Минерал	Содержание, %		Количество элемента в минерале при пересчете на 1 г породы, %	Доля элемента в минерале, %
		минерала в породе	элемента в минерале		
Литий	Порфиоровидный гранит с. Сушковки (в породе 0,005 % Li)				
	Микроклин	25,9	0,003	0,00073	14,6
	Плагиоклаз	34,9	0,0016	0,00056	11,2
	Кварц	34,8	—	—	—
	Биотит	4,4	0,07	0,00306	62,0
	Сумма	100	—	0,0044	87,8
	Порфиоровидный гранит с. Городецкого (в породе 0,004 % Li)				
	Микроклин	47,0	0,004	0,00188	47,0
	Плагиоклаз	24,5	0,002	0,00049	12,2
	Кварц	25,6	—	—	—
	Биотит	2,9	0,046	0,00133	33,3
	Сумма	100	—	0,0037	92,5
	Равномернозернистый гранит г. Умани (в породе 0,003 % Li)				
	Микроклин	37,6	0,002	0,000752	25,0
	Плагиоклаз	28,7	0,001	0,000287	9,5
Кварц	28,8	—	—	—	
Биотит	4,9	0,04	0,001720	65,3	
Сумма	100	—	0,00276	99,8	
Рубидий	Порфиоровидный гранит с. Сушковки (в породе 0,011 % Rb)				
	Микроклин	25,9	0,025	0,0065	59,1
	Плагиоклаз	34,9	0,001	0,00035	3,2
	Кварц	34,8	—	—	—
	Биотит	4,4	0,065	0,0028	26,0
	Сумма	100	—	0,0098	88,3
	Порфиоровидный гранит с. Городецкого (в породе 0,016 % Rb)				
	Микроклин	47,0	0,020	0,0094	58,7
	Плагиоклаз	24,5	0,010	0,0024	15,0
	Кварц	25,6	0,002	0,0005	3,1
	Биотит	2,9	0,107	0,0031	19,3
	Сумма	100	—	0,0154	96,1
	Равномернозернистый гранит г. Умани (в породе 0,014 % Rb)				
	Микроклин	37,6	0,027	0,010152	72,5
	Плагиоклаз	28,7	0,004	0,001148	8,2
Кварц	28,8	—	—	—	
Биотит	4,9	0,055	0,002690	19,2	
Сумма	100	—	0,01399	99,9	

для уманских гранитов не типично, поэтому значительное количество лития связано с биотитом. Основной концентратор и носитель рубидия — микроклин. На его долю приходится большая часть элемента породы; с биотитом связано лишь 18—25% всего его количества, хотя содержание Rb в биотите выше, чем в микроклине.

### Анатолийские граниты

В междуречье Кальмиус — Кальчик в Восточном Приазовье значительные площади занимают розовые среднезернистые, реже крупнозернистые, порфировидные, биотитовые граниты, которые большинство исследователей называют анатолийскими. Вы-

Таблица 22

Содержание редких щелочных металлов в анатолийских гранитах, %

Место отбора пробы	Li	Rb	Cs	Метод определения	Аналитик
ст. Карань	0,008	0,037	0,0003	Пф	А. Г. Котько
То же	0,009	0,040	0,0003	»	То же
» »	0,004	0,028	—	Сп	И. П. Цыбкин
» »	0,0086	0,042	0,0004	Пф	А. Г. Котько
» »	0,008	0,030	0,0003	»	То же
» »	0,004	0,021	—	Сп	И. П. Цыбкин
» »	0,007	0,036	—	»	То же
» »	0,002	0,023	—	»	» »
» »	0,005	0,021	—	»	» »
» »	0,004	0,023	—	»	» »
» »	0,002	0,017	—	»	» »
» »	0,007	0,020	—	»	Н. Д. Дубицкая
» »	0,005	0,020	—	»	И. П. Цыбкин
» »	0,0025	0,037	0,0001	Пф	А. Г. Котько
» »	0,008	0,020	0,0001	»	То же
с. Анадоль	0,004	0,020	—	Сп	Н. Д. Дубицкая
То же	0,003	0,020	—	»	И. П. Цыбкин
с. Лидино	0,002	0,019	—	»	То же
То же	0,0014	0,006	0,0007	Пф	А. Г. Котько
» »	0,001	0,018	—	Сп	И. П. Цыбкин
» »	0,001	0,025	—	»	То же
» »	0,001	0,018	—	»	» »
» »	0,003	0,017	—	»	» »
с. Новоалексеевка	0,0026	0,010	0,0001	Пф	А. Г. Котько
То же	0,004	0,012	—	Сп	И. П. Цыбкин

ходы их наблюдаются по р. Кальчику (села Анадоль, Лидино, Новоалексеевка) и балкам, впадающим справа в р. Кальмиус.

Минеральный состав анатолийских гранитов (в %): микроклин-пертит 35—40, плагиоклаз (альбит-олигоклаз) до 35, кварц 25—30, биотит 4—8. Большая часть зерен плагиоклаза серицитизирована, а в гранитах с. Анадоль слабо мусковитизирована.

Акцессорные минералы: монацит, ильменит, магнетит, апатит, циркон, лейкоксен, гранат, пирит, турмалин, рутил, анатаз, брукит, флюорит, касситерит, ортит, сфен. Преобладают первые три.

Таблица 23

## Распределение лития в минералах азиатского гранита

Минерал	Содержание, %		Количество лития в минерале при пересчете на 1 г породы, %	Доля лития в минерале, %
	минерала в породе	лития в минерале		

## ст. Карань (в породе 0,005 % Li)

Кварц	30	Следы	—	—
Плагиоклаз	19	0,001	0,0002	5
Микроклин	45	0,001	0,0004	9
Биотит	6	0,062	0,0037	74
Сумма	100	—	0,0043	98

## с. Анадоль (в породе 0,003 % Li)

Кварц	30	Следы	—	—
Плагиоклаз	20	0,001	0,0002	7
Микроклин	43	0,001	0,0004	14
Биотит	7	0,032	0,0022	74
Сумма	100	—	0,0026	95

Таблица 24

## Распределение рубидия в минералах азиатского гранита

Минерал	Содержание, %		Количество рубидия в минерале в пересчете на 1 г породы, %	Доля лития в минерале, %
	минерала в породе	рубидия в минерале		

## с. Карань (в породе 0,020 % Rb)

Кварц	30	Следы	—	—
Плагиоклаз	19	0,002	0,0004	2
Микроклин	45	0,020	0,0090	45
Биотит	6	0,120	0,0072	36
Сумма	100	—	0,0176	83

## с. Анадоль (в породе 0,020 % Rb)

Кварц	30	Следы	—	—
Плагиоклаз	20	0,003	0,0006	3
Микроклин	43	0,030	0,0134	67
Биотит	7	0,068	0,0048	24
Сумма	100	—	0,0188	94

## с. Лидино (в породе 0,019 % Rb)

Кварц	32	0,001	0,0003	1,5
Плагиоклаз	22	0,003	0,0007	3,5
Микроклин	39	0,026	0,0104	55,0
Биотит	7	0,075	0,0053	28
Сумма	100	—	0,0167	88,0

Содержания редких щелочных металлов в анатолийских гранитах приведены в табл. 22. Средние их значения следующие (в %): литий 0,005, рубидий 0,024, цезий 0,0003. По данным И. К. Розанова и Д. А. Минеева (1973), среднее содержание лития в этих породах составляет 0,004%, рубидия — 0,0305%.

Анатолийские граниты в центральной и краевых частях несколько отличаются концентрацией редких элементов. Так, в первых (ст. Карань) содержится до 0,009% лития и до 0,037% рубидия, в то время как в гранитах, расположенных у контакта с породами гнейсо-мигматитового комплекса, их в два-три раза меньше.

Основной концентратор лития и рубидия в анатолийских гранитах — биотит. Согласно пересчетам результатов анализа мономинеральных фракций, биотит концентрирует до 90% всего лития, содержащегося в породе, и до 36% рубидия. Последний, кроме того, концентрируется в микроклине, на долю которого приходится 45—67% рубидия породы (табл. 23, 24).

\* \* \*

По среднему содержанию лития среди нижнепротерозойских гранитоидов выделяются три группы. К первой относятся росинские граниты, содержащие еще меньше лития, чем архей-нижнепротерозойские. Ко второй — могут быть отнесены новоукраинские, верблюжско-боковянские, долиньские и уманские граниты со средним содержанием лития в тех же пределах, что и более древние гранитоиды. Третью группу составляют житомирские, коростышевские, кировоградские и анатолийские граниты, содержащие в среднем относительно много лития (от 0,038 до 0,070%). Таким образом, повышенная литиеносность характерна для гранитов с более глиноземистым составом ( $\text{CaO} < 2\%$ ), в которых достаточно высока сумма породообразующих щелочей ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} > 8\%$ ), и условия формирования которых параллелизуются с условиями амфиболитовой фации метаморфизма. Меньше лития содержится в гранитах, образовавшихся в условиях, близких к гранулитовой фации метаморфизма (новоукраинские, верблюжско-боковянские), а также в гранитах, отличающихся повышенной кальциевоствью ( $\text{CaO} > 2\%$ ).

Новоукраинские граниты среди гранитов Украинского щита отличаются наименьшим содержанием рубидия. Нижнепротерозойские граниты (уманские, верблюжско-боковянские, росинские, коростышевские, кировоградские) в среднем более рубидиеносны, чем архей-нижнепротерозойские. Они содержат более 0,012% рубидия, что, вероятно, связано с относительно высоким содержанием в них породообразующих щелочей и особенно калия.

#### *Граниты сиенитового комплекса Приазовья*

Разнообразные по составу породы сиенитового комплекса Приазовья развиты в восточной части, где слагают Октябрьский, Кальмиусский, Южно-Кальчикский и Еланчикский мас-

## Содержание редких щелочных металлов в гранитах сиенитового комплекса Приазовья, %

Массив	Порода	Место отбора пробы	Количество определений	Li			Rb			Cs
				От	До	Среднее	От	До	Среднее	
Октябрьский	Роговообманко-биотитовый гранит	с. Дмитриевка с. Свободное пос. Донское	12	0,001	0,002	0,0013	0,009	0,023	0,014	0,0004
			17	0,001	0,006	0,0020	0,008	0,030	0,018	0,0003
			2	0,003	0,005	0,0040	0,016	0,019	0,017	Не опр.
Кальмиусский	Пироксен-роговообманковый граносиенит Роговообманко-биотитовый гранит	с. Гнутово с. Гранитное	14	0,001	0,004	0,0020	0,006	0,023	0,010	0,0003
			4	0,002	0,009	0,0048	0,006	0,028	0,016	Не обн.
Еланчикский	Роговообманко-биотитовый гранит То же » »	с. Кумачево с. Лушки с. Кузнецово-Михайловка	2	0,001	0,001	0,0010	0,003	0,003	0,003	Не опр.
			1	—	0,003	—	0,011	»	»	
			2	0,004	0,004	0,0040	0,012	0,020	0,016	»
Южно-Кальчикский	Роговообманко-биотитовый сиенит	с. Серединовка	2	0,001	0,002	0,0015	0,004	0,006	0,005	»
Новоянисольский	Роговообманко-биотитовый гранит	с. Новоянисоль	4	0,002	0,007	0,0036	0,010	0,030	0,017	Не обн.

Примечание. Метод определения лития и рубидия спектральный, аналитики Н. Д. Дубицкая и И. П. Цыбкин; цезия — пламенфотометрический, аналитик А. Г. Котько.

сивы. Среди них преобладают сиениты, граносиениты и граниты.

Граниты представлены роговообманковыми и биотит-роговообманковыми разновидностями и больше всего распространены в Октябрьском и Кальмиусском (северная часть) массивах. Это крупнозернистые, часто с порфировидными выделениями полевого шпата темно-розовые породы. В геологической литературе они известны как щелочные граниты Октябрьского массива и дубовские граниты.

В других частях Восточного Приазовья щелочные граниты развиты ограниченно. Они слагают небольшой Новоянисольский массив, встречаются в Южно-Кальчикском (с. Володарское) и Кальмиусском массивах (южная часть), а также в Еланчикском массиве.

В составе гранитов сиенитового комплекса преобладает микроклин (чаще микроклин-пертит). Кварц содержится примерно в равных количествах с микроклином или несколько уступает ему.

Плагиоклаз в некоторых пробах серицитизирован и хлоритизирован. Среди амфиболов описаны ганстингсит, кроссит-крокидолит, рибекит (Айнберг, 1930). Появление щелочных амфиболов в рассматриваемых гранитах И. Д. Царовский (1958, б) объясняет влиянием метасоматических процессов, связанных с внедрением нефелиновых сиенитов. Биотит содержится в подчиненном количестве и лишь иногда преобладает над роговой обманкой.

Из акцессорных минералов самые распространенные магнетит, апатит, циркон, сфен и ильменит. В переменных количествах встречаются флюорит, рутил, лейкоксен, пирит, ортит, эпидот, гранат, чевкинит, молибденит, муассанит.

Геохимической особенностью гранитов сиенитового комплекса является повышенное содержание щелочей и пониженное — алюминия, кальция и кремния. Содержание в них редких щелочных металлов невысокое и почти никогда не достигает кларковых значений для кислых пород. При этом каких-либо резких отличий между гранитами разных массивов не установлено (табл. 25). Содержание лития составляет 0,001—0,009%, в среднем — 0,0015%. Концентраты — биотит (0,042%), роговая обманка (до 0,03%), иногда микроклин (до 0,003%). Содержание рубидия изменяется от 0,003 до 0,030% и в среднем составляет 0,015%, что примерно в полтора раза ниже среднего для гранитов СССР. Лишь в гранитах с. Свободного содержание рубидия несколько повышается. Основной его концентрат — микроклин. Содержание цезия не превышает 0,004%, и в среднем может быть принято равным 0,0002%.

Наиболее молодыми магматическими образованиями кислого состава на Украинском щите являются граниты Коростенского и Корсунь-Новомиргородского массивов, время образования которых относится к среднему протерозою (около 1,7 млрд. лет).

Эти породы распространены на площади около 8000 км<sup>2</sup> в бассейнах Ужа, Жерева, Ирши и Тростяницы. Они представлены биотит-амфиболовыми рапакивидными гранитами, рапакиви, биотитовыми, амфиболовыми и лейкократовыми гранитами. Минеральный состав их изменяется незначительно и характеризуется преобладанием калишпата (59—63%) над плагиоклазом (7—11%).

Биотит (1—4%) преобладает над роговой обманкой, содержание которой только в амфиболовых разностях достигает 6%. Количество пироксена изменяется от 0,3 до 2%. Кроме того, в рапакиви встречается оливин (до 1%). Аксессуары представлены цирконом, апатитом, флюоритом, ильменитом, касситеритом, магнетитом. Биотит рапакиви, рапакивиподобных и биотитовых гранитов отличается высокой железистостью ( $f_{\text{ср}} = 88\%$ ) при сравнительно невысокой в биотите рапакиви ( $al_{\text{ср}} = 45\%$ ) или умеренной в биотитовых гранитах ( $al_{\text{ср}} = 57,9\%$ ) глиноземистости. Особенность химического состава коростенских гранитов состоит в невысоком содержании кальция ( $\text{CaO} \ll 2\%$ ) при значительном содержании породообразующих щелочей ( $\Sigma\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \geq 8\%$ ), причем калий постоянно преобладает над натрием.

Особенности породообразующих и аксессуарных минералов рассмотрены в работах В. С. Соболева (1947), И. Л. Личака (1958) и многих других исследователей.

Впервые распределение редких щелочных металлов в гранитах Коростенского массива описал М. Н. Ивантишин (1960). Он показал, что основными концентраторами являются биотит и калиевый полевой шпат, которые характеризуются наиболее высоким по сравнению с аналогичными минералами других кислых пород Украинского щита содержанием лития (в биотите 0,06—0,13%, в калишпате 0,005%), рубидия (в биотите 0,29—0,40%, в калишпате 0,038—0,12%) и цезия (в биотите 0,010%, в калишпате 0,001—0,006%).

Однако содержания этих элементов в самих гранитах М. Н. Ивантишин не приводит. Работами О. В. Зинченко (1965 и др.) установлено содержание в биотит-амфиболовых рапакивевидных гранитах лития до 0,004% и рубидия до 0,021%, в биотитовых гранитах лития до 0,007% и рубидия до 0,05%. Цезий этим автором не определялся.

По данным М. И. Толстого, И. М. Остафийчук и В. Г. Молявко (1973), содержание лития в рапакиви и рапакивевидных гранитах составляет 0,003%, рубидия — 0,023%, а в биотитовых лезниковских гранитах — соответственно 0,0069 и 0,04%.

Результаты проведенных исследований показывают, что содержание Li, Rb и Cs в коростенских гранитах подвержено значительным колебаниям, зависящим от изменения соотношения в них породообразующих минералов. Тем не менее прослеживается

## Содержание редких щелочных металлов в коростенских гранитах, %

Гранит	Место отбора пробы	Количество определений	Li	Rb	Метод определения	Аналитик
Пироксен-амфиболовый	с. Дворище, Писаревка, Вишняковка, Паромовка	10	0,002—0,006	0,015—0,025	Сп	И. П. Цыбкин
Черно кварцевый	г. Коростень	2	0,0025	0,021	»	То же
Красный рапакививидный среднезернистый	То же	3	0,004—0,006	0,015—0,016	»	» »
Серый биотитовый	с. Бехи	3	0,005—0,012	0,01	»	» »
Биотитовый мелкозернистый	То же	4	0,003—0,006	0,010—0,013	»	» »
Бурый рапакиви крупнозернистый	» »	1	0,004	0,016	»	» »
Красный рапакиви среднезернистый	» »	1	0,003	0,02	»	» »
Рапакививидный	с. Холосное	1	0,005	0,013	»	» »
Рапакививидный среднезернистый	с. Межричка	2	0,005—0,007	0,0161—0,021	»	» »
Серый биотитовый мелкозернистый	с. Игнатполь	2	0,005—0,006	0,020—0,035	»	» »
Серый биотитовый порфировидный	То же	3	0,005—0,008	0,025—0,04	»	» »
Розовый биотитовый порфировидный	» »	4	0,003—0,005	0,020—0,045	»	» »
Красный биотитовый среднезернистый	с. Лезники	10	0,005—0,010	0,030—0,05	»	» »
То же	с. Топорище	2	0,004—0,005	0,0400—0,05	»	» »
Розовый биотитовый порфировидный	с. Емельяновка	3	0,003—0,01	0,025	Пф	А. Ф. Петрусь
Рапакиви	с. Остривка	1	0,004	0,021	»	То же
Биотитовый оvoidный	с. Емельяновка	1	0,006	0,026	»	» »
Рапакививидный	г. Коростень	1	0,0055	0,0311	»	» »
То же	То же	1	Не обн.	0,0244	»	» »
» »	» »	1	0,0006	0,0266	»	» »
Биотитовый порфировидный	» »	1	0,0005	0,0255	»	» »

общая тенденция повышения содержания лития и рубидия в направлении от рапакиви и рапакививидных гранитов к биотитовым; максимальные их концентрации отмечаются в биотитовых гранитах лезниковского типа. Для цезия эта закономерность не прослеживается (табл. 26).

При статистической обработке аналитических данных установлено, что литий и рубидий распределены во всех типах гранитов по нормальному закону, что указывает на непосредственную связь их с породообразующими минералами. Ориентировочные расчеты показывают, что 60% лития связано с биотитом, а 60% рубидия — с калишпатом. Такой вывод полностью согласуется с данными М. Н. Ивантишина (1960).

Особое место занимают аплитовидные разности коростенских гранитов, характеризующиеся пониженным содержанием лития и повышенным рубидия. Обусловлено это резким изменением соотношения биотита и калишпата.

Калий-рубидиевое отношение свидетельствует об относительно большем накоплении рубидия в ходе гранитообразования, чем калия. Для рапакиви и рапакививидных гранитов его значение составляет 500—300 и для биотитовых гранитов уменьшается до 200—100 (Ставров, Быкова, 1961; Зинченко, 1967). Оно резко уменьшается также по мере приближения к пегматитовым телам и на участках, где граниты претерпели постмагматические метасоматические изменения (Павлишин, Вовк, 1970).

Среднее содержание редких щелочных металлов в гранитах Коростенского массива (в %): рапакиви и рапакививидные граниты — лития 0,0041, рубидия 0,0175, цезия 0,0001; биотитовые граниты — лития 0,0068, рубидия 0,0360, цезия 0,0003.

Содержание этих элементов в рапакиви и рапакививидных гранитах следует рассматривать как среднее для всего массива, поскольку биотитовые граниты распространены незначительно, а высокое содержание в них редких щелочей обусловлено наложенными процессами.

### *Граниты Корсунь - Новомиргородского массива*

Эти породы распространены на территории более 4500 км<sup>2</sup> в бассейнах Роси, Ольшанки, Ташлыка. Они представлены рапакиви, рапакививидными и биотитовыми разновидностями. Для рапакиви и рапакививидных гранитов характерны порфиновые выделения калиевого полевого шпата, размером 4 см и более. В типичных рапакиви овоиды переполняют породу вплоть до образования криптовой разновидности порфиroidной структуры. В рапакививидных гранитах фенокристаллов гораздо меньше. Минеральный состав гранитов (в %): микроклин или ортоклаз (57—63), олигоклаз (7—12), кварц (21—27), биотит (1—5), амфибол (0,5—3,5), пироксен (0,5—2,5), оливин (до 1); акцессории — циркон, апатит, флюорит, молибденит, пирит, ильменит, касситерит.

Таблица 27

Содержание редких щелочных металлов в корсунь-новомиргородских гранитах, %

Гранит	Место отбора пробы	Количество определений	Li	Rb	Метод определения	Аналитик
Бурый рапакиви крупнозернистый	с. Городище	1	0,012	0,03	Сп	И. П. Цыб-кин
Серо-зеленый рапакиви крупнозернистый	г. Корсунь-Шевченковский	3	0,01—0,022	0,013—0,053	Пф	А. Ф. Пет- русъ
Пятнистый биотитовый	с. Искрен-ное	5	0,006—0,014	0,016—0,042	Сп	И. П. Цыб-кин
Серый биотитовый	То же	2	0,005—0,010	0,018—0,030	Пф	А. Ф. Пет- русъ
Овоидный биотитовый	» »	2	0,004	0,021—0,040	Сп	И. П. Цыб-кин
Темно-серый рапакиви крупнозернистый	Пруднян-ский карьер	6	0,005—0,010	0,014—0,020	»	То же
Рапакиви	То же	4	0,005—0,010	0,006—0,027	Пф	А. Ф. Пет- русъ
Рапакиви	с. Устинов-ка	1	0,006	0,02	Сп	И. П. Цыб-кин
Серый рапакиви крупнозернистый	То же	9	0,004—0,011	0,011—0,020	»	То же
Рапакивиподобный мелкозернистый	» »	3	0,004—0,008	0,019—0,021	»	» »
Рапакиви крупнозернистый	с. Самгоро-док	3	0,004—0,01	0,01—0,017	»	» »
Рапакивиподобный мелкозернистый		3	0,003—0,011	0,015—0,022	Пф	А. Ф. Пет- русъ
Рапакиви мелкозернистый	То же	6	0,001—0,015	0,01—0,022	Сп	И. П. Цыб-кин
Зеленовато-серый рапакиви крупнозернистый	с. Ташлык	3	0,003—0,008	0,01—0,017	»	То же
Розовый рапакиви крупнозернистый	То же	1	0,017	0,04	»	» »
Рапакиви на контакте с биотитовым	» »	3	0,005—0,014	0,006—0,047	»	» »
Биотитовый мелкозернистый (жила в рапакиви)	» »	2	0,006—0,012	0,028—0,056	»	А. Ф. Пет- русъ
Биотитовый	» »	5	0,011—0,023	0,017—0,036	»	То же

Гранит	Место отбора пробы	Количество определений	Li	Rb	Метод определения	Аналитик
Серый рапаки- видный среднезер- нистый	с. Малая Смелянка	4	0,003—0,007	0,01—0,014	Сп	И. П. Цыб- кин
Овоидный био- титовый	То же	4	0,003—0,007	0,01—0,013	»	То же
Рапакиви круп- нозернистый	» »	2	0,002	0,012	»	» »
Овоидный мел- козернистый	с. Поповка	3	0,004—0,005	0,011—0,016	»	» »
Темно-зеленый рапакиви	То же	3	0,003—0,005	0,01—0,011	»	» »
Биотитовый	» »	3	0,002—0,006	0,011—0,014	»	» »
Рапакиви круп- нозернистый	с. Копейчи- но	7	0,004—0,013	0,01—0,015	»	» »
Рапакиви подоб- ный средне- зернистый	То же	1	0,004	0,01	»	» »
Рапакиви подоб- ный	с. Яровое	1	0,02	0,013	»	» »
Рапакиви круп- нозернистый	с. Малая Выска	2	0,004—0,006	0,01	»	» »

Биотит буровато-зеленый, изредка зональный, отличается умеренной для биотитов рапакиви глиноземистостью ( $al_{cp} = 54,7\%$ ) по сравнению с более высокой ( $al_{cp} = 62,3\%$ ) в биотитовых гранитах; имеет высокую железистость ( $f_{cp} = 85,2\%$ ) в рапакиви и более низкую ( $f_{cp} = 76,9\%$ ) в биотитовых гранитах.

Содержания редких щелочных металлов в гранитах Корсунь-Новомиргородского массива приведены в табл. 27.

Статистическая обработка этих данных показывает, что по содержанию лития и рубидия граниты массива не однородны: в рапакиви 0,007% Li, 0,0151% Rb; в биотитовых гранитах 0,005% Li, 0,0186% Rb. Наиболее высокое содержание лития (0,0147%) и рубидия (0,019%) отмечается в мелкозернистых рапакиви, обогащенных калиевым полевым шпатом. Рубидий накапливается в аплитовидных выделениях и жилах с небольшим количеством биотита. Цезий в гранитах массива не обнаружен за исключением трех проб, содержащих 0,0001% Cs.

Статистически установлена незначимость различия концентраций лития и рубидия в выделенных группах гранитов. Исходя из этого, для всех разновидностей могут быть приняты средние значения (в %): лития 0,0058, рубидия 0,0155, цезия 0,0001.

Минерал-концентратор лития во всех рассматриваемых разновидностях гранитов — биотит, который содержит около 0,1% лития,

при среднем 0,073% в рапакиви и 0,056% в биотитовых гранитах. Биотит аплитовидных гранитов из шлировых выделений содержит от 0,02 до 0,083% лития. В роговой обманке содержание этого элемента изменяется от 0,005 до 0,02%; в полевых шпатах оно не превышает 0,002—0,003%. Минералом-концентратором рубидия также является биотит. В биотите из рапакиви содержание рубидия 0,005—0,17% при среднем 0,06%, в биотите из овоидных и биотитовых гранитов оно достигает 0,12% и в среднем составляет 0,075%, а в аплитовидных разностях биотит содержит от 0,016 до 0,039% этого металла. Содержание рубидия в роговой обманке редко превышает 0,02%. В полевых шпатах оно возрастает от рапакиви к аплитовидным гранитам, достигая в последних 0,07%.

Калий-рубидиевое отношение в гранитах Корсунь-Новомиргородского массива характеризуется следующими значениями: в рапакиви — 242, в овоидных и биотитовых гранитах — 190, в аплитовидных гранитах — 167. Последовательное уменьшение этого отношения указывает на повышение роли щелочного метасоматоза в образовании перечисленных разностей.

Среднепротерозойские коростенские и корсунь-новомиргородские граниты отличаются от раннедокембрийских гранитов Украинского щита повышенными средними содержаниями лития и рубидия. Кроме того, с коростенскими гранитами связаны пегматиты циннвальдит-топазового подтипа, в которых образуются литиевые слюды и есть находки сподумена. С этими же гранитами связаны метасоматические формации, для которых литий и рубидий — характерные элементы.

## МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ

На Украинском щите метаморфические породы преобладают над магматическими. Площадь их распространения составляет 57% площади щита (Ивантшин, 1961).

К метаморфическим породам относятся мигматиты, гнейсы, сланцы, амфиболиты, железистые кварциты, кристаллические известняки и др. Наиболее спорно отнесение к метаморфическим образованиям мигматитов.

Работами советских и зарубежных исследователей установлен их гетерогенный генезис. Так, И. С. Усенко (1958) показал, что образование мигматитов могло проходить несколькими способами: 1) послойная инъекция гранитного материала в глинистые породы; 2) селективное плавление глинистых пород; 3) гранитизация осадочной толщи; 4) ассимиляция гранитной магмой осадочных пород.

Текстура и структура мигматитов обычно самая разнообразная и резко изменяется на небольших участках. Характерно наличие ксенолитов. Таким образом, мигматиты являются не столько продуктами метаморфизма, сколько ультраметаморфизма, и отнесение их к метаморфическим образованиям достаточно условно.

## Мигматиты

Особенно широко распространены эти породы в западной и юго-восточной частях щита, где они занимают до 70% площади. Минеральный состав их самый разнообразный, по характерному пороодообразующему минералу возможно выделение разновидностей: пироксеновых с гранатом, амфиболовых, биотитовых с гранатом и просто биотитовых.

Пироксеновые мигматиты с гранатом распространены по рекам Юж. Бугу и Рову, где ассоциируют с чарнокитами. По минеральному составу они близки к гранатсодержащим чарнокитам — состоят из гиперстена, граната, биотита, плагиоклаза и кварца.

Содержание лития и рубидия в этих мигматитах представлено в табл. 28, цезий в них не определялся. Анализ таблицы показывает, что содержание лития в пироксеновых мигматитах составляет 0,001—0,004% (в среднем 0,0027); среднее содержание рубидия 0,012%

при колебаниях от 0,003 до 0,023%. Распределение по минералам не изучалось, однако близость минеральных составов пироксеновых мигматитов и чарнокитов позволяет предполагать и аналогичный характер распределения редких щелочных элементов.

Амфиболовые мигматиты составляют обширную группу пород, широко распространенную в бассейне р. Юж. Буга и в приазовской части щита. На Побужье они ассоциируют с собитами и, в меньшей мере, с чарнокитами. Основные пороодообразующие минералы — плагиоклаз, амфибол, биотит, последний находится в подчиненном количестве. На территории Приазовья амфиболовые мигматиты — самый распространенный тип мигматитов. Среди них выделяют две разновидности — серые и розовые. Серые мигматиты широко развиты в западной и южной частях Приазовья и, по видимому, ассоциируют с салтычанскими гранитами. Состоят из плагиоклаза, кварца, калиевого полевого шпата, роговой обманки (до 20%), биотита, хлорита, эпидота и акцессориев — магнетита, сфена, апатита, циркона и др. Увеличение содержания темноцветных минералов сопровождается увеличением основности плагиоклаза.

Розовые мигматиты играют подчиненную роль, состоят из плагиоклаза (более кислого, чем в серых, чаще до № 30), кварца, микроклина (количество которого в несколько раз больше, чем в серых),

Таблица 28

Содержание лития и рубидия в пироксеновых мигматитах с гранатом, %

Место отбора пробы	Li	Rb
р. Юж. Буг, с. Потуш	0,001	0,01
р. Юж. Буг, с. Клещев	0,0035	0,003
р. Ров, г. Брайлов	0,001	Не обн.
То же	0,004	0,023
р. Ров, с. Давыдовка	0,004	0,021

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик И. П. Цыбкин.

биотита, роговой обманки и аксессуариев — магнетита, ильменита, апатита, циркона, монацита. Розовые мигматиты обычно более кислые, чем серые.

По минеральному составу среди амфиболовых мигматитов выделяются существенно роговообманковые, серые роговообманко-биотитовые и биотит-роговообманковые. В первых содержание роговой обманки достигает 20%, а биотит является второстепенным минералом; в последних биотит вытесняет роговую обманку и в отдельных случаях ее нет совсем.

Цезий в мигматитах амфиболового состава не определялся; содержания лития и рубидия приведены в табл. 29. Данные этой таблицы показывают, что лития и рубидия в амфиболовых мигматитах бассейна Юж. Буга почти столько же, сколько в пироксеновых мигматитах с гранатом. Пределы содержаний лития — 0,001—0,004%; рубидия — 0,004—0,018%. Средние их содержания составляют соответственно 0,0022 и 0,012%.

Лития в амфиболовых мигматитах Приазовья несколько больше, чем на Побужье, в то время как рубидия почти столько же (0,001—0,022%). Содержание лития достигает здесь 0,008%, что превышает его концентрацию в гранитах Приазовья и мигматитах всего щита. Такое высокое содержание свойственно мигматитам вблизи контактов с метасоматитами и метасоматически измененными гранитами — екатериновскими, стародубовскими и каменногильскими, а также пегматитами. Количество рубидия в таких мигматитах тоже увеличивается, но его значительно меньше, чем лития, что обусловлено большей подвижностью последнего при метасоматических процессах.

Основной минерал-концентратор лития и рубидия — биотит, в связи с чем наблюдается закономерное увеличение их содержания в ряду от роговообманкового мигматита к биотит-роговообманковому и биотитовому. Содержание лития в роговой обманке обычно не превышает 0,003%, поэтому существенной роли в концентрировании этого элемента она не играет. Рубидий, кроме биотита, концентрируется в калишпате, однако существенная его доля приходится на этот минерал только в розовых мигматитах.

Биотитовые мигматиты с гранатом развиты в бассейнах Юж. Буга, Случи, Хоморы и ассоциируют с бердичевскими гранитами. Значительно реже они встречаются среди чарнокитов. Минеральный состав: плагиоклаз, кварц, биотит, гранат; соотношения между ними могут существенно изменяться. Часто встречается кордиерит.

Результаты определения лития и рубидия представлены в табл. 30; цезий не определялся. Содержание лития в гранат-биотитовых мигматитах изменяется от 0,002 до 0,016% при среднем 0,0043%; рубидия — от 0,010 до 0,03% при среднем 0,014%. Оба элемента концентрируются главным образом в биотите, поэтому вариации количеств остальных породообразующих минералов существенного влияния на их содержание не оказывают.

Таблица 29  
Содержание лития и рубидия в амфиболовых мигматитах, %

Район	Место отбора пробы	Li	Rb	Аналитик
Побужье	р. Удич, с. Сокиряны	0,001	0,01	И. П. Цыбкин
	р. Юж. Буг, с. Марьяновка	0,002	0,007	То же
	То же	0,0022	0,008	» »
	» »	0,001	0,005	» »
	» »	0,004	0,014	» »
	» »	0,004	0,011	» »
	» »	0,001	0,012	» »
	» »	0,004	0,008	» »
	р. Юж. Буг, г. Райгород	0,0012	0,004	» »
	р. Юж. Буг, с. Семенки	0,0022	0,018	» »
р. Собь, с. Улановка	0,002	0,01	» »	
Приазовье	с. Елисеевка	0,004	0,010	Н. Д. Дубицкая
	с. Серединовка	0,020	0,011	И. П. Цыбкин
	с. Зеленовка	0,001	0,003	То же
	То же	0,001	0,001	» »
	с. Замостье	0,002	0,002	» »
	То же	0,003	0,009	» »
	хут. Шевченко	<0,003	0,003	Н. Д. Дубицкая
	с. Андреевка	Не обн.	0,001	То же
	с. Царе-Константиновка	≤0,003	0,004	И. П. Цыбкин
	с. Осипенко	0,002	0,010	То же
	с. Боевое	0,005	0,022	» »
	с. Захарьевка	0,006	0,009	» »
	То же	0,007	0,011	» »
	с. Листвянка	0,001	Не обн.	» »
	То же	0,001	0,006	Н. Д. Дубицкая
	» »	0,003	0,003	То же
	с. Диановка	0,001	0,002	» »
	То же	0,001	0,002	» »
	с. Мангуш	0,002	0,007	» »
	с. Темрюк	0,002	Не обн.	» »
с. Республика	0,001	0,003	» »	
с. Старый Крым	0,008	0,003	И. П. Цыбкин	
То же	0,004	0,010	То же	
с. Царе-Константиновка	0,006	0,013	» »	
То же	0,007	0,012	» »	
с. Малоянисоль	0,005	0,008	Н. Д. Дубицкая	
с. Володарское	0,007	0,007	То же	
с. Старый Крым	0,004	0,015	И. П. Цыбкин	
Каменные Могилы	0,003	0,011	То же	
То же	0,003	0,021	» »	
с. Осипенко	0,002	0,009	» »	

Примечание. Метод определения спектральный.

Таблица 30

Содержание лития и рубидия в биотитовых мигматитах с гранатом, %

Место отбора пробы	Li	Rb
р. Хомора, с. Грицев	0,004	0,01
То же	0,004	0,01
р. Хомора, карьер им. Димитрова	0,002	0,01
р. Хомора, карьер Кичинцы	0,007	0,01
р. Хомора, с. Новоселица	0,003	0,01
р. Хомора, с. Полонное	0,004	0,01
р. Случь, г. Любар	0,003	0,01
р. Случь, г. Острополь	0,003	0,01
р. Случь, с. Губин	0,002	0,01
р. Случь, с. Самчинцы	0,003	0,01
р. Юж. Буг, с. Потуш	0,001	0,01
р. Юж. Буг, Новосиняевский карьер	0,005	0,03
р. Юж. Буг, с. Крутнев	0,016	0,029
р. Юж. Буг, с. Широкая Гребля	0,005	0,021
р. Юж. Буг, с. Соломирки	0,003	0,015
р. Юж. Буг, с. Калиновка	0,002	0,014
р. Згар, с. Мизяков	0,003	0,014
р. Ров, г. Браилов	0,004	0,013
Приазовье, с. Карла Маркса	0,007	0,015

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик И. П. Цыбкин.

Таблица 31

Содержание лития и рубидия в биотитовых мигматитах, %

Место отбора пробы	Li	Rb	Аналитик
р. Удич, с. Ягубец	0,001	0,013	И. П. Цыбкин
р. Удич, с. Каменка	0,004	0,027	То же
р. Юж. Буг, с. Порхиловка	0,0025	0,01	» »
р. Юж. Буг, с. Коржев	0,0014	0,013	» »
То же	0,004	0,011	» »
р. Юж. Буг, Сандрацкая ГЭС	0,004	0,016	» »
р. Хомора, с. Кичинцы	0,001	0,01	» »
р. Ров, с. Демидовка	0,002	0,024	» »
р. Тетерев, с. Грабовка	0,004	0,013	» »
р. Тетерев, г. Коростышев	0,014	0,015	» »
р. Тетерев, с. Буймер	0,003	0,003	» »
р. Тетерев, с. Харитовка	0,002	0,003	» »
с. Басань, Приазовье	0,002	0,008	» »
То же	0,006	0,012	» »
» »	0,004	0,027	» »
с. Царе-Константиновка, Приазовье	0,002	0,010	Н. Д. Дубицкая
с. Белоцерковка, Приазовье	0,004	0,026	И. П. Цыбкин
То же	0,003	0,012	То же
» »	0,007	0,015	» »
» »	0,008	0,012	» »
Камелные Могилы, Приазовье	0,017	0,017	» »

Место отбора пробы	Li	Rb	Аналитик
Каменные Могилы, Приазовье	0,030	0,015	И. П. Цыбкин
То же	0,005	0,008	Н. Д. Дубицкая
с. Мариновка, Приазовье	0,005	≤0,010	И. П. Цыбкин
с. Новоянисоль, Приазовье	0,008	0,012	Н. Д. Дубицкая
То же	0,003	0,009	И. П. Цыбкин
» »	0,008	0,014	Н. Д. Дубицкая
с. Екатериновка, Приазовье	0,010	0,018	И. П. Цыбкин
с. Новоалексеевка, Приазовье	0,003	0,010	То же
с. Старая Ласпа, Приазовье	0,005	0,017	» »
То же	0,013	0,014	» »
с. Гнутово, Приазовье	0,004	0,010	Н. Д. Дубицкая
То же	0,003	0,011	То же

Примечание. Метод определения спектральный.

Бiotитовые мигматиты наиболее широко распространены среди мигматитов всех метаморфических комплексов Украинского щита. Главными их породообразующими минералами являются полевые шпаты (преобладает плагиоклаз), кварц и биотит, содержание которых изменяется в широких пределах.

Распределение лития и рубидия в биотитовых мигматитах, развитых в бассейнах Юж. Буга, Случи, Тетерева и в Приазовье, показано в табл. 31; цезий в этих породах не определялся.

Характерной особенностью биотитовых мигматитов является обогащение их литием и, особенно, рубидием по сравнению с ранее рассмотренными типами. Среднее содержание в них рубидия составляет 0,014% при колебаниях от 0,003 до 0,027%. Содержание лития изменяется от 0,001 до 0,03% и в среднем равно 0,005. Колебания содержания этих элементов связаны с изменением количества биотита.

Мигматиты биотитового типа представляют собой крайние члены ряда мигматитов и по содержанию лития и рубидия могут рассматриваться как аналоги кислых пород.

### Гнейсы

Эти породы широко распространены во всех метаморфических сериях Украинского щита. Для гнейсов бугско-подольской серии характерно преобладание пироксеновых и амфиболовых разновидностей при значительной роли граната. Гнейсы этой серии вместе с пироксеновыми мигматитами слагают толщи, вмещающие чарнокиты, собиты, гранодиориты и бердичевские граниты, а также находятся в этих породах в виде ксенолитов. Территориально они приурочены к западному и юго-западному склону щита. Гнейсы тетереvской серии характеризуются преобладанием биотитовых разновидностей при подчиненном значении в их составе пироксена, амфибола

и граната. Они слагают толщи, вмещающие граниты кировоградско-житомирского комплекса или находятся в этих гранитах в виде ксенолитов. Распространены в бассейне Тетерева. Среди гнейсов росинской серии преобладают биотитовые и амфибол-биотитовые разновидности, которые распространены в бассейне Роси. Гнейсы тикичской серии также имеют преимущественно биотитовый и амфибол-биотитовый состав и вмещают уманские и антоновские граниты.

Таблица 32

Содержание редких щелочных металлов в пироксеновых гнейсах, %

Место отбора пробы	Li	Rb
р. Юж. Буг, Требуховский карьер	0,003	0,01
р. Юж. Буг, с. Кудинка	0,006	0,028
г. Гнивань	0,001	0,001
То же	0,003	0,001
г. Гнивань, Витавский карьер	0,003	0,0019
р. Юж. Буг, г. Тывров	0,003	Не обн.
р. Юж. Буг, с. Клещев	0,0014	0,003
р. Юж. Буг, с. Потуш	0,0010—0,0016	0,001—0,003
р. Юж. Буг, с. Стрельчинцы	0,003	0,008
То же	0,008	Не обн.
р. Юж. Буг, с. Воробьевка	0,001	0,01
р. Юж. Буг, с. Забужье	0,002	Не обн.
р. Юж. Буг, с. Калиновка	0,001	0,024
р. Мурафа, с. Вилы Яружские	0,0019	0,0075
р. Згар, с. Мизяков	0,001	0,01
р. Тетерев, с. Ленино	0,005	0,003
Мариупольское месторождение	Не обн.	Не обн.
Приазовье, с. Карла Маркса	» »	» »
Приазовье, хут. Сороки	0,005	» »

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик И. П. Цыбкин.

Распространены гнейсы этой серии в бассейнах Горного и Гнилого Тикичей. С юга они примыкают к росинской гнейсовой серии, являясь северным ограничением для пород ингульской серии, тесно связанной с кировоградскими гранитами. Среди пород ингульской серии наиболее распространены биотитовые гнейсы и сланцы различного состава. Породы тетеревской, росинской, тикичской и ингульской гнейсовых серий как бы сменяют друг друга с северо-запада на юго-восток, что является одним из проявлений метаморфической зональности (Усенко и др., 1970, 1971, 1972).

В гнейсо-мигматитовом комплексе Приазовья гнейсы слагают пачки и полосы мощностью до десятков и сотен метров. Минеральный состав их очень разнообразен. Даже в пределах одной пачки встречаются биотитовые, амфиболовые, пироксеновые и переходные между ними разновидности. Кроме того, среди них выделяются гранат-биотитовые, силлиманитовые, кордиеритовые, ставролитовые, корундовые, графитовые и другие типы. Отмечается различие в

Содержание редких щелочных металлов в амфиболовых и биотит-амфиболовых гнейсах, %

Регион	Гнейс	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод определения	Аналитик
Центральная часть УЩ	Биотитовый с амфиболом (ксенолит)	р. Юж. Буг, с. Семенки	0,001	0,004	Сп	И. П. Цыбкин
	Биотит-амфиболовый (ксенолит)	То же	0,001	0,001	»	То же
	Амфибол-биотитовый сфенсо-держачий	р. Рось, с. Городище	0,003	0,006	»	» »
	Амфибол-биотитовый	р. Рось, с. Глыбочка	0,003	0,005	»	» »
	Биотит-амфиболовый	То же	0,001	0,020	»	» »
	Биотит-амфиболовый (ксенолит)	р. Рось, с. Шкаровка	0,006	0,013	»	» »
	Биотит-амфиболовый	р. Рось, с. Пугачевка	0,002	Не обн.	»	» »
	То же	р. Рось, с. Синява	0,002	0,005	»	» »
	» »	р. Тетерев, с. Ленино	0,001	0,003	Пф	И. А. Новик
	» »	р. Тетерев, с. Лутовка	0,001	—	»	То же
	Биотит-амфиболовый	р. Тетерев, с. Тесновка	0,004	0,010	»	» »
	То же	р. Тетерев, с. Вильня	0,001	—	»	» »
Приазовская часть УЩ	Амфиболовый	хут. Дахно	—	—	Сп	И. П. Цыбкин
	»	с. Осипенко	0,001	—	»	Н. Д. Дубицкая
	»	с. Чермалык	<0,003	0,003	»	То же
	»	с. Красновка	~0,003	0,010	»	» »
	»	хут. Сачки	<0,003	—	»	» »
	»	с. Темрюк	<0,003	<0,003	»	» »
	»	хут. Шевченко	<0,003	<0,003	»	» »
	Амфибол-биотитовый	хут. Веселый	~0,004	0,003	»	» »
	То же	с. Александровка	0,004	<0,003	»	» »
	» »	с. Елисеевка	0,005	0,007	»	» »
	Амфибол-биотитовый (из контакта с пегматитом)	То же	0,005	0,008	»	» »
То же	» »	0,012	0,017	»	» »	
» »	» »	0,008	0,011	»	» »	

минеральном составе западноприазовской и восточноприазовской серий гнейсов: в первой преобладают амфиболовые, а во второй — биотитовые разности. Кроме того, для восточноприазовской серии характерны графитовые гнейсы.

Таким образом, среди гнейсовых серий Украинского щита, независимо от стратиграфического положения, можно выделить типы гнейсов по минеральному составу. Такое разделение существенно важно в связи с тем, что распределение редких щелочных металлов в горных породах определяется в первую очередь именно этим показателем (Ивантишин, Заец, Куц, 1965).

**Пироксеновые гнейсы.** Гнейсы этой разновидности распространены в бассейнах Юж. Буга, Мурафы, Згара и ассоци-

Таблица 34

Содержание редких щелочных металлов в гранат-биотитовых гнейсах, %

Место отбора пробы	Li	Rb	Cs	Метод определения	Аналитик
р. Мурашка, с. Роскошь	0,0027	0,0039	0,0005	Пф	А. И. Новик
р. Хомора, с. Новоселица	0,003	0,012	Не опр.	Сп	И. П. Цыбкин
р. Случь, с. Педынка	0,004	0,010	» »	»	То же
р. Случь, г. Острополь	0,003	0,010	» »	»	» »
р. Юж. Буг, с. Крутнев	0,007	Не обн.	» »	»	» »
р. Юж. Буг, с. Хажин	0,015	0,050	» »	»	» »

ируют с породами чарнокитовой формации. Анализ данных (табл. 32) показывает, что содержание редких щелочных металлов в пироксеновых гнейсах практически не отличается от чарнокитов. Среднее содержание лития составляет 0,0025% (пределы 0,001—0,008%); рубидия — 0,0088% (пределы 0,001—0,028%).

Среди гнейсов приазовской части щита своеобразную группу составляют пироксен-магнетитовые гнейсы, являющиеся железистой рудой. Они сложены в основном из магнетита, кварца и пироксена. Ни один из редких щелочных элементов в них не обнаружен, что связано с отсутствием минералов-концентраторов.

**Амфиболовые и биотит-амфиболовые гнейсы.** Содержания редких щелочных металлов в этом типе гнейсов изучены на пробах из бассейнов Юж. Буга, Роси, Тетерева и из Приазовья (табл. 33). Установлено, что гнейсы р. Юж. Буга, ассоциирующие с собитами, обеднены литием и рубидием по сравнению с аналогичными гнейсами росинской серии. Обусловлено это различным содержанием биотита: гнейсы росинской серии обогащены биотитом, а в гнейсах побужской серии биотита мало или вообще нет; единственным минералом-носителем лития является роговая обманка.

## Содержание редких щелочных металлов в биотитовых гнейсах, %

Гнейс	Место отбора пробы	Li	Rb	Cs	Метод определения	Аналитик
Биотитовый (ксенолит в пегматите)	р. Юж. Буг, с. Думенки	0,004	0,017	Не опр.	Сп	И. П. Цыбкин
То же	То же	0,002	0,011	0,0005	Пф	И. А. Новик
Биотитовый (ксенолит в граните)	р. Юж. Буг, с. Хажин	0,012	0,011	Не опр.	»	То же
Биотитовый	р. Собь, села Кунка, Семиричка, Жаданы, Неменка, Липовец	0,001—0,003	0,002—0,004	> 0,0003	»	» »
»	р. Гнилопять, села Бейзимовка, Бродецкое	0,0028—0,0055	0,0021—0,006	0,0002	»	» »
»	р. Ростовица, села Белиловка, Трубеевка, Верховня, Голубятин	0,0034—0,01	0,0048—0,01	0,0002	»	» »
Биотит-плагноклазовый	р. Тетерев, с. Верховня	0,005—0,023	до 0,05	Не опр.	Сп	И. П. Цыбкин
Биотитовый	р. Рось, с. Пилипцы	0,004	0,006	» »	»	То же
Биотит-плагноклазовый (ксенолит в граните)	р. Рось, с. Городище	0,004	0,007	» »	»	» »
Биотитовый	р. Ингулец, села Чечелевка, Гуровка, Ивановка, Лозоватка	0,001—0,005	0,003—0,007	» »	»	» »
»	р. Тетерев, с. Кропивня	0,009	0,010	» »	»	» »
»	р. Тетерев, с. Кошарице	Не обн.	0,012	» »	»	» »
Биотитовый, порфиробластовый	с. Тарасовка, Приазовье	<0,003	0,006	» »	»	» »
Биотитовый	с. Камышеватка, Приазовье	0,003	0,022	» »	»	» »
»	Каменные Могилы	0,003	0,006	» »	»	» »
»	с. Чермалык, Приазовье	0,003	0,003	» »	»	Н. Д. Дубицкая
»	с. Царе-Константиновка, Приазовье	0,002	0,004	» »	»	То же
Биотитовый	с. Царе-Константиновка, Приазовье	<0,002	0,013	» »	»	» »
Биотитовый инъекционный	с. Старый Крым, Приазовье	0,10	0,040	» »	»	» »
То же	То же	0,007	0,011	» »	»	И. П. Цыбкин
» »	» »	0,005	0,012	» »	»	То же
Биотитовый (ксенолит в редкометальном пегматите)	с. Елисеевка, Приазовье	0,100	0,175	» »	»	Н. Д. Дубицкая
Силлиманит-биотитовый	р. Тетерев, г. Коростышев	0,009	0,035	» »	»	И. П. Цыбкин
То же	р. Тетерев, с. Левков	0,003	0,005	» »	»	То же

Среднее содержание лития в биотит-амфиболовых гнейсах составляет 0,0033%, рубидия — 0,006% и цезия — меньше 0,0001%. Наиболее высокие концентрации установлены в гнейсах на контакте с редкометальными пегматитами.

Г р а н а т - б и о т и т о в ы е г н е й с ы распространены в основном в бассейнах Юж. Буга, Случи, Хоморы и левых притоков

Т а б л и ц а 36

Содержание лития и рубидия в кристаллических сланцах и известняках, %

Порода	Место отбора пробы	Li	Rb	Аналитик
Мусковитовый сланец	р. Ингулец, с. Копани	0,001 0,003	0,014 0,023	Н. Д. Дубицкая
Двуслюдяной сланец	р. Ингулец, б. Лелечика	0,001	0,011	То же
То же	То же	0,0017	0,02	» »
» »	р. Ингулец, с. Анновка	0,0013	0,03	» »
Аспидный сланец	р. Ингулец, с. Андреевка	0,003	0,014	» »
Биотит-актинолитовый сланец	р. Волнянка	0,0005	0,0017	» »
Двуслюдяной сланец	р. Ятрань, с. Бабанка	<0,001	0,01	» »
То же	хут. Сороки, Приазовье	0,004	0,015	» »
» »	То же	0,022	0,008	» »
» »	» »	0,005	0,014	И. П. Цыбкин
» »	» »	0,006	0,008	То же
Кристаллический известняк с диопсидом	р. Юж. Буг, с. Гнивань	0,001	Не обн.	» »
Кристаллический известняк с гранатом	р. Юж. Буг, Витавский карьер	0,001	» »	» »
Кристаллический известняк	г. Юж. Буг, с. Тывров	0,001	» »	» »
То же	с. Карла Маркса, Приазовье	≤0,001	» »	» »

П р и м е ч а н и е. Метод определения спектральный.

Днестра, где они ассоциируют с чарнокитами и бердичевскими гранитами. Немногочисленные аналитические данные, приведенные в табл. 34, показывают, что содержание Li, Rb и Cs в этих гнейсах выше, чем в связанных с ними гранитах, а именно (в %): лития 0,015, рубидия 0,05 и цезия 0,0005. Средние значения соответственно составляют 0,005, 0,014 и 0,0001%. Отмечается уменьшение содержания лития и рубидия в гнейсах, связанных с чарнокитами.

Б и о т и т о в ы е г н е й с ы изучены в бассейнах Юж. Буга, Соби, Гнилопяти, Роставицы, Тетерева, Роси, Ингульца и в Приазовье (табл. 35). Они характеризуются самым высоким, по сравнению с другими типами гнейсов, содержанием лития и рубидия, так как в них очень много биотита, концентрирующего литий в количе-

стве до 0,054% и рубидий — до 0,065%. В калиевых полевых шпатах, которые не характерны для этих гнейсов, содержание лития и рубидия значительно ниже (до 0,003 и 0,016% соответственно).

Содержание лития в биотитовых гнейсах изменяется от 0,001 до 0,023%. Оно повышается в ксенолитах, причем ксенолиты из гранитов по р. Юж. Бугу содержат больше лития (до 0,012%), чем ксенолиты из мигматитов того же района (до 0,004%). Наиболее обогащены литием биотит-плагиоклазовые гнейсы верховья Тетерева (до 0,023%). В них же отмечается и максимальное содержание рубидия (до 0,05%). До 0,04% рубидия установлено также в инъекционных биотитовых гнейсах с. Старого Крыма в Приазовье, что вызвано повышенной ролью в них калиевого полевого шпата, выполняющего прожилки и составляющего до 25% породы. Содержание цезия в биотитовых гнейсах по результатам четырех определений изменяется от 0,0002 до 0,0005% и в среднем составляет 0,0003%. В силлиманит-биотитовых гнейсах содержание лития и рубидия несколько повышается и в среднем составляет 0,006% лития и 0,02% рубидия. Цезий не определялся.

Кристаллические сланцы изучены в центральной части щита и в Приазовье, где они представлены слюдяными, аспидными и биотит-актинолитовыми разностями. Они характеризуются очень низким содержанием лития (~ 0,0015%) и относительно высоким — рубидия. Наиболее высокой концентрацией рубидия (до 0,03%) отличаются слюдяные сланцы в районе с. Анновки в северной части Криворожья (Ивантишин, Заец, Куц, 1965). В мусковит-биотитовых сланцах Сорокинской тектонической зоны Приазовья содержание лития достигает 0,022% за счет увеличения в них количества биотита и мусковита (> 20%). Содержание рубидия в этих сланцах 0,011%. Цезий не определялся.

В кристаллических известняках редких щелочных элементов практически нет. Лишь в единичных пробах установлено до 0,001% лития; рубидий и цезий не обнаружены (табл. (36).

### *Амфиболиты*

Так же как и гнейсы амфиболиты широко распространены на Украинском щите. Однако значительных по размерам тел они не образуют. Обычно слагают небольшие пласто- и линзообразные тела, залегающие с гнейсами среди мигматитов. Часто встречаются в виде ксенолитов в чарнокитах, гранитах, мигматитах и других породах. Содержания редких щелочных металлов в амфиболитах из бассейнов Юж. Буга, Мурафы, Лозовой и Соби, где они ассоциируют с чарнокитами и собитами, а также из Приазовья, приведены в табл. 37.

Содержание лития в амфиболитах Побужья 0,0002—0,003% при среднем — 0,0016%, рубидия — 0,012% при среднем 0,006%. Содержание цезия не превышает 0,0004%. Отмечается некоторое повыше-

Таблица 37

Содержание редких щелочных металлов в амфиболитах, %

Место отбора проб	Li	Rb	Метод определения	Аналитик
р. Мурафа, с. Чернивцы	0,0014	Не обн.	Пф	И. А. Новик
р. Лозовая, с. Гонтовка *	0,0027	» »	»	То же
р. Юж. Буг, Требуховский карьер	0,001	» »	Сп	И. П. Цыбкин
р. Юж. Буг, с. Головчинцы	0,002	» »	»	То же
р. Юж. Буг, с. Остапчинцы	0,0012	0,003	»	» »
р. Юж. Буг, с. Коржев, Грабовцы	0,0002	0,005	Пф	И. А. Новик
То же	0,002	0,012	Сп	И. П. Цыбкин
р. Юж. Буг, с. Печора	0,0012	0,005	»	То же
р. Юж. Буг, с. Коржев	0,002	0,010	»	» »
То же	0,003	0,011	»	» »
р. Юж. Буг, с. Семенки	0,001	Не обн.	»	» »
То же	0,0013	0,009	»	» »
р. Юж. Буг, с. Стрыжевка	0,001	0,012	»	» »
р. Сось, с. Гордеевка	0,003	0,012	»	» »
р. Сось, Вернянский карьер	0,002	0,01	»	» »
р. Сось, с. Неменка	0,002	0,01	»	» »
р. Сось, с. Жаданы	0,001	Не обн.	»	» »
р. Сось, с. Белки	0,002	0,01	»	» »
р. Сось, с. Каменногородка	0,002	0,01	»	» »
г. Гайсин	0,001	0,01	»	» »
р. Удич, с. Охочее	0,003	0,011	»	» »
с. Андреевка, Приазовье	0,003	Не обн.	»	Н. Д. Дубицкая
То же	0,003	Не обн.	»	То же
хут. Дахно, Приазовье	0,003	Не обн.	»	И. П. Цыбкин
хут. Сороки, Приазовье	0,001	» »	»	То же
с. Осипенко, Приазовье	0,001	» »	»	» »
То же	0,003	<0,010	»	» »
с. Карла Маркса, Приазовье	0,002	Не обн.	»	» »
Каменные Могилы	0,005	0,010	»	» »
с. Листвянка, Приазовье	0,003	Не обн.	»	» »
То же	0,001	» »	»	» »
с. Малоянисоль, Приазовье	<0,001	» »	»	» »
То же	—	» »	»	» »
с. Мангуш, Приазовье	0,001	0,006	»	» »
То же	0,003	Не обн.	»	» »
пгт. Володарское, Приазовье	0,005	» »	»	» »
с. Красновка, Приазовье	<0,003	<0,003	»	Н. Д. Дубицкая

\* Обнаружен цезий (0,0004%).

ние содержания лития в амфиболитах бассейна Соби и Приазовья, представляющих собой образования более низкой ступени метаморфизма; содержание в них рубидия или такое же, или пониженное. Для всех амфиболитов щита средние содержания редких щелочных металлов характеризуются следующими значениями (в %): литий 0,002, рубидий 0,006, цезий 0,0001.

Приведенный фактический материал о распределении Li, Rb и Cs в метаморфических породах Украинского щита показывает,

что их содержание определяется в первую очередь минеральным составом пород. Наиболее обогащены литием, рубидием и цезием породы с повышенным содержанием биотита, который является главным их концентратом. Калиевые полевые шпаты, концентрирующие рубидий, менее характерны для метаморфических пород, в связи с чем существенного влияния на его распределение не оказывают. Количество калиевых полевых шпатов увеличивается лишь в инъекционных гнейсах и мигматитах, где и наблюдается повышение содержания рубидия до 0,04%.

Зависимость содержания лития и рубидия от концентрации в метаморфических породах биотита достаточно наглядно отражена в

Таблица 38

*Среднее содержание лития и рубидия в главных типах метаморфических пород Украинского щита, %*

Минеральный состав	Li		Rb	
	Мигматит	Гнейс	Мигматит	Гнейс
Гранат-биотитовый	0,0043	0,0050	0,014	0,014
Биотитовый	0,0040	0,0050	0,0135	0,013
Амфибол-биотитовый	0,0022	0,0033	0,010	0,006
Пироксеновый	0,0027	0,0023	0,012	0,006
Среднее	0,0035	0,0040	0,013	0,012

табл. 38. Для цезия такая зависимость проявляется менее ярко, поскольку его содержание обычно находится на пороге чувствительности аналитических методов.

Приведенные данные отражают также зависимость содержания редких щелочных металлов от степени метаморфизма пород. Они указывают на вынос Li, Rb и Cs при метаморфизме, в связи с чем минимальные концентрации присущи наиболее высокометаморфизованным породам. Распределение содержания Li, Rb и Cs в метаморфических породах по площади щита подчиняется определенной закономерности, выражающейся в понижении их концентрации в породах высоких ступеней метаморфизма по сравнению с породами низких ступеней метаморфизма.

Такую закономерность можно объяснить метаморфической зональностью, которая установлена И. С. Усенко и др. (1972, а, б, в).

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ  
РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ПОРОДАХ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Приведенные в предыдущих разделах данные о содержании лития, рубидия и цезия в породах Украинского щита позволяют вывести региональные кларки этих элементов, а также сделать некоторые общие выводы об особенностях их распределения.

Таблица 39

Среднее содержание лития, рубидия и цезия в породах Украинского щита, %

Породы	Площадь, км <sup>2</sup>	Li	Rb	Cs
<b>Магматические породы</b>				
Ультраосновные	200	0,0005	0,0002	0,00001
Основные	3000	0,0010	0,0020	0,0001
Средние				
Диориты и гранодиориты	400	0,0033	0,0080	He опр.
Собиты	1500	0,0018	0,0103	0,0002
Кислые				
Чарнокиты	14 500	0,0021	0,0082	0,0002
Граниты				
Бердичевские	13 600	0,0028	0,0107	0,0001
Новоукраинские	2600	0,0025	0,0065	He опр.
Салтычанские	70	0,0032	0,0130	0,0005
Верблюжско-боковянские	450	0,0020	0,0120	He опр.
Житомирские	1500	0,0038	0,0094	» »
Коростышевские	100	0,0070	0,0160	» »
Кировоградско-бобринецкие	4200	0,0058	0,0160	0,0005
Анатолийские	300	0,0050	0,0240	0,0003
Долинские	200	0,0020	0,0110	He опр.
Росинские	1200	0,0014	0,0155	0,0001
Уманские	2000	0,0020	0,0120	0,0003
Осницкие	900	0,0023	0,0180	0,0005
Токовские	200	0,0020	0,0280	0,0007
Граниты и граносиениты сиенитового комплекса Приазовья	2300	0,0024	0,0110	0,0002
Коростенские биотитовые	6500	0,0068	0,0360	
Коростенские рапакиви	600	0,0041	0,0175	0,0005
Корсунь-новомиргородские биотитовые	800	0,0050	0,0186	He опр.
Корсунь-новомиргородские рапакиви	3000	0,0069	0,0151	» »
Екатериновские	6	0,0150	0,0520	0,0004
Каменногильские	10	0,0300	0,0560	0,0006
Стародубовские	4	0,0060	0,0300	0,0004
<i>Среднее для кислых пород</i>	—	0,0035	0,0144	0,0003
<i>Щелочные</i>	60	0,0060	0,0250	0,0005
<i>Среднее для магматических пород</i>	60 200	0,0033	0,0135	0,00025
<b>Метаморфические породы</b>				
Мигматиты	60 000	0,0035	0,0130	0,00020
Гнейсы и сланцы	10 000	0,0040	0,0120	0,00020
Амфиболиты	1000	0,0020	0,0060	He опр.
Кристаллические известняки	1000	0,0010	0,0010	» »
Кварциты железистые и безрудные	1500	0,0010	0,0005	» »
Метаморфические осадочно-вулканогенные породы основного состава центральной части щита	5000	0,0010	0,0010	» »
<i>Среднее для метаморфических пород</i>	78 500	0,0033	0,0116	0,0002
<i>Среднее содержание в породах щита (региональный кларк)</i>	—	0,0033	0,0125	0,0002

Подсчет среднего содержания лития, рубидия и цезия проведен с учетом площадей, которые занимают различные группы пород. При этом использованы «Геолого-петрографическая карта кристаллического основания Украинского щита», составленная коллективом авторов под редакцией А. Н. Козловской (1966), геолого-съёмочные материалы по отдельным районам УЩ и подсчет площадей распространения интрузивных пород, выполненный М. Н. Ивантишиным (1961). По данным М. Н. Ивантишина, площадь щита составляет 137 000 км<sup>2</sup>. Из них 59 000 км<sup>2</sup> занимают магматические породы (43% площади) и 78 000 км<sup>2</sup> — метаморфические. По карте под редакцией А. Н. Козловской (1966) площадь щита составляет 140 000 км<sup>2</sup>, причем на магматические породы приходится около 60 000 км<sup>2</sup>, а на метаморфические 80 000 км<sup>2</sup>. Соотношение площадей распространения мигматитов и гнейсов условно принято как 6 : 1. Возможная неточность этого соотношения не может существенно влиять на окончательный результат, поскольку их среднее содержание в однотипных по составу гнейсах и мигматитах примерно одинаковое.

Формула подсчета среднего содержания элемента имеет вид:

$$k = \frac{a_1s_1 + a_2s_2 + a_3s_3 + \dots + a_ns_n}{s_1 + s_2 + s_3 + \dots + s_n},$$

где  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$  — среднее содержание каждого из элементов в выделенных типах пород,  $s_1, s_2, s_3, \dots, s_n$  — площади, которые занимают эти породы. Образования с повышенным содержанием редких щелочных элементов, обусловленным наложенными процессами, при подсчете средних значений во внимание не принимались. К таким относятся пегматиты, содержащие литиевые минералы, и метасоматиты.

Результаты подсчетов приводятся в табл. 39.

### Литий

Средние содержания лития возрастают от ультраосновных (0,0005%) и основных пород (0,0010%) к средним (0,0023%), кислым (0,0035%) и щелочным (0,0060%) и в среднем

Таблица 40

Среднее содержание лития в породах земной коры, %

Литературный источник	Породы					Земная кора
	Ультраосновные	Основные	Средние	Кислые	Щелочные	
А. П. Виноградов, 1962	0,00005	0,0015	0,002	0,0040	—	0,0032
К. S. Heier and I. A. S. Adams, 1964	—	0,001	—	0,003	0,002	0,0025
М. Kraft u.a., 1969	0,00005	0,0015	0,002	0,004	0,0028	0,0032

для магматических образований составляют 0,0033%. Сопоставление полученных результатов с данными других авторов отражает табл. 40. Из таблицы видно, что среднее содержание лития в ультраосновных, основных, средних и кислых породах щита отвечает среднему для аналогичных пород земной коры. Щелочные породы щита характеризуются повышенной литиеносностью и содержат в два раза больше лития, чем аналогичные породы других регионов.

Среднее содержание лития в метаморфических породах щита (0,0033%) идентично содержанию его в магматических образованиях, причем мигматиты в среднем содержат столько же лития, сколько и граниты.

В целом содержание лития в породах Украинского щита согласуется с его распространенностью в земной коре.

### Рубидий

Среднее содержание рубидия в породах Украинского щита составляет 0,0125%. Минимальной рубидиеносностью характеризуются ультраосновные породы, среднее содержание рубидия

Таблица 41

Среднее содержание рубидия в породах земной коры, %

Литературный источник	Породы					Земная кора
	Ультраосновные	Основные	Средние	Кислые	Щелочные	
А. П. Виноградов, 1962	0,0002	0,0045	0,0100	0,0200	—	0,015
К. S. Heier and I. A. S. Adams, 1964	—	0,0028	0,0077	0,0170	0,0197	—
Е. L. Horstman, 1957	—	0,0030	0,0110	0,0170	—	—
М. Kraft и. а., 1969	0,0002	0,0045	0,01	0,02	0,011	0,015

для которых может быть принято равным 0,0002% (табл. 39). В основных породах щита содержание рубидия возрастает по сравнению с ультраосновными в десять раз, хотя остается пониженным более чем вдвое по сравнению со средним содержанием этого элемента в основных породах земной коры (табл. 41). Содержание рубидия в средних породах щита согласуется с его содержанием в средних породах земной коры. Однако следует отметить, что при подсчетах, кроме диоритов, в эту группу были отнесены также и гранодиориты. Таким образом, среднее содержание рубидия в средних породах щита представляется несколько завышенным.

Среднее содержание рубидия в гранитах Украинского щита снижено по сравнению с таковым в кислых породах земной коры и гранитах СССР, что связано с пониженным содержанием калия в та-



А. А. Беус (1961) показал, что цезий и, в меньшей степени, рубидий, имеющие самые низкие из всех щелочных катионов значения энергетических показателей, имеют тенденцию накапливаться к концу магматического процесса и тем самым концентрироваться в апикальных частях гранитоидных тел. В связи с этим среднее содержание цезия в герцинских гранитах СССР, подвергавшихся эрозии на протяжении 300 млн. лет, составляет 9,5 г/т, в то время как в догерцинских, разрушенных до более глубоких уровней, оно не превышает 2,5 г/т. В породах Украинского щита прослеживается та же зависимость; для гранитов возрастом свыше 2 млрд. лет рубидий

Таблица 42

Среднее содержание цезия в породах земной коры, %

Литературный источник	Породы					Земная кора
	Ультраосновные	Основные	Средние	Кислые	Щелочные	
А. П. Виноградов, 1962	0,00001	0,0001	—	0,0005	—	0,00037
К. S. Heier and I. A. S. Adams, 1964	—	—	0,0003	0,00068	—	—
М. Kraft и. а., 1969	0,00001	0,0001	0,0002	0,0005	0,00006	0,00037

и цезий не характерны, а наиболее молодые — анатолийские, осницкие и, особенно, коростенские граниты — обогащены редкими щелочными металлами.

Увеличение содержания редких щелочных металлов в гранитах от более древних к более молодым было впервые отмечено М. Н. Ивантишиным (1960). Однако эта закономерность оказалась более общей, характерной не только для гранитов, но для всех образований щита. Особенно наглядно она прослеживается при рассмотрении распределения Li, Rb и Cs в формациях гранитоидов (табл. 43). При метаморфизме, вероятно, выносились эти элементы. Об этом свидетельствует то, что метаморфические породы гранулитовой фации, слагающие архей-нижнепротерозойскую формацию, обеднены Li Rb и Cs, по сравнению с породами амфиболитовой фации, преобладающими в нижнепротерозойской формации.

Кроме того, литий и рубидий накапливаются в породах глиноземистого состава (как в метаморфических, так и в гранитоидах).

Возвращаясь к гранитам Украинского щита, можно сделать вывод о том, что по содержанию редких щелочных металлов они делятся на три группы:

1. Граниты, отвечающие уровню содержания Li, Rb и Cs в гранитах земной коры. К таким могут быть отнесены житомирские, коростышевские, анатолийские, кировоградские и коростенские граниты, для которых характерно относительно невысокое содержа-

ние CaO ( $< 2\%$ ) и высокое суммарное содержание породообразующих щелочей при преобладании калия над натрием.

2. Граниты с повышенным содержанием Li, Rb и Cs, обусловленным наложением постмагматических метасоматических процессов (пержанские, каменноугольские, екатериновские и стародубовские).

3. Граниты с пониженным содержанием этих элементов, подчеркивающим их метаморфогенное происхождение. Среди гранитов этой группы есть разновидности со значительным содержанием кальция (CaO  $> 2\%$ ) — чарнокиты, верблужско-боковянские, росин-

Таблица 43

Содержание редких щелочных металлов в гранитоидах различных формаций Украинского щита, %

Формация	Li	Rb	Cs
Геосинклинальная архей-нижнепротерозойская	0,0027	0,0099	0,00015
Геосинклинальная нижнепротерозойская	0,0036	0,0118	0,00038
Платформенная среднепротерозойская	0,0065	0,0276	0,00050

ские граниты и глиноземистые породы (чудново-бердичевские, новоукраинские, уманские). Условия образования этих гранитов близки к таковым гранулитовой или высокотемпературной амфиболитовой фации метаморфизма.

## ПЕГМАТИТЫ

Пегматитовые образования широко распространены на территории Украинского щита и связаны с различными комплексами гранитов. В зависимости от формационной принадлежности последних пегматитовый процесс протекает по-разному. Этот процесс, связанный с гранитами складчатых областей, представленных в пределах щита геосинклинальными формациями, может проходить двумя путями (Юрк, 1956):

1. Пегматитообразование идет благодаря кристаллизации обогащенных летучими компонентами подвижных продуктов, связанных с ранним этапом гранитообразования. Главная масса таких пегматитов залегает среди пород кровли, а при благоприятных условиях могут образоваться большие тела с богатым минеральным составом.

2. С теми же гранитными массивами могут быть связаны пегматиты, формирование которых обусловлено более поздними этапами гранитообразования. Образуются эти пегматиты на большей глубине, чем первые, в условиях медленной кристаллизации; при

благоприятной тектонической обстановке возможно возобновление активности и проявление наложенных процессов. Эти пегматитовые образования выполняют ослабленные тектонические зоны, трещины и т. д. в гранитах, с которыми связаны пегматиты.

Обе группы пегматитов могут быть разобщены во времени и пространстве и пересекать одна другую. Пегматитам, связанным с геосинклинальными гранитоидами, принадлежит ведущая роль среди пегматитов щита.

Кроме того, на Украинском щите имеются пегматиты, связанные с гранитными интрузиями жестких участков платформ. Они расположены преимущественно в материнских гранитах в виде неправильных жил, штокообразных и другой формы тел. С платформенными формациями гранитоидов связаны главным образом эндопегматитовые проявления пегматитов. Последние несут полезную редкометалльную нагрузку и характеризуются значительным расширением набора аксессуарных минералов. Распространение пегматитов на территории щита подчиняется определенным закономерностям, которые отражены в металлогенической зональности («Металлогения Украины и Молдавии», 1974).

Исходя из данных о структуре и минеральном составе пегматитов Украинского щита, а также основываясь на классификации Ю. Ю. Юрка (1956) и К. А. Власова (1961), можно выделить три типа пегматитов.

I. Недифференцированные пегматиты с обычной минерализацией:

- 1) биотитовые и мусковит-биотитовые;
- 2) микроклин-нефелиновые.

II. Дифференцированные пегматиты с аксессуарной редкометалльной минерализацией:

- 1) шерл-мусковитовые;
- 2) альбит-сподуменовые;
- 3) альбит-мусковитовые с колумбитом и танталитом;
- 4) циннвальдит-топазовые.

III. Пегматиты линии скрещения.

Последний тип выделяется условно, поскольку классические его проявления в пределах щита пока не установлены, а известные случаи внедрения пегматитовых жил в породы основного и ультраосновного состава характеризуются специфическими минеральными превращениями в зоне экзоконтакта, в частности, появлением холмквистита.

#### *Биотитовые и мусковит-биотитовые пегматиты*

Пегматиты этого типа наиболее распространены на территории Украинского щита. Обычно они образуют жильные тела мощностью от 0,1 до 3 м и лишь изредка больше. Для них характерна зональность, которая слабо проявляется только в наиболее крупных жилах. Минеральный состав: кварц, микроклин, плагиоклаз, слюды (преобладает биотит). Состав и содержание аксессуар-

ных минералов обычно связаны с акцессорной минерализацией материнских пород. Биотитовые и, реже, мусковит-биотитовые пегматиты являются производными как самых древних комплексов, так и наиболее молодых. При этом вмещающими могут быть граниты, а также метаморфические породы, чаще всего мигматиты.

Распределение редких щелочных металлов в биотитовых и мусковит-биотитовых пегматитах отражено в табл. 44. Из нее видно, что содержание в этих пегматитах редких щелочных металлов изменяется незначительно и находится в прямой зависимости от их содержания в материнских породах. Особенно отчетливо такая зависимость прослеживается при анализе средних содержаний (табл. 45).

Основные концентраторы Li, Rb и Cs в биотитовых пегматитах — биотит и полевой шпат, причем в альбит-олигоклазе содержание рубидия обычно ниже, чем в ортоклазе и микроклине. В кварце ни один из исследуемых элементов не обнаружен. В табл. 46 приведены содержания редких щелочей в слюдах, в табл. 47 — в полевых шпатах.

В верхнем течении Юж. Буга и на Приднестровье биотитовые пегматиты генетически связаны с гранитами бугско-подольского комплекса и залегают в чарнокитах, собитах и мигматитах сходного минерального состава. Содержание лития в них 0,001—0,006%, рубидия — 0,010—0,043%. Цезий не обнаружен. В биотитовых пегматитах, связанных с бердичевскими гранитами, лития и рубидия несколько больше, что обусловлено увеличением количества биотита и появлением мусковита. Цезий в них не определялся. Минералы-концентраторы — биотит, мусковит и ортоклаз, из которых наиболее обогащен литием и рубидием биотит; цезий в этих минералах не обнаружен.

В северо-западной и центральной частях щита наиболее распространены биотит-мусковитовые пегматиты, связанные с гранитами кировоградско-житомирского комплекса (Барановское, Житомирское, Новоград-Вольнское, Коростышевское, Тетиевское и Кировоградское поля пегматитов). Содержание в них лития непостоянно и зависит от количества слюды; на содержание рубидия существенное влияние оказывает содержание калишпата. Цезий в них не обнаружен.

Содержание Li, Rb и Cs в биотитовых и мусковит-биотитовых пегматитах, связанных с уманскими и росинскими гранитами, уменьшается до уровня их концентрации в чарнокитах, что обусловлено уменьшением количества слюды.

Содержание лития и рубидия в биотитовых и мусковит-биотитовых пегматитах Приазовья невысокое, обычно ниже среднего содержания этих элементов в гранитах. Лишь в отдельных телах содержание лития поднимается до 0,005% за счет увеличения количества в них мусковита. Главный минерал-концентратор — биотит. Наиболее обогащен литием биотит из пегматитов, связанных с метасоматически измененными гранитами. Он характеризуется и высоким содержанием рубидия (до 0,3%). Кроме биотита, литий содержится

## Содержание редких щелочных металлов в биотитовых пегматитах, %

Металлогениче- ская область	Вмещающая по- рода	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод опреде- ления	Аналитик
Волынская	Мигматит	с. Тулин	0,004	0,008	Сп	И. П. Цыб- кин
	»	То же	0,009	0,007	»	То же
	»	» »	0,004	0,006	»	» »
	Гранит	р. Слуть, с. Бела- шовка	Не обн.	0,0055	Пф	А. Ф. Пет- реть
	Мигматит	р. Уборть, с. Зуб- ковичи	0,0433	0,051	»	То же
Подольская	Чарнокит	р. Мурафа, с. Чер- нивцы	0,0022	0,0152	»	И. А. Новик
	»	р. Мурафа, Реке- ченский карьер	0,0002	0,0192	»	То же
	»	г. Гнивань	0,0010	0,0430	Сп	И. П. Цыб- кин
	»	г. Гнивань, Витав- ский карьер	0,0020	0,0410	»	То же
	»	р. Юж. Буг, Ни- кифоровский па- ром	0,0019	0,0120	»	» »
	Мигматит	р. Ров, карьер «Чер- воний гірник»	0,0050	0,0150	»	» »
	»	То же	0,0019	0,0261	Пф	И. А. Новик
	Мигматит соби- тового соста- ва	р. Собь, с. Уланов- ка	0,0010	0,0110	Сп	И. П. Цыб- кин
	Гранодиорит	р. Собь, с. Париев- ка	0,0010	0,0100	Сп	То же
	Гранит катакла- зированный	р. Юж. Буг, с. Сам- чинцы	0,0020	0,0150	»	» »
	Мелкозернистый меланократо- вый гранит	То же	0,0060	0,0100	»	» »
	Собит	р. Юж. Буг	0,0014	0,0120	»	» »
	Амфиболовый мигматит	р. Юж. Буг, с. Се- менка	0,0020	0,0230	»	» »
	Гранат-биотито- вый мигматит	р. Хомора, с. Кип- чинцы	0,0020	0,0100	»	» »
	Мигматит	р. Хомора, с. Но- воселища	0,0040	0,0110	»	» »
	»	р. Юж. Буг, с. Крутнево	0,0070	0,0300	»	» »
	Биотитовый миг- матит	р. Юж. Буг, Санд- рацкая ГЭС	0,004	0,0100	»	» »
Биотитовый гра- нит	р. Юж. Буг, с. Стрыжевка	0,0030	0,0370	»	» »	

Металлогеническая область	Вмещающая порода	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод определения	Анализ
Подольская	Биотитовый мигматит	р. Юж. Буг, с. Потушь	0,0034	0,0100	Сп	И. П. Цыбкин
	Бердичевский гранит	с. Райки	0,0020	0,009	»	То же
	Гранодиорит	с. Рудня-Новенькая	0,0020	0,003	»	» »
Белоцерковско-Одесская	Гранит	с. Городецкое	0,001	0,014	Сп	» »
	Порфиоровидный гранит	р. Рось, с. Городище	Не обн.	0,03	»	» »
	Гнейс	р. Рось, с. Глыбочка	0,001	0,03	»	» »
	»	р. Рось, с. Городище	0,002	0,006	»	» »
	»	р. Рось, с. Глыбочка	Не обн.	0,034	»	» »
	Гранит	р. Рось, с. Глыбочка	0,001	0,016	»	» »
	Гнейс	То же	0,001	0,03	»	» »
	Гранит	» »	0,004	0,047	»	» »
	»	» »	0,001	0,002	»	» »
	»	» »	0,005	0,015	»	» »
	Порфиоровидный гранит	» »	Не обн.	0,02	»	» »
	Гнейс	р. Рось, с. Пилипцы	0,001	0,01	»	Н. Д. Дубицкая
	Гранодиорит	с. Синява	0,001	0,01	»	И. П. Цыбкин
	Порфиоровидный гранит	г. Богуслав	0,001	0,01	»	То же
	То же	То же	0,0023	0,016	»	» »
	Уманский гранит	с. Сушковка	0,001	0,005	»	» »
	То же	г. Умань	0,0017	0,024	»	» »
	» »	с. Степковка	0,0012	0,014	»	» »
	Аплитовый гранит	с. Заячковка	0,0012	0,01	»	» »
	Антоновский гранит	с. Буки	0,001	0,019	»	» »
	То же	То же	0,001	0,024	»	» »
	Аплитовый гранит	с. Юрполь	0,0015	0,035	»	» »
Гранит	с. Шаулиха	0,001	0,046	»	» »	
Мигматит	с. Тарасовка	0,001	Не обн.	»	» »	
»	То же	0,001	То же	»	» »	
Гранит	с. Глыбочек	0,0012	0,0033	»	» »	
»	с. Конела	0,001	0,005	»	» »	
»	с. Соколовка	0,001	0,007	»	» »	
»	с. Городецкое	0,001	0,014	»	» »	

Металлогеническая область	Вмещающая порода	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод определения	Аналитик
Белоцерковско-Одесская	Гранит	с. Старые Бабыны	0,002	0,014	Сп	И. П. Цыб-кин
	Порфиroidный гранит	с. Полигарня	Не обн.	0,016	»	То же
	То же	То же	То же	0,01	»	Н. Д. Дубицкая
	» »	с. Кочержинцы	0,001	0,015	»	И. П. Цыб-кин
	Мигматит Гранит »	с. Яровое с. Искренное То же	0,002 0,009 0,003	0,012 0,015 0,042	» » »	То же » » » »
Кировоградская	Мигматит	р. Саксагань, с. Чу-маки	0,003	0,004	Сп	Н. Д. Дубицкая
	»	То же	0,0015	0,011	»	То же
	»	с. Демурино	Не обн.	0,017	»	» »
	Гранит	с. Братолюбовка	То же	0,009	»	» »
	»	с. Петрополь	0,001	0,003	»	» »
	»	с. Чечелевка	0,003	0,01	»	» »
	»	с. Новоданиловка	0,001	0,01	»	И. П. Цыб-кин
	»	с. Пустополье	0,001	0,013	»	То же
	»	То же	0,004	0,013	»	» »
	»	с. Пантазиевка	0,004	0,01	»	» »
Мигматит	с. Субботцы	0,005	0,01	»	» »	
»	То же	0,001	0,015	»	» »	
»	» »	0,001	Не обн.	»	» »	
»	» »	0,004	0,012	»	» »	
Приазовская	»	с. Конские Раздоры	0,001	0,019	»	Н. Д. Дубицкая
	»	с. Белоцерковка	0,003	0,014	»	И. П. Цыб-кин
	Амфиболит	хут. Сороки	0,005	0,004	»	Н. Д. Дубицкая
	»	То же	0,003	0,013	»	То же
	Мигматит	хут. Сачки	Не обн.	0,010	»	» »
	»	с. Листвянка	0,003	0,010	»	И. П. Цыб-кин
	»	с. Кременевка	0,003	0,006	»	Н. Д. Дубицкая
»	То же	0,003	0,007	»	То же	
»	с. Старый Крым	0,003	0,010	»	» »	

Металлогениче- ская область	Вмещающая по- рода	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод опреде- ления	Аналитик
Приазовская	Гнейс	с. Александровка	Не обн.	0,030	Сп	Н. Д. Ду- бицкая
	Гранодиорит	с. Николаевка	0,001	0,013	»	То же
	»	с. Богдановка	0,001	0,025	»	» »
	Роговообманко- биотитовый гранит	с. Староигнатьевка	0,001	0,012	»	» »
	То же	То же	0,003	0,007	»	» »
	Мигматит	с. Малоянисоль	0,003	0,003	»	» »

Таблица 45

Среднее содержание лития и рубидия в биотитовых пегматитах, %

Вмещающие породы	Li			Rb		
	От	До	Среднее	От	До	Среднее
Чарнокиты	0,0002	0,005	0,002	0,012	0,043	0,02
Событы	0,0010	0,006	0,0022	0,010	0,023	0,014
Бердичевские гра- ниты	0,0020	0,007	0,0036	0,009	0,037	0,017
Верблюжско-боко- вянские граниты	0,001	0,003	0,0013	0,003	0,01	0,007
Житомирские гра- ниты	0,0015	0,009	0,0046	0,003	0,008	0,006
Кировоградские граниты	0,001	0,005	0,0027	Не обн.	0,013	0,009
Росинские граниты	Не обн.	0,0023	0,0014	0,002	0,047	0,02
Уманские граниты	0,001	0,0017	0,0010	Не обн.	0,046	0,014

Таблица 46

Содержание редких щелочных металлов в слюдах из биотитовых и мусковит-биотитовых пегматитов, %

Минерал	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод опреде- ления	Аналитик
Биотит	г. Чуднов	0,10	0,10	Сп	И. П. Цыбкин
	То же	0,01	0,01	»	То же
	с. Райки	0,05	0,05	»	» »
	То же	0,025	0,041	»	» »
	с. Губков*	0,0344	0,1077	Пф	А. Ф. Петрусь
	с. Полонное	0,06	0,062	Сп	И. П. Цыбкин
	с. Тулин	0,07	0,035	»	То же
	То же	0,07	0,05	»	» »

Минерал	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод определения	Аналитик
Биотит	с. Тулин	0,05	0,078	Сп	И. П. Цыбкин
	с. Чумаки	0,085	0,09	»	Н. Д. Дубницкая
	с. Братолюбовка	0,05	0,08	»	То же
	с. Петрополь	0,015	0,04	»	» »
	То же	0,009	0,03	»	» »
	с. Чечелевка	0,022	0,05	»	» »
	с. Реево	0,028	0,05	»	» »
	с. Пустополье	0,10	0,10	»	» »
	с. Пантазиевка	0,10	0,10	»	» »
	с. Светлополье	0,06	0,078	»	» »
	с. Городище	0,03	0,14	»	И. П. Цыбкин
	с. Глыбочка	0,056	0,09	»	То же
	То же	0,041	0,071	»	» »
	» »	0,13	0,017	»	» »
	» »	0,10	0,15	»	» »
	с. Шкаровка	0,03	0,013	»	» »
	с. Синява	0,015	0,027	»	» »
	г. Богуслав	0,012	0,1	»	» »
	То же	0,01	0,076	»	» »
	» »	0,017	0,035	»	» »
	с. Глыбочка	0,085	0,07	»	» »
	То же	0,100	0,10	»	» »
	» »	0,05	0,08	»	» »
	с. Буки	0,065	0,11	»	» »
	с. Юрполь	0,076	0,010	»	» »
	с. Тарасовка	0,019	0,031	»	» »
	То же	0,021	0,043	»	» »
	с. Степковка	0,083	0,16	»	» »
	с. Шаулиха	0,037	0,1	»	» »
	с. Конела	0,012	0,037	»	» »
	г. Умань	0,009	0,03	»	» »
	То же	0,05	0,1	»	» »
	с. Заячковка	0,033	0,025	»	» »
	То же	0,017	0,033	»	» »
	с. Соколовка **	0,013	0,04	»	» »
	То же	0,012	0,068	Пф	А. И. Козаченко
	» »	0,042	0,065	»	То же
	с. Кочержинцы ***	0,06	0,107	»	» »
	То же	0,019	0,098	»	» »
	с. Старые Бабаны	0,042	0,07	Сп	И. П. Цыбкин
с. Полигария	0,012	0,076	»	То же	
с. Конские Раздоры	0,060	0,058	»	Н. Д. Дубницкая	
с. Царе-Константиновка	0,060	0,019	»	То же	
То же	0,110	0,110	»	» »	
с. Малоянисоль	0,120	0,100	»	» »	
То же	0,150	0,080	»	» »	
» »	0,150	0,230	»	» »	
с. Листвянка	0,175	0,220	»	» »	
с. Малоянисоль	0,024	0,040	»	» »	
То же	0,022	0,110	»	» »	
р. Темрюк	0,008	0,030	»	» »	

\* Цезий — 0,0054%.

\*\* Цезий — 0,0045%.

\*\*\* Цезий — 0,0015%.

Минерал	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод определения	Аналитик
Биотит	р. Темрюк	0,008	0,070	Сп	Н. Д. Дубицкая
	То же	0,028	0,093	»	То же
	р. Каратюк	0,030	0,040	»	» »
	Каменные Могилы	0,115	0,150	»	» »
	То же	0,040	0,070	»	» »
	» »	0,030	0,070	»	» »
	с. Лидино	0,030	0,030	»	» »
	с. Староигнатьевка	0,013	0,020	»	» »
	То же	0,010	0,040	»	» »
	с. Старый Крым	0,019	0,110	»	» »
	хут. Петровский	0,024	0,037	»	» »
с. Мангуш	0,075	0,300	»	» »	
с. Республика	0,130	0,053	»	» »	
Мусковит	г. Новоград-Волынский	0,012	0,100	»	И. П. Цыбкин
	с. Полонное	0,006	0,025	»	То же
	с. Юрполь	0,017	0,056	»	» »
	с. Шаулиха	0,008	0,056	»	» »

Таблица 47

Содержание редких щелочных металлов в полевых шпатах из биотитовых и мусковит-биотитовых пегматитов, %

Минерал	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод определения	Аналитик
Калиевый полевой шпат	с. Самгородок	0,001	0,04	Сп	И. П. Цыбкин
То же	с. Пантазиевка	Не обн.	0,023	»	То же
» »	с. Светлополье	То же	0,03	»	» »
» »	с. Субботцы	» »	0,066	»	» »
» »	с. Устиновка	» »	0,025	»	» »
» »	с. Пустополье	0,001	0,016	»	» »
» »	То же	Не обн.	0,025	»	» »
Ортоклаз, плагиоклаз	с. Райки	0,001	0,006	»	» »
То же	с. Тулин	0,001	Не обн.	»	» »
Ортоклаз	То же	Не обн.	0,012	»	» »
»	» »	0,001	0,01	»	» »
»	» »	0,001	0,01	»	» »
Микроклин	г. Новоград-Волынский	0,001	0,10	»	» »
»	То же	0,001	0,05	»	» »

Минерал	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод от- ределе- ния	Аналитик
Калиевый поле- вой шпат	с. Полонное	0,001	0,04	Сп	И. П. Цыбкин
То же	с. Чумаки	Не обн.	0,03	»	Н. Д. Дубицкая
Плагиоклаз, микроклин	То же	0,0015	0,001	»	То же
Калиевый поле- вой шпат	с. Демурино	Не обн.	0,03	»	» »
То же	То же	То же	0,03	»	» »
» »	с. Братолюбовка	» »	0,03	»	» »
» »	То же	» »	0,025	»	» »
» »	» »	» »	0,011	»	» »
» »	с. Петрополь	» »	0,002	»	» »
» »	То же	» »	0,003	»	» »
» »	с. Чечелевка	0,001	0,02	»	» »
Плагиоклаз	с. Реево	0,002	0,006	»	» »
Микроклин	с. Белашовка	Не обн.	0,0189	Пф	А. Ф. Петрусь
»	с. Моренино	То же	0,0352	»	То же
Калиевый поле- вой шпат	г. Богуслав	» »	0,027	Сп	И. П. Цыбкин
То же	То же	» »	0,012	»	То же
Плагиоклаз, ка- лиевый поле- вой шпат	с. Глыбочка	0,002	0,01	»	» »
Калиевый поле- вой шпат	с. Старые Бабаны	Не обн.	0,017	»	» »
То же	с. Полигарня	То же	0,018	»	» »
» »	с. Кочержинцы	» »	0,03	»	» »
» »	с. Городецкое	» »	0,02	»	» »
» »	г. Умань	» »	0,024	»	» »
» »	То же	» »	0,020	»	» »
» »	» »	» »	0,021	»	» »
» »	с. Степковка	» »	0,023	»	» »
» »	с. Заячовка	0,001	0,023	»	» »
Плагиоклаз, ка- лиевый поле- вой шпат	с. Юрполь	Не обн.	0,012	»	» »
Плагиоклаз	с. Шаулиха	То же	0,002	»	» »
Калиевый поле- вой шпат	с. Конела	» »	0,011	»	» »
То же	с. Соколовка	0,001	0,04	»	» »
» »	с. Конские Раздоры	0,002	0,038	»	Н. Д. Дубицкая
» »	с. Царе-Константи- новка	Не обн.	0,026	»	То же
» »	с. Малоянисоль	0,003	0,031	»	» »
» »	То же	Не обн.	0,025	»	» »
» »	» »	То же	0,032	»	» »
» »	р. Каратюк	0,003	0,020	»	» »

Минерал	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод определения	Аналитик
Калиевый полевой шпат	с. Темрюк	Не обн.	0,018	Сп	Н. Д. Дубицкая
То же	Каменные Могилы	То же	0,020	»	То же
» »	с. Красновка	» »	0,050	»	» »
» »	с. Лидино	0,003	0,010	»	» »
» »	То же	0,003	0,020	»	» »
» »	с. Тавла	0,003	0,020	»	» »
» »	с. Николаев	Не обн.	0,040	»	» »
» »	с. Богдановка	То же	0,040	»	» »
» »	с. Кременевка	0,003	0,020	»	» »
» »	с. Старый Крым	0,003	0,020	»	» »
» »	хут. Петровский	Не обн.	0,016	»	» »
» »	с. Александровка	То же	0,017	»	» »
» »	с. Камышеватка	0,003	0,016	»	» »
» »	с. Мангуш	Не обн.	0,048	»	» »
» »	пгт. Володарское	То же	0,028	»	» »
» »	с. Республика	» »	0,033	»	» »
» »	с. Новоянисоль	» »	0,030	»	» »
» »	с. Староигнатъевка	0,003	0,030	»	» »
» »	То же	Не обн.	0,044	»	» »
» »	» »	То же	0,100	»	» »
» »	» »	» »	0,350	»	» »
» »	» »	» »	0,200	»	» »
» »	» »	0,007	0,003	»	» »
» »	с. Малоянисоль	Не обн.	0,002	»	» »

в мусковите (до 0,006%), турмалине (до 0,025%) и в зеленых слюдках. В калиевых полевых шпатах содержание лития обычно не превышает 0,003%, максимальное количество рубидия установлено в амазоните (0,35%).

Таким образом, недифференцированные пегматиты отражают минеральный состав материнских пород и уровень содержания в них редких щелочных металлов; концентрация последних находится в прямой зависимости от количества слюд. Увеличение содержания редких щелочей в биотитовых и мусковит-биотитовых пегматитах наблюдается лишь в тех случаях, когда они генетически или пространственно связаны с метасоматически измененными породами.

#### *Микроклин - нефелиновые пегматиты*

Эти пегматиты распространены в Приазовье в пределах Октябрьского массива, где образуют небольшие по мощности жильные тела, залегающие среди щелочных пород. Состоят из

микроклина и нефелина при подчиненной роли слюд, альбита, содалита, канкринита, эгирина и других, реже встречающихся минералов. Слюды, представленные лепидомеланом и биотитом, иногда в пегматите образуют скопления, занимающие свыше 30% объема пегматитового тела.

Содержание лития в минералах микроклин-нефелиновых пегматитов, кроме слюд, не превышает 0,003% (табл. 48). В слюдах типа

Таблица 48

Содержание лития и рубидия в микроклин-нефелиновых пегматитах Октябрьского массива, %

Номер образца	Li	Rb
1	0,020	0,044
2	0,003	0,019
3	0,003	0,020
4	0,003	0,015
5	0,003	0,020
6	0,003	0,015
7	0,030	0,015
8	0,003	0,017

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик Н. Д. Дубицкая.

лепидомелан — биотит содержание лития достигает 0,03%. В целом среднее содержание лития в микроклин-нефелиновых пегматитах значительно ниже, чем во вмещающих щелочных породах Октябрьского массива. Исключение составляют некоторые пробы, высокое содержание этого элемента в которых обусловлено обогащением их слюдой и гастингситом.

Содержание рубидия (0,015—0,044%) менее изменчиво, чем лития и в среднем выше, чем во вмещающих щелочных породах (0,02%). Максимальная его концентрация отмечается в слюдах (0,06—0,25%), калиевом полево шпате (0,08%) и нефелине (0,03%). Для остальных минералов рубидий не характерен (табл. 49).

Таблица 49

Содержание лития и рубидия в минералах микроклин-нефелиновых пегматитов Октябрьского массива, %

Минерал	Li	Rb
Биотит (лепидомелан?)	0,016	0,190
То же	0,015	0,100
» »	0,013	0,080
» »	0,015	0,060
» »	0,015	0,120
» »	0,016	0,120
» »	0,010	0,130
» »	0,030	0,250
Калиевый полево шпат	Не обн.	0,080
Альбит	0,003	Не обн.
Нефелин	Не обн.	0,030
Содалит	» »	0,011
Эгирина	0,003	0,003
Амфибол	0,003	0,003

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик Н. Д. Дубицкая.

### Шерл-мусковитовые пегматиты

На Украинском щите шерл-мусковитовые пегматиты развиты ограниченно. Они обычно представлены телами небольшой мощности со слабо выраженной зональностью. В направлении от контактов к центру в них выделяются три зоны: аплитовая, пегматоидная и центральная блоковая. Минеральный состав перечислен-

ных зон качественно однообразен, изменяется лишь количественное соотношение полевых шпатов, кварца и слюд.

Аплитовая зона сложена олигоклазом, альбитом, микроклином, кварцем, мусковитом и шерлом, часто наблюдается гранат; пегматондная — альбитизированным микроклином, кварцем, мусковитом, гранатом, биотитом, в небольшом количестве шерлом; блоко-

Таблица 50

Содержание щелочных металлов в минералах шерл-мусковитовых пегматитов Корецкого участка, %

Минерал	Зона пегматита	K	Na	Li	Rb	Cs
Микроклин плаггиокла- зом	Аплитовая	6,70	2,70	Не обн.	0,0766	0,0043
Микроклин	»	7,20	1,43	» »	Не обн.	Не обн.
»	»	7,50	1,72	» »	0,0122	» »
»	Пегматонд- ная	8,30	1,14	» »	0,0399	» »
»	Блоковая	7,50	1,34	» »	0,0277	» »
»	»	8,00	1,10	» »	0,0180	» »
Микроклин плаггиокла- зом	Пегматонд- ная	8,30	0,98	» »	0,0344	» »
Олигоклаз микрокли- ном	Аплитовая	1,65	5,60	» »	0,0233	0,0009
То же	»	0,52	2,05	» »	0,0066	0,0004
Олигоклаз	»	0,46	4,20	» »	Не обн.	Не обн.
»	»	1,42	3,00	» »	» »	» »
Олигоклаз микрокли- ном	»	8,87	5,00	» »	0,0199	» »
Олигоклаз	»	1,84	5,20	» »	0,0199	» »
»	Блоковая	Не опр.	1,52	» »	0,0233	» »
Мусковит	Аплитовая	6,7	0,30	0,0011	0,1809	0,0144
»	»	6,80	0,38	0,0055	0,1221	0,0058
Жильбертит	»	5,80	0,60	0,0022	Не обн.	Не обн.

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

вая — микроклином, олигоклазом, кварцем и шерлом, мусковит мелкочешуйчатый или в виде скоплений небольших размеров, гранат отмечается не всегда. Отличительной особенностью шерл-мусковитовых пегматитов является значительное содержание турмалина (шерла), который повсеместно развит от аплитовой зоны до блоковой. Характерно также высокое содержание граната. Акцессорные минералы — апатит, циркон, пирит, монацит, циртолит, сидерит и др.

Содержание редких щелочных металлов в минералах шерл-мусковитовых пегматитов приведено в табл. 50. Мусковит содержит 0,0011—0,0055% лития, 0,1221—0,1809% рубидия, 0,0058—0,0144% цезия; во вторичных слюдах типа жильбертита обнаружено

лишь 0,0022% лития. Содержание рубидия в микроклине изменяется от 0,0122 до 0,0766%. Цезий обнаружен в этом минерале только в аплитовой зоне. Литий не установлен.

Распределение рубидия и цезия связано с зональностью пегматитовых тел. Максимальное их содержание приурочено к блоковой или аплитовой зоне. Содержание рубидия в микроклине уменьшается от пегматоидной и аплитовой зон к центральной блоковой; минимальная концентрация отмечается в альбитизированном микроклине. Содержание рубидия в олигоклазе из аплитовой зоны 0,0066—0,0233%, цезия 0,0004—0,0009%. Литий не обнаружен. В олигоклазе из блоковой зоны содержание рубидия наиболее высокое. Кварц редких щелочей не содержит. В турмалине содержится 0,0022% лития, рубидий и цезий не обнаружены. Биотит, количество которого в шерл-мусковитовых пегматитах незначительно, характеризуется невысоким содержанием редких щелочей, уменьшающимся от блоковой зоны к аплитовой. Содержание лития в биотите 0,0111—0,0361%, рубидия 0,0721—0,0777% и цезия 0,0067—0,01%.

Приведенные данные показывают, что накопления редких щелочных металлов в пегматитах шерл-мусковитового типа не происходит.

### *Альбит-сподуменовые пегматиты*

Альбит-сподуменовые пегматиты на Украинском щите распространены ограниченно. Они изучались Ю. Ю. Юрком (1956), В. Г. Кушевым (1960, 1961), Е. И. Литовченко (1965 б), Б. В. Запихой, М. Д. Бойчуком и А. А. Бочковым (1969), Б. В. Запихой и С. Ф. Лавриненко (1970), В. В. Байраковым (1968а, б), К. И. Розановым, Л. Ф. Лавриненко и В. С. Джунь (1971). По степени дифференцированности эти пегматиты делятся на две группы.

Неполнодифференцированные пегматиты на 50—90% состоят из светлого прозрачного альбита, микроклина и кварца. Встречается сподумен в штуфе молочно-белый или слегка розоватый с матовым блеском, содержит до 5,71%  $\text{Li}_2\text{O}$ . На контакте альбит-сподуменовых пегматитов с метасоматическими кварцитами образуется апатит-турмалин-альбитовая оторочка. Структура пегматитовых тел преимущественно аплитовая, зерна разных размеров. Наблюдается укрупнение минеральных индивидов к центру пегматитовых тел.

Полнодифференцированные пегматиты этого типа залегают среди метаморфизованных пород ультраосновного и основного состава, а также среди пород гнейсо-мигматитового комплекса. Размеры тел до нескольких метров; строение нечеткое зональное, К. И. Розанов, Л. Ф. Лавриненко и В. С. Джунь (1971) приводят разрез пегматитового тела (рис. 3).

Максимальная концентрация лития отмечается в микроклин-сподуменной зоне, хотя содержание рубидия и цезия здесь невысокое. В альбит-мусковитовой зоне содержание лития резко снижается,

но так же резко возрастают содержания рубидия (до 0,12%) и цезия (до 0,04%). Минерал-носитель редких щелочных металлов этой зоны — мусковит.

В следующей, существенно альбитовой зоне, как и в кварцевом ядре, содержание редких щелочных металлов снижается до минимальных значений, что вызвано почти полным отсутствием в ней слюд, основных минералов-носителей лития, рубидия и цезия. Появление мусковита в следующей мусковит-альбитовой зоне сопровождается увеличением количества этих элементов. В этой зоне также возрастает роль фтора (0,23%) и бора (0,5%).

Своеобразны экзоконтакты пегматитовых жил с вмещающими породами повышенной основности. Среднее содержание лития здесь

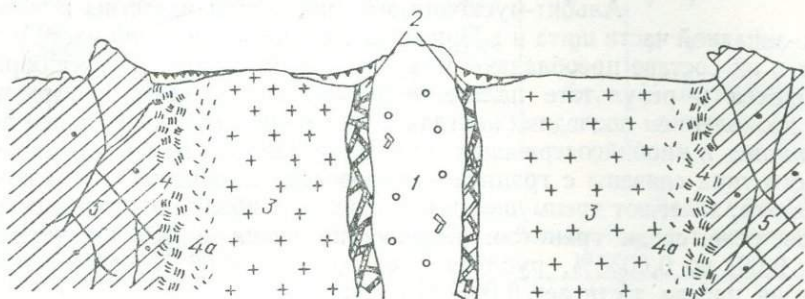


Рис. 3. Схематический разрез пегматитовой жилы альбит-сподуменового типа, по К. И. Розанову, Л. Ф. Лавриненко и В. С. Джунь (1971):

1 — кварцевое ядро с кристаллами берилла, 2 — микроклин-сподуменовая зона, 3 — существенно альбитовая зона (клевеландит, сахаровидный альбит), 4a — альбит-мусковитовая зона, 4 — биотитовые шпирсы с турмалином и другими минералами, 5 — актинолит-тремолитовые и амфибол-гранат-пироксеновые сланцы.

увеличивается и уступает лишь микроклин-сподуменовой зоне. Вызвано это наличием литиевого амфибола — холмквистита, который на отдельных участках играет роль породообразующего минерала. Основные концентраторы лития, рубидия и цезия в этой зоне — биотит и флогопит, часто образующие почти мономинеральные скопления и ассоциирующие с турмалином, холмквиститом и апатитом. Зависимость содержания редких щелочных металлов в биотите и флогопите из зон экзоконтакта от характера вмещающих пород рассмотрена В. В. Байраковым (1973). Контактново-реакционные явления, связанные с внедрением пегматитового расплава-раствора, наиболее интенсивно происходят на контакте с породами, максимально отличающимися по составу от этих растворов. Так, мощность реакционных зон на контакте с метаморфизованными образованиями ультраосновного состава (актинолититами, хлоритизированными и карбонатизированными оливин-хризотил-тремолитовыми породами, серпентинитами) со значительной ролью слюд достигает 1 м, в то время как мощность слюдистых оторочек на контакте с гнейсами и амфиболитами не превышает 0,1 м. Для первых характерен флогопит, для вторых — более высокожелезистая разновидность слюд — биотит.

Наиболее резко отличается биотит от флогопита по содержанию рубидия и цезия, которое в среднем всегда выше во флогопите. Повышенное содержание редких элементов в слюдах из зоны экзоконтакта связано с обогащенностью литием, рубидием и цезием растворов, с которыми взаимодействовали вмещающие породы. Поэтому высокое содержание лития и цезия наблюдается также и в других минералах этой зоны (Розанов, Лавриненко, Джунь, 1971).

Вероятно, такие пегматиты можно рассматривать как тип, переходный к пегматитам линии скрещения.

### *Альбит-мусковитовые пегматиты*

Альбит-мусковитовые пегматиты известны в северо-западной части щита и в Приазовье. В северо-западной части щита в их составе преобладают микроклин и мусковит. Альбит образовался в результате наложенных метасоматических процессов. С проявлением последних иногда связано появление акцессорных бериллий- и ниобийсодержащих минералов. Пегматиты рассматриваемого типа связаны с гранитами кировоградско-житомирского комплекса, залегают преимущественно среди амфибол-биотитовых гнейсов, реже среди гранитов. Содержание лития в них изменяется от 0,001 до 0,0033%, рубидия — от 0,003 до 0,022%, содержание цезия иногда достигает 0,0029% (табл. 51).

Распределение Li, Rb, Cs в слюдах и полевых шпатах альбит-мусковитовых пегматитов Волыни приведено в табл. 52. Содержание лития в мусковите обычно ниже, чем в биотите и составляет соответственно 0,014 и 0,0388%. Поскольку количество биотита в пегматитах этого типа обычно невелико, валовое содержание лития в породе понижено. Рубидий распределен между микроклином (0,03%), мусковитом (0,04%) и биотитом (0,08%) при среднем содержании в породе 0,0055%. Содержание цезия в биотите до 0,0255%. Он обнаружен в одной пробе кварца. Для альбита редкие щелочи не характерны.

Зональность альбит-мусковитовых пегматитов Волыни в большинстве случаев выражена нечетко; в общем случае в строении тел могут быть выделены три зоны: аплитовая, пегматоидная и блоковая. В аплитовой зоне содержание Li, Rb, Cs определяется количеством мусковита. Оно резко увеличивается в тех случаях, когда последний образует скопления в виде мусковитовых солнц. В пегматоидной зоне, в связи с увеличением количества микроклина, повышается содержание рубидия; а минералы этой зоны отличаются повышенным содержанием всех редких элементов. Так, мусковит пегматоидной зоны в одном из тел Устье-Бельчаковского поля содержит 0,0044% лития, 0,1143% рубидия и 0,0051% цезия. В блоковой зоне, в связи с преобладанием кварца, содержание редких щелочных элементов снижается.

Таким образом, наиболее обогащены пегматоидная зона, где Li, Rb и Cs концентрируются в мусковите и микроклине, и зона

Таблица 51

Содержание редких щелочных металлов в альбит-мусковитовых пегматитах  
Волины, %

Место отбора пробы	Li	Rb	Cs	Метод определения	Аналитик
р. Хомора, с. Полонное	0,001	0,010	Не опр.	Сп	И. П. Цыбкин
То же	0,0020	0,010	» »	»	То же
» »	0,0030	0,022	» »	»	» »
р. Случь, с. Устье	Не обн.	0,0055	Не обн.	Пф	А. Ф. Петрусь
То же	» »	0,0055	» »	»	То же
» »	0,0033	0,0099	» »	»	» »
р. Случь, с. Бельчаки	Не обн.	0,0033	0,0003	»	» »
р. Случь, с. Моренно	» »	0,0144	0,0029	»	» »
р. Тетерев, с. Быстры	0,0015	0,003	Не опр.	Сп	Н. Д. Дубицкая

Таблица 52

Содержание щелочных элементов в минералах альбит-мусковитовых пегматитов  
Северной Волины, %

Минерал	Место отбора пробы	K	Na	Li	Rb	Cs
Биотит	р. Случь, с. Устье	5,00	0,03	0,0388	0,0977	0,0255
	То же	5,50	0,07	0,0277	0,0522	0,005
	» »	5,25	0,07	0,0458	0,0472	0,0126
	» »	5,60	0,20	0,0466	0,0555	0,0146
	р. Случь, с. Губков	6,00	0,04	0,0344	0,1077	0,0054
Мусковит	р. Тетерев, с. Козиевка	7,80	0,60	0,047	0,1643	0,0071
	р. Случь, с. Устье	5,5	0,16	0,0014	0,0388	Не обн.
	То же	6,15	0,13	0,0055	0,0183	» »
	р. Случь, с. Бельчаки	5,60	0,22	0,0089	0,0655	0,0045
	То же	7,30	0,32	0,00155	0,0177	0,0032
	» »	8,40	0,50	0,0144	0,0832	0,0043
	» »	6,50	0,32	0,0044	0,1143	0,0051
	» »	7,70	0,98	0,0166	0,0799	0,007
	» »	7,25	0,35	0,0083	0,00583	Не обн.
	р. Случь, с. Моренно	4,90	0,22	0,02	0,061	0,0029
	г. Новоград-Волынский	Не опр.	Не опр.	0,012	0,100	Не опр.
р. Хомора, с. Полонное	» »	» »	0,006	0,025	» »	

Минерал	Место отбора пробы	K	Na	Li	Rb	Cs
Микроклин	р. Случь, с. Устье	7,00	1,76	Не обн.	0,0311	Не обн.
	То же	7,60	1,08	» »	0,0122	» »
	р. Случь, с. Бельчаки	6,10	1,90	» »	0,0422	» »
	То же	7,10	0,64	» »	0,060	» »
	» »	8,50	1,58	0,0011	0,072	0,0038
	» »	10,40	0,70	Не обн.	0,0599	Не обн.
	» »	6,90	2,00	» »	0,0388	» »
	р. Случь, с. Моренино	8,30	0,86	» »	0,0954	0,0157
	р. Случь, с. Губков	9,12	1,05	» »	0,0352	Не обн.
Альбит	р. Случь, с. Устье	2,70	7,14	» »	0,01	» »
	р. Случь, с. Бельчаки	0,34	5,9	» »	Не обн.	0,0003
	То же	0,58	7,10	0,001	» »	Не обн.

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

экзоконтакта, где основным их концентратором является биотит. Поскольку альбитизация пегматитов наиболее интенсивно проявляется в пределах пегматоидной зоны, можно полагать, что накопление этих элементов сопряжено с натриевым метасоматозом. С этим же процессом связана, по-видимому, вся редкометальная минерализация альбит-мусковитовых пегматитов.

В приазовской части щита альбит-мусковитовые пегматиты характеризуются преимущественно жильной формой, большими размерами и наличием аксессуарной редкометальной минерализации. Наиболее мощные пегматитовые жилы расположены в районе с. Елисеевки по р. Чокраку. Крупные жилы у с. Елисеевки известны как месторождение Зеленая Могила. Ю. Ю. Юрк (1956) описал строение двух крупных пегматитовых тел мощностью до 80—90 м и протяженностью 400 м. Он отметил многофазность пегматитового процесса, а также влияние наложенного щелочного метасоматоза, который проявился в альбитизации и мусковитизации этих пегматитов.

Е. И. Литовченко (1963) показала, что зональность большинства пегматитовых тел этого типа носит локальный характер, и что количество зон, их мощность, выдержанность в пространстве и взаимное расположение в различных жилах различны. Ею установлены отклонения от классической схемы зональности пегматитов. Они заключаются, во-первых, в том, что в пегматитах с преобладающим развитием пегматоидной зоны отсутствуют или сохраняются в виде реликтов зоны аплита, гранит-пегматита или графического пегматита; во-вторых, встречаются жилы с обратной зональностью, когда

центральная часть сложена аплитом или аплитовидным гранитом, а краевая — пегматоидной зоной; в-третьих, почти каждая зона и слагающие ее минералы полигенные.

Минеральный состав пегматитов этого типа очень разнообразен. Главные породообразующие минералы: полевые шпаты (микроклин, альбит, олигоклаз) и кварц, соотношение которых обычно составляет 3 : 1, а также мусковит; второстепенные минералы — биотит, гранат; акцессории — магнетит, апатит, турмалин, ильменит, гематит, рутил, лейкоксен, ортит, галенит, ильменорутил, циркон, циртолит, монацит, карбонаты висмута, приазовит и др. Скопления граната, апатита и турмалина иногда имеют породообразующее значение. Редкометалльные акцессорные минералы представлены колумбитом, танталитом, эльсвортитом, блонстрандином, самарскитом, ампангабеитом и др.

Валовое содержание Li, Rb, Cs в рассматриваемых пегматитах зависит от минерального состава, который определяется проявлением зональности. Общей является обратно пропорциональная зависимость между содержаниями лития и рубидия: литиеносные жилы или их участки обеднены рубидием, а рубидиеносные — литием (табл. 53). Это вызвано главным образом сочетанием различных полевых шпатов в разных телах: в первых резко преобладает альбит, во вторых — микроклин. В случае же содержания значительного количества слюд, концентрирующих и литий и рубидий, отмеченная выше зависимость не соблюдается.

Главные концентраторы редких щелочных металлов — слюды и полевые шпаты; в остальных минералах они либо отсутствуют, либо содержатся в незначительном количестве. Единственной собственной минеральной формой лития является акцессорный минерал из группы амблигонита — монтебразита.

Содержание Li, Rb, Cs в слюдах и полевых шпатах приведено в табл. 54. Среднее содержание лития и рубидия составляет (в %): в мусковите 0,068 и 0,232, в биотите 0,05 и 0,166, в микроклине 0,001 и 0,063 и в альбите 0,001 и 0,003. Цезий в биотите содержится в количестве от 0,025 до 0,195%.

Содержание рубидия в калишпате достигает 0,13%, что почти вдвое выше, чем его содержание в калишпате из биотитовых пегматитов.

Наиболее детально распределение лития и рубидия в пегматитах рассматриваемого типа изучено Е. И. Литовченко (1966 б), которая установила обогащение литием слюд из центральной зоны.

Таблица 53  
Содержание лития и рубидия в альбит-мусковитовых пегматитах Приазовья. %

Место отбора пробы	Li	Rb
с. Елисеевка	0,003	0,022
То же	0,008	0,004
» »	0,006	0,010
с. Андреевка	0,003	0,042
хут. Шевченко	0,003	0,003
с. Долинка	0,003	0,020

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик Н. Д. Дубицкая.

Таблица 54

Содержание редких щелочных металлов в минералах альбит-мусковитовых пегматитов Приазовья, %

Минерал	Место отбора пробы	Li	Rb	Cs
Мусковит	с. Елисеевка	0,300	0,200	—
	То же	0,090	0,180	—
	» »	0,300	0,420	0,048
	» »	0,120	0,250	—
	» »	0,025	0,180	—
	» »	0,009	0,220	—
	с. Андреевка	0,016	0,130	—
	То же	0,120	0,240	—
	с. Еленовка	0,012	0,300	—
	хут. Шевченко	0,008	0,030	—
с. Долинка	0,022	0,400	—	
Биотит	с. Елисеевка	0,022	0,160	0,040
	То же	0,140	0,180	0,042
	» »	0,055	0,160	0,195
	» »	0,025	0,250	—
	» »	0,028	0,160	0,025
	» »	0,026	0,090	0,035
Микроклин	» »	Не обн.	0,090	—
	» »	0,001	0,072	—
	» »	Не обн.	0,040	—
	» »	Следы	0,036	—
	» »	Не обн.	0,030	—
	» »	0,003	0,060	—
	» »	Не обн.	0,050	—
	» »	» »	0,040	—
	» »	0,003	0,040	—
	с. Еленовка	Не обн.	0,130	—
	с. Долинка	» »	0,060	—
	То же	» »	0,050	—
	с. Андреевка	0,003	0,060	—
	То же	0,003	0,063	—
» »	0,003	0,090	—	
» »	0,003	0,090	—	
Альбит	» »	0,003	0,005	—
	» »	0,003	0,003	—
	с. Елисеевка	0,003	0,003	—
	То же	0,001	0,005	—
	» »	0,001	0,003	—
	» »	0,001	0,003	—
	» »	0,001	0,003	—
	» »	0,001	0,003	—
	» »	0,003	—	—
	с. Долинка	0,001	0,003	—

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик Н. Д. Дубицкая.

подвергшейся альбитизации, а также из экзоконтактов с вмещающими породами. Обогащение слюд из экзоконтакта цезием (до 0,15%) отмечено Ю. Ю. Юрком еще в 1941 г. В то же время содержание рубидия в них остается относительно равномерным во всех зонах. Это обстоятельство позволяет предполагать, что накопление лития и цезия обусловлено наложением процессов натриевого метасоматоза и лишь концентрация рубидия связана с собственно пегматитовым процессом.

### *Циннвальдит-топазовые пегматиты*

Пегматиты этого типа известны в северо-западной и приазовской частях Украинского щита. На Волыни они слагают Володарск-Волыньское пегматитовое поле. Распределение редких щелочных элементов в них описано в работах М. Н. Ивантишина (1960), О. В. Зинченко (1966), Е. К. Лазаренко и др. (1973). Содержание лития и рубидия по зонам в камерных пегматитах (Зинченко, 1966а) (в %):

- а) *графическая зона* — литий 0,0045—0,01, рубидий 0,013—0,044;
- б) *пегматоидная зона* — литий 0,0087—0,017, рубидий 0,026—0,052;
- в) *зона блокового мономинерального микроклина* — литий 0,001—0,018, рубидий 0,0065—0,131; г) *кварцевое ядро* — литий 0,0026, рубидий 0,0018.

Для пегматитов в целом автор приводит такие средние содержания: 0,0143% лития, 0,0513% рубидия, 0,002% цезия. Минералы редких щелочных металлов в циннвальдит-топазовых пегматитах Волыни находятся в аксессуарном количестве и представлены слюдами ряда литиевый биотит — лепидолит (литиевый биотит, протолиитонит, циннвальдит, криофиллит, лепидолит). Кроме того, в пегматитах встречаются поздние зеленые литиевые слюдки и литийсодержащий хлорит. Слюды прослеживаются от графической зоны до блоковой в пегматитовом теле. Эти минералы содержат различное количество окиси лития (в%): литиевый биотит (0,77), протолиитонит (1,21—2,02), циннвальдит (2,45—4,68), криофиллит (3,27), лепидолит (3,34), зеленые слюдки (до 2,06), железистый хлорит (до 0,27). Перечисленный комплекс литиевых слюд сформировался в достаточно высокотемпературных условиях, превышающих температуру  $\alpha$ - и  $\beta$ -превращения кварца, при участии газовой фазы, в которой важную роль играли водород, фтор и др. Концентрация Li, Rb и Cs была достаточной для образования литиевых слюд (Павлишин, 1965).

Кроме этих металлов, в остаточном расплаве важную роль играли железо и магний. Распределение литиево-железистых слюд в пегматитах Волыни указывает на увеличение роли редких щелочных и летучих компонентов и уменьшение роли железа и магния в пегматитовом расплаве по мере его кристаллизации от периферии пегматитов к их центральной занорышевой части.

В ряду литиевый биотит — лепидолит повышается содержание не только лития, но рубидия и цезия. По данным М. Н. Ивантишина

(1960), среднее содержание лития, рубидия и цезия в биотите из циннвальдит-топазовых пегматитов составляет соответственно 0,19, 0,27 и 0,033%, а в циннвальдите — 1,05, 0,32 и 0,57%.

Наблюдается обогащение Li, Rb и Cs слюд центральных участков пегматитового тела. В зональных кристаллах этими элементами обогащены периферические зоны, что отличает слюды вольтских пегматитов от слюд пегматитов Карелии (Ивантишин, 1960; Рябчиков, Соловьева, 1961). Кроме того, содержание Li, Rb и Cs в слюдах зависит от степени дифференцированности пегматитовых тел; в плохо дифференцированных пегматитах встречаются биотит и протолитионит; в дифференцированных — большая часть членов изоморфного ряда слюд и особенно циннвальдит.

Содержание Li, Rb и Cs в слюдах в значительной мере зависит от конкретных условий формирования пегматитовых тел.

Процессы поздней альбитизации (низкотемпературный натриевый метасоматоз) сопровождалась новообразованием менее богатых литием и рубидием и в целом менее щелочных зеленых гидрослюд. Последние не являются продуктами гипергенеза, так как в результате выветривания по циннвальдиту в кислой среде образуется каолинит (Литвин, 1962).

Полевые шпаты циннвальдит-топазовых пегматитов как носители редких щелочных элементов изучены менее детально. М. Н. Ивантишин (1960) отметил наличие в микроклине этих пегматитов до десятых долей процента рубидия, до сотых — цезия и незначительное количество лития. По результатам химического анализа установлено, что содержание рубидия в микроклине изменяется от 0,035 до 0,12%, цезия — от 0,001 до 0,006%, а количество лития обычно меньше 0,005%.

В приазовской части щита циннвальдит-топазовые пегматиты развиты в районе с. Екатериновки и Каменных Могил. Эти пегматитовые тела имеют небольшие размеры: жильную, гнездообразную или линзовидную форму. В большинстве случаев пегматиты не имеют резких контактов с вмещающими гранитами, что особенно характерно для пегматитов в порфиroidных разностях гранитов; большинство тел слабо дифференцировано. Кроме полевых шпатов, кварца и биотита, в них содержатся слюды типа циннвальдита, зеленые слюды, мусковит, флюорит, топаз, ксенотим, колумбит, монацит, касситерит, апатит, циркон.

Наиболее детально изучены пегматиты Каменных Могил, залегающие в мелкозернистых аплитоидных средне- и крупнозернистых порфиroidных гранитах. Для аплитоидных гранитов, приуроченных к периферическим частям массива и особенно хорошо развитых на восточном контакте с вмещающими мигматитами и гранодиоритами по р. Каратышу, характерны мелкие линзовидные шпильки пегматитов, центральная часть которых состоит из полевого шпата, кварца, а также топаза, флюорита и слюд.

В средне- и крупнозернистых гранитах преобладает жильная форма пегматитовых тел со слабой дифференциацией. В средней

Таблица 55

Содержание редких щелочных металлов в минералах циннвальдит-топазовых пегматитов Приазовья, %

Минерал	Место отбора пробы	Li	Rb	Метод определения	Аналитик
Циннвальдит *	Каменные Моги- лы	0,450	0,360	Сп	Н. Д. Дубицкая
Циннвальдит **	То же	0,450	0,300	»	То же
»	» »	1,500	0,700	Хим.	Э. Ф. Гаврилова
Биотит	» »	0,280	0,220	Сп	Н. Д. Дубицкая
Биотит ***	» »	0,120	0,130	»	То же
Биотит	» »	0,210	0,200	»	» »
»	» »	0,110	0,140	»	» »
»	» »	0,200	0,270	»	» »
»	» »	0,120	0,230	»	» »
»	с. Екатеринов- ка	0,270	0,170	»	» »
»	То же	0,300	0,260	»	» »
»	» »	0,280	0,170	»	» »
»	» »	0,082	0,110	»	» »
Зеленая слюда	» »	0,018	0,060	»	» »
» »	Каменные Мо- ги- лы	0,110	0,022	»	» »
Микроклин	То же	0,005	0,087	»	» »
»	» »	0,001	0,100	»	» »
»	» »	0,0015	0,100	»	» »
»	» »	0,001	0,100	»	» »
»	» »	0,0021	0,100	»	» »
»	» »	0,003	0,090	»	» »
»	» »	0,002	0,120	»	» »
»	» »	0,008	0,120	»	» »
»	» »	0,001	0,160	»	» »
»	» »	Не обн.	0,120	»	» »
»	» »	0,006	0,012	»	» »
»	» »	0,007	0,170	»	» »
Амазонит зелено- ватый	» »	0,007	0,170	»	» »
То же	с. Екатеринов- ка	Не обн.	0,300	»	» »
Калиевый полевой шпат розовый	То же	0,003	0,100	»	» »
То же	» »	0,0015	0,100	Сп	» »
» »	» »	0,007	0,060	»	» »
Калиевый полевой шпат розово- красный	» »	0,005	0,150	»	» »
Флюорит	Каменные Мо- ги- лы	Не обн.	Не обн.	»	» »
Топаз	То же	0,001	0,003	»	» »
»	» »	0,0015	0,003	»	» »

\* Цезий — 0,068%. \*\* Цезий — 0,026%. \*\*\* Цезий — 0,006%

части таких жил кристаллизуются крупные зерна полевого шпата, кварца и слюд; размер зерен постепенно уменьшается от центра к периферии и пегматит постепенно переходит в аплит-пегматит и вмещающий гранит. В пустотах пегматитовых тел кристаллы кварца и топаза достигают нескольких сантиметров.

Полевые шпаты представлены микроклин-пертитом и плагиоклазом; преобладает альбит. Кроме розового микроклина, встречается зеленоватый и зеленовато-голубоватый амазонит (обычно в краевых участках пегматитовых тел). По данным химического анализа амазонит состоит из 80% микроклина и из 20% альбита.

Слюды представлены биотитом, переходными разностями от биотита к циннвальдиту, циннвальдитом и зелеными слюдами.

Содержания лития, рубидия и цезия в минералах из пегматитов с. Екатериновки и Каменных Могил приведены в табл. 55. В микроклине содержится 0,001—0,008% лития, 0,012—0,16% рубидия (0,3% в зеленом амазоните). Среднее содержание рубидия в микроклине примерно равно 0,1%. В биотитах отмечено около 0,1% лития. При этом образцы из пегматитов с. Екатериновки содержат больше этого элемента, чем каменномогильские. Содержание рубидия в первых изменяется в пределах 0,11—0,27% и в среднем равно 0,2%. Самое высокое содержание рубидия установлено в биотитах с большим содержанием лития. В зеленых слюдах до 0,060% рубидия и до 0,1% лития. Содержание лития и рубидия в топазе незначительное, а в флюорите эти элементы вообще не обнаружены. В циннвальдите содержится до 0,068% цезия.

Таким образом, наиболее высокие концентрации редких щелочных металлов в пегматитах Украинского щита связаны лишь с пегматитами альбит-сподуменового состава. Имеющийся материал позволяет рассматривать их как продукт не только пегматитового процесса, но и наложенного метасоматического, а образование сподумена связывать главным образом с последним. Решающим фактором, обуславливающим накопление редких щелочных металлов в породах Украинского щита является характер метасоматических процессов.

#### МЕТАСОМАТИТЫ

На Украинском щите метасоматические породы развиты очень широко. Они связаны со всеми комплексами гранитов — днепровским, кировоградско-житомирским, коростенским и особенно с гранитоидами малых глубин в зонах глубинных разломов, а также граносиенитовым комплексом Приазовья. Кроме того, метасоматические образования связаны с основными породами, осадочно-вулканогенными, железисто-кремнистыми и другими формациями.

Метасоматические породы щита описаны в работах Н. А. Елисеева и А. Н. Никольского (1960); Н. А. Елисеева и др. (1961), Ю. В. Кононова (1969), Н. И. Половко (1970), Н. А. Беспалько (1970), О. В. Зинченко (1965а), В. В. Байракова (1968а, б), Л. С. Галедкого (1971) и др.

Сведения о Li, Rb и Cs в метасоматитах еще более отрывочны и характеризуют главным образом их распределение в метасоматитах Сущано-Пержанской зоны (Северная Волынь) и приазовской части щита (Безпалько, 1970; Галецкий, 1968, 1971; Зинченко, 1967, 1970 а, б; Байраков, 1968).

Наиболее интенсивные проявления метасоматических процессов, обусловившие глубокую переработку исходных пород и образование целых комплексов метасоматитов, приурочены к региональным тектоническим зонам, возникшим на контактах тектонических блоков, отдельных гранитных массивов или комплексов.

Наиболее крупными зонами метасоматоза являются Сущано-Пержанская в северо-западной части щита; Кировоградско-Черкасская, Звенигородско-Анновская и Базавлукская в центральной его части; Дубовско-Каменногильская, Черниговская и Покрово-Киреевская в Приазовье. Много более мелких зон встречается практически по всей территории щита.

Названные зоны метасоматоза различаются составом исходных пород, возрастом, характером метасоматических процессов, их последовательностью, стадийностью, глубиной и полнотой преобразования и, наконец, составом новообразованных метасоматических пород. Так, в Сущано-Пержанской зоне проявились стадии щелочного (главным образом калиевого) метасоматоза и, особенно интенсивно, кислотное выщелачивание, в результате чего сформировались породы фенитовой, щелочно-сиенитовой, апогранитовой и грейзеновой формаций. Аналогичные процессы проявились и в других зонах щита. На Украинском щите можно выделить следующие формации метасоматитов: апогранитовую, альбититовую, грейзеновую, щелочно-сиенитовую, фенитовую и гумбеитовую. В каждой формации выделяются фации или типы метасоматитов в зависимости от состава исходных пород и характера метасоматических процессов. Так, в грейзеновой формации выделяются разновидности, образованные по кислым породам и породам основного и ультраосновного состава; в фенитовой формации выделяются типы, образованные в результате существенно щелочных процессов и процессов карбонатного метасоматоза.

Геохимия редких элементов названных выше зон и типов метасоматитов изучена неравномерно. Так, распределение Li, Rb и Cs в метасоматитах Сущано-Пержанской зоны и Приазовья исследовано более детально, чем в метасоматитах центральной части щита.

### *Метасоматиты апогранитовой формации*

Образования апогранитовой формации наиболее полно представлены и лучше всего изучены в Сущано-Пержанской зоне (северо-западная часть Украинского щита) и в Приазовье.

**Су щ а н о - П е р ж а н с к а я з о н а.** Поведение редких щелочных элементов в метасоматитах этой зоны рассматривается в

работах О. В. Зинченко (1965а, б; 1970а, б), Л. С. Галецкого (1971), Н. А. Беспалько (1970), С. В. Металиди (1971). Зона представляет собой региональный глубинный разлом северо-восточного простирания длиной около 200 км, шириной (в центральной части) — 2—12 км. Она расположена на стыке Осницкого геосинклинального и Коростенского платформенного блоков, на севере и западе примыкает к Овручской структуре. Суцано-Пержанская зона — долгоживущая структура, заложенная на этапе относительной тектонической стабилизации щита, когда магматизм и осадкообразование происходили на локальных узких участках.

В строении зоны принимают участие осадочно-эффузивные породы суцанской свиты, сложенные эффузивами андезит-липаритового и, в меньшей степени, трахиандезит-пантелеритового рядов, а также серицит-хлоритовыми сланцами и слюдяными кварцитами с участками высокоглиноземистых дистеновых разностей. Преимущественно развиты интрузивные породы, представленные габбро-анортозитами и аляскитовыми гранитами. Габбро-анортозиты Суцано-Пержанской зоны являются аналогами габбро-анортозитов Коростенского массива как по своим петрохимическим особенностям, так и по ильменитовой минерализации. Что касается гранитов, то здесь они проявляют некоторые признаки, позволяющие их объединить с гранитами коростенского комплекса. Аляскитовые граниты зоны носят черты гранитов малых глубин и наиболее близки к лезниковским разностям гранитов Коростенского массива.

Центральную часть Суцано-Пержанской зоны выполняет комплекс метасоматитов. В составе этого комплекса выделяются следующие формации метасоматических пород: апогранитовая, щелочно-сиенитовая и грейзеновая. Пержанские граниты (апограниты) занимают доминирующее положение среди метасоматитов Суцано-Пержанской зоны. Они выполняют всю ее центральную часть, занимая площадь около 80 км<sup>2</sup>. Прослежены на глубину до 650 м. Пержанский гранит выделил Н. И. Безбородько (1929) как разновидность гранитов коростенского комплекса, Л. Г. Ткачук (1947) объединил его с осницкими гранитами. Н. А. Беспалько (1957) описала метасоматические преобразования пержанского гранита. Ю. И. Половинкина (1958) впервые назвала эту породу метасоматитом. А. Я. Хатунцева (1963) указала на грейзеновую природу преобразований пержанского гранита. Н. А. Беспалько (1970) и Л. С. Галецкий (1971) отнесли пержанский гранит к апогранитам (в понимании А. А. Беуса, 1962, б).

Особенностью пержанских гранитов является полосчатость, обусловленная субпараллельным расположением чешуек сидерофиллита в определенных плоскостях, совпадающих с ориентировкой Суцано-Пержанской зоны. Пержанские апограниты сопровождаются гранит-порфирами и жилоподобными телами мономинеральных полевошпатовых метасоматитов, а также многочисленными жилами кварца. Изотопный возраст пержанских гранитов 1360—1190 млн. лет; калий-аргоновым методом по слюде из гранит-порфиров полу-

чены цифры 1180—1100 млн. лет, а из полевошпатовых метасоматитов (пертозитов) — 1120 млн. лет.

В зависимости от структурных особенностей среди пержанских гранитов выделяются три разновидности: пегматоидные, средне- и мелкозернистые. Кроме того, выделяются граниты с обычным и голубым кварцем. Собственно пержанские граниты — это среднезернистые розовые, светло-серые, красновато-бурые четко полосчатые порфиروبластовые породы, состоящие из микроклин-пертита (40—60%), кварца (30—40), сидерофиллита (1—7), альбита (5—20), решетчатого микроклина (2—5), изредка эгирина и амфибола. Кроме того, часто наблюдаются мусковит, минералы из группы алюмофторидов и др. Акцессорные минералы: циртолит, флюорит, мартит, молибденит, галенит, ферриторит, бастнезит, касситерит, сфалерит, реже колумбит и алюмофториды.

Микроклин-пертит нерешетчатый образует брусковидные и таблитчатые, часто сильно корродированные зерна с широкими ленточными пертитовыми вросками альбита. Последний нарастает в виде каемок вокруг зерен, иногда полностью замещает калишпат. По краям зерен микроклин-пертита изредка нарастает более поздний, тонкорешетчатый микроклин второй генерации, непертитовый. И тот и другой содержат 0,12—0,14% рубидия, что является их характерной особенностью. Альбит содержится в породе в переменном количестве, замещает калишпат, образует самостоятельные зерна и развивается по трещинам. Кварц гранобластовый и сахаровидный слагает определенные участки породы, подчеркивая ее полосчатость. Вблизи тел полевошпатовых метасоматитов в пержанском граните проявляется округлый каплевидный кварц голубоватого цвета, который используется как поисковый признак метасоматитов.

Биотит представлен железистой разновидностью — сидерофиллитом (Хатунцева, Орс, 1963). Он густо окрашен, плеохроирует от черного до буровато-желтого. Отличается повышенной концентрацией фтора и окислов лития и рубидия. Кроме того, в пержанском граните часто встречаются зоны и гнезда более поздней биотитизации, слюды которых по химическому составу приближаются к протолигниту (табл. 56). Из таблицы видно, что биотит из пержанского гранита соответствует литиевому сидерофиллиту, а из зоны биотитизации приближается к протолигниту. Для последнего характерны повышенное, по сравнению со слюдами из гранитов, содержание  $Li_2O$  (1,08%), повышенная глиноземистость и наиболее низкое калий-рубидиевое отношение, что свидетельствует о повышении щелочности среды минералообразования, обусловившей увеличение степени изоморфизма в октаэдрических слоях слюд.

Арфведсонит и эгирин встречаются спорадически на приконтактных участках гранита с повышенной альбитизацией.

Минеральный состав пержанских гранитов однообразен на всей площади массива, наблюдаются лишь его количественные колебания. Химический состав гранитов приведен в табл. 57. По классификации А. Н. Заварицкого, эти граниты относятся к пересыщенным кремне-

## Химический состав слюд апогранитовой формации (аналитик Р. Л. Левина), %

Компонент	Из пержанского гранита		Из зоны биотитизации пержанского гранита	Из пертозита
	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	38,82	37,85	39,51	33,47
TiO <sub>2</sub>	1,72	2,15	2,15	1,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,78	10,81	13,58	16,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,51	6,03	4,21	6,40
FeO	23,83	27,91	23,88	27,04
MnO	0,60	0,42	0,40	0,42
MgO	2,80	0,56	0,70	0,40
CaO	3,29	0,14	0,07	0,28
Na <sub>2</sub> O	0,46	0,08	0,18	0,18
K <sub>2</sub> O	6,56	8,88	9,10	8,14
Li <sub>2</sub> O	0,64	0,75	1,08	0,18
F	0,60	1,40	0,70	1,20
H <sub>2</sub> O	—	0,04	0,02	0,00
П. п. п.	3,45	3,66	4,25	4,14
Сумма	100,06	100,48	99,83	99,99
$n_g \sim n_m$	1,661	1,665	1,665	—
$f$	84,2	97,3	96,8	—
$f_0$	7,8	22	13,6	—
$al$	6,1	1,1	9,2	—
$a_{si}$	2,48	26	25,2	—
K/Rb	29	16	13	50

Кристаллохимические формулы:

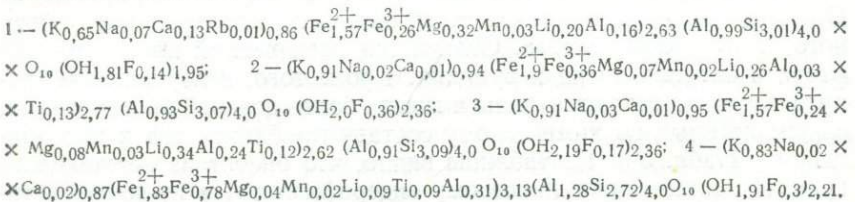


Таблица 57

## Химический состав пержанских гранитов и пертозитов, %

Компонент	Гранит			Пертозит	
	сидеро-филлитовый среднезернистый	грубозернистый (хочнянский)	с голубым кварцем	сидеро-филлитовый	лейкократовый, альбитизированный
SiO <sub>2</sub>	73,62	72,37	75,10	58,98	67,00
TiO <sub>2</sub>	0,06	0,27	0,14	0,04	0,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,01	14,10	12,13	18,97	17,50

Компонент	Гранит			Пертозит	
	сидеро-филлитовый среднезернистый	грубозернистый (хочинский)	с голубым кварцем	сидеро-филлитовый	лейкокра-товый, альбитизи-рованный
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10	1,40	0,62	0,22	1,27
FeO	0,79	1,84	2,19	4,03	1,18
MnO	0,008	0,02	0,05	0,28	0,07
MgO	0,05	0,34	0,41	0,51	0,05
CaO	0,58	0,79	0,56	0,71	0,37
K <sub>2</sub> O	6,00	5,09	5,10	12,66	4,66
Na <sub>2</sub> O	3,65	3,65	3,72	0,69	6,67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,06	0,02	0,03	0,02
SO <sub>2</sub>	0,03	Следы	0,01	1,15	0,04
CO <sub>2</sub>	0,24	—	0,17	0,28	0,06
F	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.
H <sub>2</sub> O	0,08	—	0,06	0,14	0,27
П. п. п.	0,79	—	0,44	1,06	1,02
Сумма	99,70	99,93	100,39	99,53	99,97

## Коэффициенты по А. Н. Заварицкому

<i>a</i>	16,3	14,0	14,8	20,6	20,8
<i>c</i>	0,1	1,0	0,3	0,9	0,4
<i>b</i>	3,0	7,0	3,6	9,1	3,7
<i>s</i>	80,6	78,0	81,3	69,4	75,1
<i>a'</i>	—	99,0	—	42,1	40
<i>c'</i>	17,3	—	10,9	—	—
<i>f'</i>	80,4	42,5	70,9	48,3	60
<i>m'</i>	2,1	8,0	18,1	9,3	0
<i>n</i>	48,3	52,2	52,1	7,5	69,2
<i>Q</i>	28,5	27,0	32,7	5,3	8,2
<i>t</i>	—	0,3	—	—	0,09
<i>φ</i>	56,5	17,8	14,5	3,1	27,2
<i>a/c</i>	163	14	49,3	22,9	52
$\frac{\Sigma K_2O + Na_2O}{Al_2O_3}$	0,9	0,8	0,9	0,78	0,9

кислотой богатым щелочами породам (класс 2, группа 3). Коэффициент аспайтности (0,8—1,0), а также высокое значение отношения *a/c* позволяют отнести их к апогранитам субщелочного ряда, обогащенным железом и обедненным литием (Беус, 1962, б).

Химический состав пертозитов изменяется в широких пределах. В табл. 57 представлены крайние их различия — существенно калиевый и натриевый. Согласно классификации А. Н. Заварицкого, оба типа принадлежат к насыщенным кремнекислотой и богатым щелочами породам (класс 4, группа 12<sup>а</sup>). Количество аксессуарных минералов и их состав зависят от интенсивности более поздних процессов — окварцевания, альбитизации, грейзенизации. При этом для грубозернистых разновидностей гранитов с интенсивной альбитизацией характерно некоторое обеднение состава аксессуарных минералов.

Таблица 58

Содержание щелочных металлов в среднезернистых пержанских гранитах (апогранитовая формация), %

Гранит	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb	Аналитик
Розовый сиде- рофиллитовый полосчатый	3,08	2,53	0,014	0,088	0,0011	38	А. Г. Котью- ко
То же	2,47	2,33	0,028	0,083	0,0012	30	А. И. Коза- ченко
» »	3,38	2,29	0,006	0,049	0,0003	69	То же
» »	3,62	2,35	0,017	0,087	0,0005	41	» »
» »	2,98	2,33	0,041	0,098	0,0014	37	А. Г. Котью- ко
Серый полосча- тый	1,32	2,75	0,067	0,067	0,0005	20	И. А. Но- вик
То же	2,30	2,85	0,020	0,070	0,0005	63	А. И. Коза- ченко
Ожелезненный	0,62	1,60	0,028	0,07	0,0002	83	И. А. Но- вик
»	2,98	1,7	0,008	0,089	Не обн.	33	А. Г. Котью- ко
Окварцованный с алюмо- фторидами	2,67	2,95	0,020	0,131	0,005	20	И. А. Но- вик
То же	2,50	2,95	0,043	0,068	0,0004	36	То же
Лейкократовый с галенитом	2,87	2,45	0,011	0,076	Не обн.	38	» »
То же	2,71	1,40	0,056	0,007	0,0004	39	» »
Аляскитовый безслюдяной розовый	3,00	2,50	0,0044	0,111	Не обн.	27	» »
Розовый аля- скитовый безслюдя- ной	1,75	3,10	0,0016	0,059	0,0004	36	» »
То же	3,80	2,67	0,011	0,070	0,0002	54	А. И. Коза- ченко
» »	3,15	2,63	0,0099	0,055	0,0005	57	То же
» »	3,28	2,25	0,017	0,086	0,0009	38	А. Г. Котью- ко
Белый аляски- товый без- слюдяной	2,90	2,50	0,005	0,068	0,0007	42	То же
То же	4,07	1,24	0,004	0,041	0,0019	99	» »
Биотитизиро- ванный	1,70	2,25	0,013	0,061	0,0005	28	И. А. Но- вик
То же	3,13	2,50	0,037	0,096	0,0016	32	А. Г. Котью- ко
» »	3,65	2,23	0,037	0,083	0,0013	44	А. И. Коза- ченко
Окварцованный	3,00	2,50	0,023	0,083	Не обн.	36	И. А. Но- вик
»	2,93	2,50	0,009	0,116	0,0006	25	А. Г. Котью- ко

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический

Участки окварцевания и грейзенизации отличаются повышением их концентрации и появлением таких минералов, как колумбит.

Литий, рубидий и цезий постоянно содержатся в пержанских гранитах, но распределены в них, как это видно из табл. 58, весьма неравномерно. Содержание лития изменяется от 0,01 до 0,1%, среднее — 0,031%; рубидия — от 0,02 до 0,13%, среднее — 0,07%; колебания концентраций цезия еще более значительны — от следов до 0,005%, среднее — 0,00073%. Прослеживается зависимость

Таблица 59

Содержание щелочных металлов в пегматоидных пержанских гранитах (апогранитовая формация), %

Гранит	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb	Аналитик
Розовый биотитовый	5,00	2,73	0,0023	0,041	He обн.	119	А. И. Козаченко
То же	3,22	2,75	0,0049	0,044	» »	72	То же
» »	4,00	2,92	0,006	0,046	0,0004	91	» »
» »	3,43	2,5	0,006	0,03	0,0012	84	» »
Аляскитовый	3,75	2,65	0,011	0,021	He обн.	18	» »
Биотитовый окварцованный	3,47	2,47	0,036	0,125	0,0005	27	И. А. Новик

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический

содержания Li, Rb и Cs от минерального состава гранитов и характера наложенных процессов. Так, грубозернистые пегматоидные граниты содержат 0,004—0,01% лития и 0,021—0,046% рубидия. Цезия или нет, или он содержится в количестве от 0,0004 до 0,0012%. Средние содержания для этой разности пержанских гранитов (в %): лития — 0,008, рубидия — 0,04 и цезия — 0,00033. Биотит пегматоидных гранитов, содержащий 0,05% лития, 0,16% рубидия и 0,0009% цезия, обеднен редкими щелочными элементами (табл. 59). На участках осветления гранитов, вызванных окварцеванием и альбитизацией, вследствие которых разлагаются слюды, наблюдается уменьшение концентрации лития (до 0,011%), хотя содержание рубидия и цезия в них остается в тех же пределах. На участках амазонитизации повышается концентрация рубидия (до 0,10%); на участках биотитизации — всех этих элементов — лития до 0,10%, рубидия до 0,13% и цезия до 0,0016%. В то же время на участках грейзенизации (мусковитизации) содержание лития падает до 0,023% и ниже, а концентрация рубидия остается достаточно высокой (около 0,08%). Это свидетельствует о различном поведении лития и рубидия на разных этапах кислотного выщелачивания. На раннем этапе при высокой концентрации калия и железа

(биотитизация) оба элемента накапливаются; в стадию кислотного выщелачивания более интенсивно выносятся литий.

Среди среднезернистых пержанских гранитов, развитых наиболее широко, встречаются породы мелкозернистые, тонкополосчатые, с несколько повышенным содержанием биотита. Эти породы одними

Таблица 60

Содержание щелочных металлов в мелкозернистых пержанских гранитах и гранит-порфирах (апогранитовая формация). %

Порода	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb	Метод определения	Аналитик
Серый гранит-порфир	4,43	2,36	0,013	0,083	0,0003	53	Пф	А. И. Козаченко
То же	1,25	2,68	0,037	0,07	0,0017	18	»	А. Г. Котыко
» »	—	—	0,013	0,063	—	—	Сп	И. П. Цыбкин
» »	—	—	0,01	0,047	—	—	»	То же
Темно-розовый гранит-порфир	—	—	0,013	0,063	—	—	»	» »
Мелкозернистый полосчатый гранит	3,36	2,52	0,016	0,076	0,0012	44	Пф	А. Г. Котыко
То же	2,95	0,75	0,024	0,083	Не обн.	35	»	То же
Амазонитовый гранит	3,40	2,70	0,03	0,107	» »	31	»	» »
Мелкозернистый полосчатый гранит	1,45	2,25	0,0038	0,028	0,0018	51	»	И. А. Новик
Гранит с голубым кварцем	4,00	3,40	0,0159	0,097	0,0009	40,9	Пф	То же
То же	1,85	1,97	0,021	0,088	Не обн.	20,8	»	» »
» »	2,75	1,88	0,017	0,084	» »	33	»	» »
» »	3,28	2,50	0,010	0,106	0,0009	29	»	» »
» »	—	—	0,056	0,093	—	—	Сп	И. П. Цыбкин
» »	—	—	0,009	0,055	—	—	»	То же

исследователями трактуются как реликтовые, другими — как фациальная разновидность пержанских гранитов. Распределение редких щелочных металлов в них более стабильное (в %): лития — 0,013—0,037, рубидия — 0,04—0,08, цезия — 0—0,0018 (табл. 60); средние содержания лития (0,02), рубидия (0,06) и цезия (0,00112) свидетельствуют не в пользу отнесения этих пород к реликтовым.

Близки к этим образованиям мелкозернистые породы с массивной текстурой с порфировыми вкрапленниками или без них, которые относятся к гранит-порфирам. Они имеют тот же состав и те же особенности, что и среднезернистые пержанские граниты, но характеризуются несколько повышенным содержанием альбита и си-

дерофиллита и более низким абсолютным возрастом, составляющим 1180—1100 млн. лет.

В гранит-порфирах установлен сравнительно небольшой разброс содержаний редких металлов: 0,012—0,013% лития, 0,06—0,07% рубидия и до 0,0016% цезия. В них, как и в собственно пержанских гранитах, наблюдается повышение концентрации цезия. В виде аксессуарных минералов в гранит-порфирах встречаются колумбит, касситерит.

Своеобразное положение занимают также граниты с голубым каплевидным кварцем, которые обычно окружают тела полевошпатовых метасоматитов и являются их ореолами. Образование голубого кварца в них, вероятно, связано с выносом избытка кремнезема из тел полевошпатовых метасоматитов в процессе замещения микроклина альбитом. Сравнение содержаний породообразующих щелочных элементов (Na, K) в обычных пержанских гранитах и гранитах с голубым кварцем показывает, что последние более щелочные (табл. 60). Содержание Li, Rb и Cs в них подвержено значительным колебаниям. Концентрации лития изменяются от 0,009 до 0,056%, рубидия — от 0,055 до 0,106% и цезия — от 0,00005 до 0,0009%. Среднее содержание названных элементов в них составляет соответственно 0,02, 0,09 и 0,00047%, т. е. выносятся литий и цезий и накапливается рубидий.

С пержанскими гранитами тесно связаны территориально и, вероятно, генетически мономинеральные полевошпатовые метасоматиты — пертозиты, которые образуют в них жиловидные и неправильные, часто зональные тела различной мощности и протяженности. Это существенно микроклин-пертитовые лейкократовые породы, содержащие значительное количество новообразованного альбита. Кроме того, в них нередко содержатся кварц и сидерофиллит, что служит основанием для выделения кварцевых и сидерофиллитовых пертозитов. Кварцевые пертозиты образуют как самостоятельные тела, так и отдельные зоны в зональных телах; сидерофиллитовые разности обычно слагают краевые части тел. Главным породообразующим минералом пертозитов является калиевый полевой шпат, представленный несколькими генерациями. Более ранний микроклин-пертит, нерешетчатый, триклинный с веретеновидными пертитовыми вростками слагает основную массу тел пертозитов. Он в значительной степени замещается поздним шахматным и пятнистым альбитом, иногда почти полностью. Помимо описанного калиевого полевого шпата наблюдается значительное количество микроклина второй генерации, тонкорешетчатого пертитового. Наиболее поздний в этих породах — амазонит, образующий отдельные крупные вкрапленники или агрегаты как в центральных частях некоторых тел пертозитов, так и в краевых биотитизированных зонах. Амазонит отличается значительным разнообразием окрасок от бледно-бирюзовой до ярко-голубой. Многие кристаллы характеризуются зональным распределением окраски: в центре — голубая, по краям — розовая. Калишпаты пертозитов, так же как самих

гранитов, являются рубидийсодержащими разностями. Концентрация рубидия в них составляет 0,07—0,28%.

Биотит из пертозитов образует мелкие свежие блестящие чешуйки черного цвета. Часто наблюдаются сростки биотита и мусковита. Светопреломление биотита из пертозита несколько ниже, чем из гранита и составляет 1,652—1,662. Химический состав этой слюды характеризуется повышенными содержаниями глинозема, воды, фтора и окисного железа (табл. 56).

Таблица 61  
Содержание щелочных металлов в пертозитах (апогранитовая формация), %

Пертозит	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb	Аналитик
Светло-розовый альбитизированный	4,05	3,94	0,0016	0,088	0,005	46	И. А. Новик
То же	4,34	5,12	0,0038	0,095	0,0003	45	То же
» »	5,50	3,17	0,009	0,137	He обн.	48	« »
» »	3,62	2,8	0,017	0,104	0,0003	35	А. Г. Котько
» »	5,0	2,66	0,0014	0,077	He обн.	63	То же
» »	5,2	2,79	0,0028	0,072	» »	70	» »
Белый	5,2	4,75	0,0022	0,052	» »	101	» »
»	6,25	2,90	0,011	0,155	0,0012	41	» »
»	6,13	0,18	0,022	0,120	0,0016	51	» »
»	3,13	2,5	0,006	0,095	0,0016	33	» »
»	5,0	2,68	0,005	0,075	He обн.	71	» »
Кварцевый	3,82	2,95	0,0077	0,076	» »	36	» »
»	3,38	2,50	0,0027	0,070	» »	48	» »
Биотитовый	9,5	3,40	0,093	0,236	0,0031	41	» »
»	10,5	3,17	0,014	0,140	0,0005	75	» »
»	7,2	0,08	0,016	0,180	0,0031	40	А. Ф. Петрусь

Примечание. Метод определения пламеннотометрический

Высокая железистость позволяет отнести эту слюду к сидерофилиту. Пертозитовый сидерофиллит отличается понижением концентрации лития (0,18) и рубидия (0,13%) относительно гранитовой слюды. Калий-рубидиевое отношение составляет 50.

По сравнению с пержанскими гранитами пертозиты — более щелочные породы (табл. 57). Общее содержание щелочей в них составляет 10—12% при значительных колебаниях калия и натрия; содержание Li, Rb, Cs, так же как и в гранитах, зависит от их минерального состава (табл. 61). Так, в кварцевых разностях 0,007—0,009% лития, что ниже, чем в гранитах; 0,07—0,08% рубидия; цезия нет; в мономинеральных полевошпатовых пертозитах содержание лития уменьшается до 0,003%, а рубидия возрастает до 0,13%; в биотитизированных разностях резко возрастают концентрации всех редких металлов: лития до 0,093, рубидия до 0,236 и цезия до 0,0031%. Пертозиты по сравнению с пержанскими гранитами обогащены рубидием и цезием.

## Содержание щелочных металлов в минералах из пород апогранитовой формации, %

Минерал	Порода	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb	Аналитик
Биотит	Гранит	1,30	0,10	0,033	0,1485	0,0015	9,6	А. Ф. Петрусь
Сидерофиллит	»	4,70	0,12	0,378	0,621	0,0233	7,6	А. И. Козаченко
»	»	3,80	0,10	0,271	0,543	0,0139	7,0	То же
»	»	4,70	0,08	0,068	0,233	0,0078	20,5	» »
»	»	5,88	0,93	0,266	0,543	0,029	11,0	» »
»	»	7,00	1,00	0,271	0,538	0,0277	13,0	А. Ф. Петрусь
»	»	4,80	0,01	0,366	0,582	0,013	8,3	То же
»	»	5,80	0,05	0,222	0,538	0,0022	10,8	» »
»	»	6,90	0,16	0,303	0,693	0,015	10,0	» »
»	Пегматоидный гранит	7,00	0,17	0,451	0,1650	0,003	15,0	» »
»	Пертозит	4,78	0,06	0,0089	0,092	0,0018	53,0	» »
»	Гранит-порфир	4,90	0,10	0,271	0,649	0,022	7,7	» »
»	То же	4,10	0,12	0,340	0,722	0,032	6,0	» »
Протолитионит	Гранит	6,20	0,18	0,543	0,699	0,029	9,0	» »
Микроклин-пертит	»	4,8	2,10	—	0,146	—	33	» »
То же	»	5,74	2,20	—	0,145	—	38	» »
» »	»	4,96	2,64	—	0,142	—	35	» »
» »	»	4,80	2,10	—	0,145	—	33	» »
» »	»	4,20	2,64	—	0,134	—	31	» »
» »	»	3,12	2,10	0,001	0,072	—	43	» »
» »	»	12,00	0,36	—	0,298	—	40	» »
Амазонит	»	9,40	0,40	—	0,253	0,0011	37	» »
Альбит	Альбитит	0,10	5,50	—	Следы	0,0019	—	» »
»	»	0,46	4,40	—	0,66	—	—	» »

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический

Важное индикаторное значение имеет калий-рубидиевое отношение, которое зависит от степени альбитизации породы, ведущей к выносу калия и накоплению рубидия. Оно изменяется от 66,5 в пегматоидных гранитах до 30,9 в гранитах с голубым кварцем. В пертозитах это отношение относительно стабильно и близко к отношению в собственно пержанских гранитах — 33—75 (среднее 48).

Минералы-носители редких металлов в пержанских гранитах и пертозитах — слюды и полевые шпаты (табл. 62). Наиболее низкие содержания этих металлов наблюдаются в биотите из пегматоидных гранитов, наиболее высокие — в сидерофиллите из зон биотитизации в пержанском граните: 0,543% лития, 0,722% рубидия и 0,032% цезия. Последнее свидетельствует о локальном накоплении редких щелочных элементов на заключительных этапах формирования апогранитов. В полевых шпатах прослеживается тенденция к накоплению рубидия на более поздних этапах этого процесса. Так, в микроклин-пертите из пержанских гранитов концентрация рубидия составляет 0,138—0,146%. В более позднем бледно-розовом шпате из кварц-полевошпатового пертозита количество рубидия увеличивается до 0,288% и в амазоните — до 0,253%. В альбите из прожилков в зонах альбитизации обнаружен только цезий (0,0019%). В целом породы апогранитовой формации Суцано-Пержанской зоны относительно обогащены редкими щелочными элементами.

**Приазовский массив.** В Приазовье породы метасоматического генезиса развиты ограниченно. Они встречаются в Каменногильском, Екатериновском, Стародубовском, Октябрьском и, в меньшей степени, в Южно-Кальчикском и Кальмиусском (южная часть) массивах. В Западном Приазовье они связаны с пегматитами. Наиболее детально изучено распределение редких щелочных металлов в различной степени альбитизированных и грейзенизированных гранитах сел Екатериновки, Стародубовки и Каменных Могилок, которые могут быть отнесены к апогранитовой формации (Куц, Мищенко, 1963). Постмагматические процессы в этих гранитах проявились относительно слабо. Более ранний и полный — альбитизация, обусловившая образование лейстовидного альбита и сопровождавшаяся кристаллизацией флюорита. Более поздний — мусковитизация, которая привела к образованию серицита по полевым шпатам, мусковита по биотиту и полевым шпатам и сопровождалась выделением флюорита и частичным окварцеванием пород. Наиболее полно эти процессы проявились на приконтактовых участках каменногильских гранитов с вмещающими мигматитами, в результате чего здесь сформировались породы, по минеральному и химическому составу приближающиеся к апогранитам Забайкалья и Казахстана.

Екатериновский массив (5—6 км<sup>2</sup>) расположен в верхнем течении р. Западного Кальчика у с. Екатериновки и приурочен к пересечению двух тектонических зон — субмеридиональной Мануильской и субширотной Зачатьевской. Он сложен розовыми порфиридовидными сменяющимися в северо-восточной части массива серыми крупнозернистыми гранитами.

Массив Каменные Могилы (8—10 км<sup>2</sup>) расположен в верховье р. Каратыша. Интрузия каменномогильских гранитов приурочена к месту пересечения субмеридионального разлома с зоной трещиноватости северо-западного направления. Контакты интрузии с вмещающими мигматитами и гранодиоритами резкие и имеют углы падения 35—85°.

Стародубовский массив расположен в районе с. Камышеватки. В строении его преобладают розовые среднезернистые до крупнозернистых биотитовые и мусковит-биотитовые граниты со следами альбитизации, окварцевания и мусковитизации.

Общим для всех трех массивов являются приуроченность к пересечению зон разломов, одинаковый возраст (1700—1800 млн. лет), близкий состав породообразующих и акцессорных минералов и сходные проявления постмагматических процессов. Сочетание и наложение процессов альбитизации, грейзенизации, окварцевания, флюоритизации и серицитизации привело к образованию пород, которые фактически являются апогранитами.

Минеральный состав этих пород изменяется в значительных пределах. Содержание кварца достигает 45%. Калиевый полевой шпат обычно преобладает над остальными минералами и иногда уступает только кварцу. Представлен он микроклином и микроклипертитом. В шлифах наблюдаются две генерации микроклина. В отличие от раннего, поздний микроклин часто имеет двойниковую решетку и характеризуется наличием пертитов сегрегационно-метасоматического типа. Количество плагиоклаза сопоставимо с содержанием калиевого полевого шпата. Характерно интенсивное проявление серицитизации и ограниченное мусковитизации. По составу плагиоклаз отвечает альбиту и реже альбит-олигоклазу № 15 (Елисеев, Кушев, Виноградов, 1965). Биотит — главный темноцветный породообразующий минерал. Его содержание изменяется от 1 до 10%, а в зонах биотитизации достигает 40%. Содержание мусковита колеблется от 2—3 до 40%. В большинстве случаев — это вторичный минерал, развивающийся по биотиту и плагиоклазу.

Граниты рассматриваемых массивов имеют своеобразный состав акцессорных минералов: флюорит, топаз, колумбит, ксенотим, касситерит, монацит, паризит, бастнезит, циртолит, турмалин и другие, относительно редко встречающиеся в гранитах Приазовья и всего Украинского щита. В то же время почти полностью отсутствуют такие характерные акцессорные минералы гранитов, как апатит, магнетит и циркон. Геохимические особенности этих гранитов обусловлены повышенным содержанием кремния, калия, натрия, фтора и пониженным — железа, титана, кальция и магния.

Содержания лития, рубидия и цезия в гранитах Каменных Могил приведены в табл. 63. Среднее содержание лития в крупнозернистых разностях составляет 0,030%, в среднезернистых — 0,031% и в мелкозернистых — 0,015%. Уменьшение содержания лития в мелкозернистых разностях обусловлено уменьшением в них количества биотита и мусковита, главных концентраторов этого элемента.

Среднее содержание рубидия постепенно возрастает от мелкозернистых (0,048%) и среднезернистых (0,052%) гранитов к крупнозернистым (0,057%), что связано с увеличением количества калиевых полевых шпатов. Максимальная концентрация лития и рубидия связана с породами зон грейзенизации, которые представлены биотит-альбитовыми и мусковит-альбитовыми грейзенами. По данным И. К. Пятенко, А. А. Ситнина, Л. Ф. Лавриненко (1966) и

Таблица 63  
Содержание редких щелочных металлов в породах апогранитовой формации Приазовья, %

Массив	Гранит	Количество определений	Li			Rb			Cs
			От	До	Среднее	От	До	Среднее	
Каменноугольский	Розовый среднезернистый	50	0,010	0,065	0,01	0,030	0,100	0,052	0,0004
	Розовый крупнозернистый	8	0,015	0,042	0,030	0,030	0,080	0,057	0,0005
	Розовый мелкозернистый	10	0,001	0,055	0,015	0,034	0,070	0,048	Не опр.
	Аплитоидный Альбитизированный	6 2	0,020 0,008	0,040 0,016	0,032 0,012	0,040 0,040	0,060 0,060	0,050 0,050	То же 0,0011
Екатериновский	Розовый среднезернистый	44	0,005	0,040	0,016	0,028	0,098	0,054	0,0005
	Серый биотитовый	2	—	—	0,008	—	—	0,018	0,0001
	Серый (зона биотитизации)	2	0,040	0,060	0,050	0,051	0,110	0,080	0,0005

Примечание. Метод определения лития и рубидия спектральный, аналитики — И. П. Цыбкин и Н. Д. Дубицкая; метод определения цезия пламенифотометрический, аналитик А. Г. Котыко

К. И. Розанова, Д. Л. Минеева (1973), содержание лития в них достигает 0,1% и рубидия — 0,088%. Однако такие грейзенизированные породы в пределах массива распространены ограниченно. В целом граниты массива Каменные Могилы с учетом грейзенизированных разностей характеризуются следующими средними содержаниями редких щелочных металлов: 0,033% лития, 0,056% рубидия, 0,0006% цезия.

Для гранитов Екатериновского массива (табл. 63) выведены такие средние содержания: 0,015% лития, 0,053% рубидия, 0,0004% цезия.

Таким образом, екатериновские граниты по сравнению с каменноугольскими содержат в два раза меньше лития при примерно одинаковой концентрации рубидия и цезия.

Статистический анализ данных показывает, что граниты обоих массивов характеризуются нормальным распределением содержания рубидия и логнормальным — лития (Куц, Мищенко, 1963). Рубидий распределен в них относительно равномерно, а литий связан

Таблица 64

Распределение лития и рубидия в минералах апогранитов Приазовья

Место отбора пробы	Минерал	Содержание, %		Количество элемента в минерале в пересчете на 1 г породы %	Доля элемента в минерале, %
		минерала в породе	элемента в минерале		
Каменные Могилы	Литий (в породе 0,019 % Li)				
	Плагиоклаз	27,8	0,006	0,0017	8,9
	Микроклин	29,9	0,003	0,0009	4,7
	Кварц	37,4	0,004	0,0015	7,9
	Биотит	3,2	0,240	0,0077	40,5
	Мусковит	1,4	0,300	0,0045	23,7
	Сумма	99,7	—	0,0163	85,7
	Рубидий (в породе 0,06 % Rb)				
	Плагиоклаз	27,8	0,028	0,0078	13,0
	Микроклин	29,9	0,090	0,0259	44,8
	Кварц	37,4	0,011	0,0041	6,8
	Биотит	3,2	0,330	0,0106	17,7
Мусковит	1,4	0,500	0,0070	11,7	
Сумма	99,7	—	0,0564	94,0	
с. Екатериновка	Литий (в породе 0,014 % Li)				
	Плагиоклаз	28,3	0,005	0,0014	10
	Микроклин	28,2	0,002	0,0006	4,3
	Кварц	39,0	0,003	0,0012	8,6
	Биотит	2,8	0,208	0,0058	41,4
	Мусковит	1,2	0,300	0,0040	28,6
	Сумма	99,5	—	0,0130	92,9
	Рубидий (в породе 0,05 % Rb)				
	Плагиоклаз	28,3	0,026	0,0075	15,0
	Микроклин	28,2	0,070	0,0197	39,4
	Кварц	39,0	0,012	0,0047	9,8
	Биотит	2,8	0,288	0,0081	16,2
Мусковит	1,2	0,500	0,0060	12,0	
Сумма	99,5	—	0,0460	92,4	

с определенными минералами. Такой вывод подтверждается результатами анализа мономинеральных фракций микроклина, плагиоклаза, кварца, биотита и мусковита, а также расчетом количества этих элементов, приходящегося на каждый минерал (табл. 64). Свинец трех четвертей лития в изучаемых гранитах сосредоточено в слюдах, хотя сумма биотита и мусковита в них не превышает 4,5%. Слюды

являются главными минералами-носителями и концентраторами лития. На плагиоклаз приходится примерно 10%, на микроклин — 5% и на кварц — до 8% лития всей породы. Если учесть, что в большинстве случаев биотит в гранитах с. Екатериновки и Каменных Могил резко преобладает над мусковитом и его содержание иногда достигает 10% и больше, можно считать его главным минералом-носителем лития. Рубидий по сравнению с литием распределен в минералах гранитов более равномерно. Основное его количество сосредоточено в микроклине (40—45%). На слюды приходится до 30%, на плагиоклаз — около 15% и на кварц — примерно 8%.

Таким образом, литий накапливается в одном-двух минералах, а главное количество рубидия рассеяно в нескольких. Характер распределения лития в гранитах зависит в основном от распределения в них биотита.

Граниты Стародубовского массива от рассмотренных выше отличаются минимальным содержанием лития и рубидия, которое лишь на немного выше среднего для гранитов СССР (Лавриненко, Мищенко, 1969). Среднее содержание лития в биотитовых и мусковит-биотитовых разностях составляет соответственно 0,0048 и 0,0040%. Наиболее высокое содержание лития характерно для мусковитовых гранитов (до 0,0078%). Помимо тесной связи с рубидием, для лития характерна постоянная положительная корреляция с фтором.

Распределение рубидия подчиняется нормальному закону. Его среднее содержание постепенно возрастает от биотитовых (0,0296%), к мусковит-биотитовым (0,0329%) и мусковитовым (0,04%) гранитам.

Содержание цезия в гранитах Стародубовского массива ниже среднего для кислых пород и лишь в значительно измененных постамагматическими процессами разностях достигает 0,0016%. В среднем оно составляет 0,0004%.

В Южно-Кальчнкском массиве (Могила Сторожевая, с. Серединовка), на контакте граносенитов и вмещающих мигматитов развиты кварц-полевошпатовые породы с переменной ролью гастингсита, лепидомелана и полевых шпатов; эти породы можно также отнести к апогранитовой формации. Содержания редких щелочных металлов в них на уровне кларковых. В зонах, сложенных высокожелезистым биотитом, а также в сегрегационных выделениях биотита из фельдшпатизированных гнейсов, содержание лития не поднимается выше 0,05% и рубидия — 0,1%.

#### *Метасоматиты альбититовой формации*

Породы существенно альбитового состава образуются как при магматических, так и при метаморфических процессах. К собственно альбититам, по Н. П. Семененко (1963) и А. И. Стрыгину (1970), относятся породы гидротермально-метасоматического генезиса. Основным фактором, обуславливающим их образование, является высокий потенциал натрия в интенсивно фильтрующихся растворах. Н. П. Семененко (1963) выделяет альбититы: I — в пег-

матитах, как продукт альбитовой фазы пегматитового процесса; 2 — в нефелиновых сиенитах, как крайний продукт мариуполитизации; 3 — в гранитах, мигматитах и других кислых образованиях; 4 — в железисто-кремнистых формациях; 5 — в мигматитах и гнейсах, как продукт бариево-натриевого метасоматоза (базавлукиты); 6 — в вулканогенных кислых и основных толщах; 7 — в ультрабазитах и известковых толщах.

Петрографическая классификация альбититов разработана А. И. Стрыгиным (1970). В ее основу положены текстурно-структурные признаки: 1) крупнозернистые альбититы с массивной или директивной текстурой; 2) мелкозернистые массивные или гнейсовидные альбититы. Видовое их название определяется по преобладающему темноцветному минералу. В зависимости от количественного соотношения светлых и фемических составных частей выделяются лейкократовые, мезократовые и меланократовые разности альбититов. Геологическое положение альбититов среди образований Украинского щита весьма разнообразно. Согласно Г. И. Каляеву (1965), они встречаются как в геосинклинальных зонах, так и в платформенных блоках. В большинстве случаев они приурочиваются к линейным тектоническим зонам, образующимся в периоды стабилизации регионов в условиях платформенного режима (Кушев, 1970). Благоприятны для формирования альбититов оперяющие зоны контактов тектонических блоков, а также эндо- и экзоконтактов отдельных массивов. Наиболее крупными и лучше изученными тектоническими зонами, в пределах которых развиты альбититы и альбитизированные породы, являются Каменско-Кировоградская, Звенигородско-Анновская и Явненско-Черкасская в Кировоградском блоке (Каляев, Комаров, 1971); Садковская в Новоград-Волыньском блоке (Гречишников, 1971); Ставище-Зубринская в Коростенском блоке (Бартошевский, 1955; Ивантишин и др., 1957); Житомирская в Житомирском блоке, Черниговская и другие в Приазовском блоке (Царовский, 1958а, б, 1965; Кушев, 1970).

Альбититы могут слагать отдельные тела, группы тел, а также зоны в крупных зональных телах метасоматитов, обычно согласно залегающие во вмещающих породах. Наблюдаются тела жилообразной, пластообразной, плитообразной и линзовидной форм. Вмещающими для альбититов служат породы различного состава; однако минеральный состав самих альбититов довольно однообразен и выдержан для всей территории щита. Среди них выделяются микроклин-альбитовые кварцсодержащие и бескварцевые разности. По составу темноцветных минералов различают рибекитовые, эгириновые, гидробиотитовые, хлоритовые, ферригастингситовые и эпидотовые разности, а также переходные, в которых содержатся два темноцветных минерала — рибекит-эгириновые, хлорит-эпидотовые, актинолит-эпидотовые и др. Мелкие тела альбититов обычно представлены одной разновидностью; в крупных телах часто проявляется зональность. Внешние зоны таких тел сложены биотитовыми разностями, в средних преобладают хлоритовые, а в центральных —

рибекитовые или рибекит-эгириновые, что отражает повышение активности натрия от периферии к центру.

В зональных телах альбититы ассоциируют со щелочными сиенитами, а также с альбитизированными породами, среди которых наибольшая интенсивность альбитизации наблюдается в биотитовых гнейсах и мигматитах. На некоторых участках альбититы сопровождаются измененными породами с повышенным содержанием темноцветных минералов, что указывает на вынос фемических элементов к периферии тел при формировании альбититов.

Распределение редких щелочных металлов в альбититах разного состава и из различных районов щита, а также во вмещающих их альбитизированных породах показано в табл. 65.

Содержание лития в альбититах чаще всего ниже порога чувствительности существующих аналитических методов. Закономерной приуроченности обнаруженных его концентраций (0,0016—0,0055%, среднее 0,001%) к какой-либо разности альбититов или к определенному району не наблюдается. Обеднены литием и вмещающие альбитизированные граниты. В то же время в биотитизированных гранитах и мигматитах литий содержится в количестве от 0,004 до 0,013% (среднее 0,008%). Такой характер распределения, возможно, свидетельствует о выносе лития во вмещающие породы в процессе дебазификации при формировании альбититов. Литий в условиях метасоматоза проявляет геохимическое сродство к железу и мигрирует вместе с ним.

Рубидий в альбититах содержится в количестве от 0,004 до 0,05%, проявляя преимущественную приуроченность к разностям с повышенным содержанием калия. Его концентрация близка к содержанию в неизмененных вмещающих породах, что позволяет считать рубидий реликтовым элементом. На участках наиболее глубокой альбитизации, где натрий полностью вытесняет калий, вместе с последним выносятся и рубидий. Поэтому среднее содержание рубидия в мономинеральных альбититах составляет только 0,009%, что ниже его кларка для земной коры (Виноградов, 1962). Значение калий-рубидиевого отношения в альбититах также подвержено существенным колебаниям, но в основном находится в пределах 90—386, лишь в пироксеновых разностях увеличиваясь до 625. Альбититы, залегающие в апогранитах, наследуют от последних низкое значение этого отношения (33—43). Полученные данные показывают, что альбитизация почти не изменяет первоначального соотношения калия и рубидия, характерного для пород каждого района.

Цезий в альбититах еще более рассеян, чем литий. Обычно его содержание составляет 0,0002—0,0005% и лишь в мономинеральных альбититах из апогранитов увеличивается до 0,0019%. По-видимому, в процессе альбитизации цезий выносятся вместе с железом и литием, но в отличие от последнего несколько интенсивнее накапливается в зоне отложения оснований, представленной породами, обогащенными хлоритом и роговой обманкой. Максимальная его концентрация в таких образованиях составляет 0,0028%.

Содержание щелочных металлов в метасоматитах альбититовой формации (центральная часть УЩ). %

Порода	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb	Аналитик
Рибекитовый альбитит	0,10	3,74	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	А. Ф. Пет- русь
То же	3,46	1,68	» »	0,0177	» »	203	То же
» »	0,12	4,04	» »	Не обн.	0,0003	—	» »
» »	0,28	4,60	» »	» »	0,0002	—	» »
» »	0,28	4,60	» »	» »	Не обн.	—	» »
» »	0,62	2,98	0,0055	0,022	» »	—	» »
Хлорит-рибекитовый альбитит	0,32	4,26	Не обн.	Не обн.	» »	—	» »
Рибекит-эгириновый альбитит	0,24	3,90	» »	» »	» »	—	» »
То же	0,30	3,86	0,0033	» »	» »	—	» »
» »	0,14	4,00	Не обн.	0,0165	» »	—	» »
Эгирин-рибекитовый альбитит	0,12	3,90	» »	Не обн.	» »	—	» »
Рибекит эгирин-хлоритовый альбитит	0,02	4,00	» »	» »	» »	—	» »
То же	0,12	4,04	» »	» »	0,0003	—	» »
Эпидотовый альбитит	1,66	3,10	0,0055	0,0189	Не обн.	92	» »
То же	0,20	3,90	Не обн.	Не обн.	» »	—	» »
» »	0,06	3,60	0,0016	0,0005	0,0005	120	А. И. Самчук
Хлорит-эпидотовый альбитит	4,25	4,83	Не обн.	0,0114	Не обн.	386	И. А. Новик
Биотит-эпидотовый альбитит	1,40	2,46	» »	0,0111	Не обн.	127	А. Ф. Пет- русь
Пироксеновый альбитит	2,50	4,34	Не обн.	0,0049	0,0004	625	И. А. Новик
Мономинеральный альбитит	0,36	7,35	» »	0,004	0,0003	90	То же
Лейкократовый альбитит	1,60	1,88	Не обн.	0,02	Не обн.	80	А. Ф. Пет- русь
То же	0,98	5,27	0,0016	0,029	» »	33	А. Г. Котько
Мономинеральный альбитит	0,10	5,50	Следы	Следы	0,0019	—	То же
Микроклин-альбитовый альбитит	2,25	4,75	0,0022	0,052	Не обн.	43	» »
Альбитизированный биотитовый гранит	3,12 0,06	2,10 4,40	Не обн. » »	0,011 0,011	» » » »	— —	А. Ф. Пет- русь То же
Альбитизированный гранит с гранатом и хлоритом	2,9	1,94	» »	0,01	» »	290	» »
Альбитизированный гранит с биотитом и эпидотом	3,50	2,34	» »	0,0155	» »	233	» »
Альбитизированный гранит с биотитом, эпидотом, гранатом	3,24	1,88	» »	0,0166	» »	202	» »

Порода	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb	Аналитик
Альбитизированный пегматоидный гранит	3,50	2,10	0,0055	0,0155	Не обн.	238	А. Ф. Петрусь
То же	5,90	2,22	Не обн.	0,0144	» »	425	То же
» »	3,86	1,64	» »	0,0211	» »	184	» »
Альбитизированный пегматит	5,14	4,04	» »	0,0399	» »	132	» »
Альбитизированный биотит-амфиболовый гнейс	1,52	2,34	0,0077	0,0066	» »	253	» »
Альбитизированный биотитовый гнейс	2,00	3,30	Не обн.	Не обн.	» »	—	» »
Меланократовые мигматиты из контактов с альбититами	—	—	0,011	0,033	0,0014	—	» »
Меланократовые мигматиты из контактов с альбититами	—	—	0,007	0,010	Не обн.	—	» »
То же	—	—	0,004	0,013	0,0028	—	» »
» »	—	—	0,004	0,016	0,0012	—	» »
» »	—	—	0,008	0,018	0,0014	—	» »
» »	—	—	0,011	0,033	0,0012	—	» »
» »	—	—	0,013	0,018	0,0019	—	» »

Примечания: 1. Метод определения пламеннофотометрический.  
2. Коллекция Л. Р. Казакова.

В целом можно отметить, что метасоматиты альбититовой формации резко обеднены редкими щелочными элементами по сравнению с вмещающими породами и метасоматитами других типов. Вынос их из зон альбитизации происходил отдельно: в стадию дебазификации выносились литий и цезий и отлагались в приконтактных зонах вместе с вынесенными основаниями, рубидий выносился вместе с калием на этапе альбитизации.

### Метасоматиты грейзеновой формации

Образования грейзеновой формации на Украинском щите развиты локально и чаще всего приурочены к тектоническим контактам пород и зонам катаклаза. Они образуются по кислым породам — гранитам и апогранитам, щелочным сиенитам, осадочно-вулканогенным образованиям основного и ультраосновного состава и др. Но несмотря на разнообразие исходных пород состав их в подавляющем большинстве довольно однообразен.

Грейзены по кислым породам. Большая часть грейзенов, образованных по гранитам и апогранитам, относится к

кварц-мусковитовой фации. Значительно меньше развиты кварц-сидерофиллитовые, флюорит-мусковитовые и протолитионитовые грейзены, причем встречаются они чаще всего среди кварц-мусковитовых. Сидерофиллитовые грейзены не образуют самостоятельных тел, а обычно слагают оторочки вокруг полевошпатовых метасоматитов — пертозитов. Наблюдается также сидерофиллитизация различной интенсивности и самих пертозитов, вследствие чего образуются сидерофиллитовые пертозиты, содержащие до 20% слюды. Для грейзенов по гранитам и апогранитам характерна четкая сланцеватость, обусловленная субпараллельной ориентировкой слюд, а также наличие округлых выделений серого кварца, придающих им вид очковых сланцев. Особенностью их минерального состава является реликтовый полевой шпат исходных пород.

Породообразующие минералы кварц-мусковитовых грейзенов — мусковит, кварц, флюорит и реликтовый микроклин-пертит, содержащиеся в различных количествах. Акцессорные минералы довольно разнообразны. В грейзенах, образованных по апогранитам, наблюдаются флюорит, касситерит, ганит и эвклаз. Специфические акцессорные минералы мусковитовых грейзенов — высокогафниевый редкоземельный темно-серый циртолит-хагаталит и касситерит. В некоторых грейзенах встречается виллемит.

Мусковит в грейзенах содержится в количестве от единиц до 100%, отличается высокими железистостью и светопреломлением (1,604—1,610). Образует узкие пластинки светло-салатового, светло-желтого, реже красновато-бурого цвета, ожелезненные в результате пропитывания тонкораспыленным гематитом. В таком гематитизированном мусковите наблюдается повышенная концентрация свинца и цинка. Повышенное содержание железа и кремнезема в мусковите из грейзенов приближает его к феррофенгиту, что видно из химического анализа и кристаллохимической формулы минерала (табл. 66, ан. 1).

Редкие металлы в мусковите из грейзенов ведут себя избирательно. В светлых разностях от 0,002 до 0,016% лития; в ожелезненных — его концентрация повышается до 0,04%. Рубидий обнаруживает обратную тенденцию. В светлых слюдах — 0,16—0,69%, в ожелезненных — до 0,066%. Цезий не обнаружен.

Сидерофиллит образует скопления ориентированных в одном направлении блестящих пластинок черного цвета ( $n_g = 1,648$ ). Он развивается в промежутках между кристаллами микроклин-пертита и иногда тесно ассоциирует с более поздним мусковитом. В таких сростках двух слюд встречается до 0,027% цезия. Акцессорные элементы, так же как и акцессорные минералы, приурочены к определенным разностям грейзенов. Для кварц-мусковитовых и флюорит-мусковитовых фаций характерны цирконий, гафний, олово, свинец, ниобий и редкие земли; для сидерофиллитовых грейзенов — бериллий, олово, цинк и др.

Содержание редких щелочных металлов в грейзенах подвержено значительным колебаниям, что видно из табл. 67. Они определяются

изменениями их минерального состава и, в первую очередь, содержанием слюд и реликтовых полевых шпатов. В них содержится от 0,001 до 0,041% лития; в разностях с малым количеством слюд, например, в существенно кварцевых грейзенах лития нет. Среднее

Таблица 66

Химический состав слюд грейзеновой формации, %

Компонент	Мусковит из мусковитового грейзена			Биотит из биотитового грейзена			Флогопит из флогопитового грейзена	
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	45,70	45,61	49,09	42,31	35,08	36,44	42,00	40,45
TiO <sub>2</sub>	0,23	0,03	0,20	0,65	2,18	1,35	0,27	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,07	37,19	32,30	17,22	15,93	16,13	12,49	13,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,45	0,52	2,99	2,30	2,66	2,69	2,05	2,18
FeO	1,44	0,07	1,44	16,27	18,82	18,43	7,85	7,75
MnO	0,07	сл.	0,03	0,27	0,16	0,08	0,12	0,10
MgO	0,83	0,60	0,62	9,79	12,78	11,17	21,34	22,44
CaO	0,43	0,14	0,25	1,20	0,07	0,28	0,76	0,84
Na <sub>2</sub> O	0,32	1,08	0,80	0,44	0,28	0,40	0,14	0,20
K <sub>2</sub> O	10,86	10,12	10,34	6,20	8,77	9,34	8,62	8,45
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,19	0,01	—	0,23	0,07	0,23	—
H <sub>2</sub> O гигр.	0,08	0,18	0,08	—	0,17	0,11	0,11	0,20
П. п. п.	4,60	4,66	4,50	2,83	3,09	3,10	4,16	3,58
NiO	—	—	—	0,02	—	—	—	—
Li <sub>2</sub> O	0,04	—	—	0,03	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	0,02	—	—	0,15	—	—	—
С у м а	100,12	100,41	99,65	99,60	100,37	99,59	100,14	99,74
Плотность	—	—	2,689	—	—	2,898	—	2,850
$\rho_m$	—	—	—	1,645	1,636	1,639	1,596	—

Кристаллохимические формулы:

- 1 —  $(K_{0,93}Na_{0,04}Ca_{0,03})_1(Al_{1,59}Fe_{0,2}^{2+}Fe_{0,1}^{3+}Mg_{0,1}Ti_{0,01}Li_{0,004}Mn_{0,004})_2 \times$   
 $\times (Si_{3,09}Al_{0,89})_3,98(O_{9,92}OH_{0,08})_{10,0}(OH)_{2,0}$
- 2 —  $(K_{0,84}Na_{0,14})_0,98(Mg_{0,05}Fe_{0,05}Al_{1,90})_2,00(Si_{3,01}Al_{0,99})_4O_{22}(OH)_{2,03}$
- 3 —  $(K_{0,95}Ca_{0,02})_0,97(Mg_{0,06}Fe_{0,08}^{2+}Fe_{0,15}^{3+}Al_{1,71})_2,00(Si_{3,15}Al_{0,83})_3,98O_{10}(OH)_{2,0}$
- 4 —  $(K_{0,62}Ca_{0,09})_0,71(Mg_{1,08}Fe_{1,03}^{2+}Fe_{0,12}^{3+}Al_{0,77})_3,00(Si_{3,14}Al_{0,74}Ti_{0,03})_3,91O_{10}(OH)_{1,38}$
- 5 —  $(K_{0,86}Na_{0,04}Ca_{0,01})_0,91(Mg_{1,46}Fe_{1,22}^{2+}Fe_{0,15}^{3+}Al_{0,26})_3,09(Si_{2,69}Al_{1,18}Ti_{0,13})_4,00O_{10}(OH)_{1,69}$
- 6 —  $(K_{0,90}Ca_{0,02}Na_{0,06})_0,98(Mg_{1,09}Fe_{1,19}^{2+}Fe_{0,16}^{3+}Al_{0,36})_3,00(Si_{2,81}Al_{1,11}Ti_{0,08})_4,00O_{10}(OH)_{1,60}$
- 7 —  $(K_{0,28}Na_{0,02}Ca_{0,05})_0,85(Mg_{2,27}Fe_{0,48}^{2+}Fe_{0,11}^{3+}Al_{0,05})_2,91(Si_{3,00}Al_{1,00})_4,00O_{10}(OH)_{1,97}$
- 8 —  $(K_{0,78}Na_{0,02}Ca_{0,06})_0,86(Mg_{2,43}Fe_{0,48}^{2+}Fe_{0,12}^{3+}Al_{0,16})_3,19(Si_{2,94}Al_{1,00})_3,94O_{10}(OH)_{1,72}$

содержание лития в мусковитовых грейзенах составляет 0,013%, что ниже, чем в апогранитах. Уровень содержания рубидия сравнительно высокий и составляет 0,04—0,205% (среднее — 0,099%). Цезий в мусковитовых грейзенах распределен очень неравномерно. Он или не устанавливается вовсе, или встречается в количестве до 0,0023%.

Сидерофиллитовые разности грейзенов по сравнению с мусковитовыми обогащены редкими элементами (табл. 67). Наблюдается

Таблица 67

Содержание щелочных металлов в грейзенах, развитых по гранитам и апогранитам (грейзеновая формация), %

Грейзен	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb	Метод определения	Аналитик
Мусковитовый	—	—	0,024	0,08	—	—	Сп	Н. Д. Дубицкая
Кварц-мусковитовый	—	—	0,012	0,065	—	—	»	И. П. Цыбкин
То же	—	—	0,039	0,087	—	—	»	То же
» »	—	—	0,012	0,068	—	—	»	» »
» »	—	—	0,025	0,115	—	—	»	» »
» »	—	—	0,007	0,087	—	—	»	» »
» »	—	—	0,0072	0,089	—	—	»	» »
Мусковит-кварцевый	1,70	3,20	0,004	0,061	Не обн.	30	»	» »
Полевошпато-мусковитовый	6,00	3,10	0,077	0,0027	0,0003	86	Пф	А. И. Самчук
Полевошпато-биотитовый	1,90	2,27	0,027	0,088	0,0005	20	»	А. Г. Котыко
Полевошпато-мусковитовый	3,75	0,12	0,018	0,013	Не обн.	27	»	И. А. Новик
То же	4,57	0,29	0,008	0,012	» »	41	»	То же
» »	5,80	0,12	0,039	0,192	0,0006	30	»	» »
» »	1,64	0,12	Не обн.	0,048	Не обн.	34	»	» »
Мусковит-кварцевый	2,50	0,15	» »	0,062	0,0008	40	»	» »
Полевошпато-мусковитовый	3,84	2,84	0,023	0,125	0,0013	31	»	» »
Мусковитовый	3,13	0,10	0,003	0,078	Не обн.	39	»	» »
Мусковит-кварцевый	2,97	0,12	0,001	0,098	» »	»	»	» »
То же	4,67	0,16	0,041	0,124	» »	37	»	» »
» »	5,32	0,12	0,010	0,080	0,0022	66	»	» »
Кварц-мусковитовый	4,53	0,12	0,005	0,134	0,0017	34	»	» »
Кварц-мусковитовый с полевым шпатом	2,58	1,60	0,007	0,092	Не обн.	28	»	» »
Биотит-мусковитовый с реликтами полевого шпата	2,50	2,50	0,011	0,081	» »	31	»	» »
То же	5,00	0,25	0,019	0,158	» »	65	»	» »
Биотит-мусковитовый	2,75	0,60	0,009	0,047	» »	59	»	» »
Кварц-мусковитовый	2,85	0,06	0,003	0,079	» »	36	»	» »
То же	6,13	0,11	0,019	0,154	» »	40	»	» »
» »	3,56	1,34	0,016	0,095	0,0013	37	»	» »
» »	3,75	1,0	0,019	0,128	0,0016	29	»	» »

Грейзен	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb	Метод определения	Аналитик
Кварц-мусковитовый	2,93	0,12	0,014	0,114	0,0018	26	Пф	И. А. Новик
То же	5,93	0,14	0,031	0,205	0,0023	29	»	То же
Полевощпато-мусковитовый	3,91	3,17	0,014	0,140	0,0005	28	»	» »
Кварц-биотитовый	3,33	0,18	0,081	0,310	0,008	35	»	» »
То же	3,75	0,45	0,085	0,205	0,0032	18	»	» »
» »	6,40	2,50	0,08	0,282	0,0036	23	»	» »
Полевощпато-биотитовый	4,78	0,06	0,013	0,133	0,0003	26	»	» »
Кварц-биотитовый	—	—	0,016	0,24	—	—	»	» »
Биотит-мусковитовый	5,60	0,04	0,316	0,699	0,027	—	»	» »

приуроченность повышенных концентраций редких металлов к определенным грейзеновым телам. Так, грейзены, образовавшиеся по щелочным сиенитам, обогащены по сравнению с другими разновидностями литием, рубидием и особенно цезием. Повышенные концентрации этих элементов наблюдаются также в мусковитовых и биотитовых грейзенах, где развиты тела пертозитов. При этом в процессах кислотного выщелачивания наблюдается различное поведение у отдельных металлов. Так, литий сравнительно мало концентрируется в этих условиях, в то время как рубидий обнаруживает явную тенденцию к накоплению. Цезий проявляет большую подвижность и накапливается на определенных участках.

Грейзены по эффузивно-осадочным образованиям основного и ультраосновного состава. Грейзеновые образования по основным и ультраосновным породам и связанная с ними минерализация редких щелочных элементов изучены недостаточно. О них имеются весьма ограниченные и отрывочные сведения как вообще, так и по Украинскому щиту.

В настоящее время в пределах этого региона известны только единичные случаи образования грейзенов в основных и ультраосновных породах. Грейзены залегают среди древнейших осадочно-вулканогенных пород возрастом более 3 млрд. лет, интродуцированных более молодыми гранитами. Осадочно-вулканогенные породы, образовавшиеся в геосинклинальных условиях, представлены разнообразными типами формаций: железисто-кремнистой (джерспилитовой), метабазитовой, метабазито-ультрабазитовой, кератофирсланцевой и интрузивной ультрабазитовой.

Метаморфическая толща осадочных и вулканических пород в зонах непосредственного развития грейзенов имеет очень слож-

ный состав и генезис исходных образований, а также характеризуется различной степенью метаморфизма. В геологическом разрезе области развития грейзенов по характеру исходного материала наиболее распространены вулканогенные продукты основного и ультраосновного состава, менее — осадочные глиноземисто-железисто-кремнистые образования. Глинистые осадочные продукты развиты весьма ограниченно.

Под влиянием наложенных процессов метаморфизма, проходивших в несколько фаз, вулканы основного состава были изменены в амфиболиты, апоспидиты, эпидиобазы, роговообманковые, гранат-роговообманковые, альбит-биотит-роговообманковые и другие сланцы. Ультрабазиты представлены продуктами излившихся лав типа пикритов, а также межпластовыми интрузивными телами перидотитов и отчасти пироксенитов. Среди толщи ультрабазитовых пород встречаются актинолититы, тремолититы, прохлорит-тремолитовые, прохлорит-актинолитовые, тальковые, тальк-хлорит-тремолитовые и другие сланцы, амфиболитизированные пироксениты, горнблендиты, талько-магнезиты, железисто-кремнистые и глиноземисто-железисто-кремнистые осадочные образования. Все они переработаны в железисто-силикатно-кварцевые роговики, кварциты и сланцы, а глинистые осадки — в глинистые сланцы и микрогнейсы.

Грейзены сформировались в результате высокотемпературного преобразования пород под влиянием щелочных растворов, обогащенных летучими компонентами и кремнеземом, на контакте гранитных массивов с толщами более древних метаморфизованных осадочно-вулканогенных пород. Они размещаются в апикальных частях гранитных массивов, а также в боковых вмещающих породах. Интрузивные рудоносные граниты, обусловившие метасоматические процессы, датируются по монациту 2600 млн. лет, а время образования мусковита из грейзенов соответствует 2260 млн. лет. Таким образом, по изотопным данным устанавливается генетическая связь грейзенов с гранитами и сравнительно небольшой разрыв во времени между ними, т. е. процессы грейзенизации проходили сравнительно в небольшом интервале времени, начиная от начала кристаллизации гранитной магмы.

На всем протяжении грейзеновых зон наблюдаются активные контакты гранитов с метаморфическими породами. В зоне контактов наблюдается густая сеть многочисленных инъекций — кварцевых, кварц-полевошпатовых, аплитовидных и аплит-пегматоидных жил различной мощности от сантиметра до метра.

Наиболее распространенной разновидностью интрузирующих гранитов являются розовато-серые, среднезернистые биотитовые граниты. Они состоят из плагиоклаза (30—65%), микроклина (5—30), кварца (10—35), биотита (6—13), мусковита (0—7%), эпидота, хлорита (до 3%), аксессуарных минералов и иногда граната.

Процессами грейзенизации были охвачены породы, находящиеся в зоне непосредственного контакта гранитов и метаморфических

пород, а также по обе стороны от контакта на расстоянии 300—350 м и реже 500 м. Однако влияние грейзенизации прослеживается на значительно большем расстоянии — до 800—1200 м.

Таким образом, метасоматические процессы проявились как в гранитах, так и в толщах метаморфических пород, однако обусловили различный характер минералообразования.

Под влиянием гидротермальных щелочных растворов, проходивших при высокой подвижности калия, в зоне грейзенов происходят интенсивное слюдообразование и окварцевание пород. В зависимости от характера исходного материала здесь образуются различные слюды — флогопит, биотит, мусковит и гидрослюда. В гранитах проходит интенсивный процесс мусковитообразования с выделением крупных чешуек мусковита (до 10 мм), количество которого местами достигает 30—40% и более. В метаморфических породах, отличающихся неоднородным составом, под влиянием калиевого метасоматоза образуются различные слюды по пироксенам, оливину, амфиболам, тальку, хлоритам, плагиоклазам и выделяется кварц. В зависимости от состава исходных пород метаморфической толщии находится и состав новообразованных слюд: в ультрасосновных породах образуется флогопит, в глиноземисто-железисто-кремнистых — биотит, а в глинистых — мусковит, что привело к возникновению различных грейзеновых фаций в пределах одного и того же участка. Выделяются кварц-флогопитовая, кварц-биотитовая и кварц-мусковитовая фации.

Кварц-флогопитовые грейзены, образовавшиеся по ультра- и, отчасти, метабазитам, развиты довольно широко. Для них характерны интенсивная флогопитизация и окварцевание исходных пород. Флогопитизация метаультрабазитов развита повсеместно; конечным продуктом ее является образование почти мономинеральных узких флогопитовых зон с реликтовыми зернами актинолита или тремолита в актинолит-тремолититах, прохлорита и тремолита в прохлорит-тремолитовых сланцах. Флогопитовые зоны, содержащие 75—80 и даже 95% флогопита, имеют мощность 5—40 см и больше.

Толщи метаультрабазитов насыщены жилами и прожилками кварцевого, плагиоклаз-кварцевого и гранитоидного состава мощностью от одного до 10—20 см, реже больше. Содержание в них флогопита, ассоциирующего с плагиоклазом, кварцем и сульфидными минералами, местами достигает 75—80%.

В метаультрабазитах последовательно развивается процесс грейзенизации с образованием метасоматических пород промежуточного состава, содержащих новообразованный флогопит наряду с реликтовыми тремолитами, актинолитами и реже прохлоритами. В грейзеновых породах полностью или частично сохраняются структурные и текстурные особенности гранонематобластовых исходных пород.

Флогопит из грейзенов (табл. 66; ан. 7, 8) характеризуется повышенным содержанием железа и кремнезема. Он образует удли-

ненной и неправильной формы пластинки желтовато-зеленого и желтовато-коричневого цветов.

Флогопитовые грейзены характеризуются устойчивой концентрацией редких щелочных элементов, которые почти полностью сосредоточены во флогопите. В последнем отмечаются высокие

Таблица 68

Содержание редких щелочных металлов во флогопитовых грейзенах (грейзеновая формация), %

Порода, минерал	Li	Rb	Cs
Флогопит	0,030	0,183	0,113
»	0,021	0,187	0,104
Зона флогопитизации	0,017	0,104	0,077
Зона флогопитизации среди ультрабазитов	0,030	0,155	0,073
Флогопит	0,062	0,155	0,069
»	0,050	0,0105	0,062
»	0,060	0,170	0,060
»	0,074	0,178	0,059
»	0,044	0,128	0,048
»	0,050	0,089	0,047
Тальк-карбонатная порода с флогопитом	Не обн.	Не обн.	0,046
Флогопит	0,029	0,042	0,044
Зона флогопитизации	0,044	0,144	0,043
»	Не обн.	Не обн.	0,038
»	»	»	0,034
»	0,053	0,080	0,029
Тальк-карбонатная порода с флогопитом	0,022	0,049	0,028
Кварц-плаггиоклазовая жила с флогопитом	0,047	0,112	0,028
Флогопит	0,033	0,085	0,028
Флогопитизированный хлорит-тремолитовый сланец	0,060	0,100	0,026
Плаггиоклаз-кварцевая жила с флогопитом	Не обн.	Не обн.	0,022
Кварц-плаггиоклазовая жила с флогопитовой оторочкой	»	»	0,017
Флогопитизированный актинолитит	0,007	0,002	0,014
Кварц-плаггиоклазовая жила с флогопитом	Не обн.	Не обн.	0,013
Флогопит	0,056	0,057	0,010
Плаггиоклаз-кварцевая жила с флогопитом	0,013	0,036	0,010
Зона флогопитизации	0,010	0,010	0,010
Зона флогопитизации в актинолититах	0,019	0,024	0,010
Флогопитизированный хлорит-актинолитовый сланец	Не обн.	Не обн.	0,019
Зона флогопитизации с сульфидами	0,032	0,060	0,016

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь

содержания цезия и, отчасти, рубидия и низкие — лития, который к тому же не всегда есть в этой слюде.

Относительно высокие содержания цезия отмечаются также в зонах флогопитовых грейзенов, где количество флогопита составляет 75—85%, в грейзенизированных тремолит-флогопитовых сланцах и плаггиоклаз-кварцевых жилах с флогопитом. В метультрабазитовых породах, менее интенсивно переработанных

процессами калиевого метасоматоза и с более низкими содержаниями флогопита, приближающимися к содержанию его в исходных породах, количество цезия снижается (табл. 68). В плагиоклазе из плагиоклаз-кварцевых жил и пород цезий не установлен.

Рубидий накапливается в зонах флогопитизации в количестве до 0,20—0,60%. В слабо флогопитизированных исходных породах содержание рубидия варьирует в пределах 0,02—0,04%. Литий количественно уступает рубидию и, тем более, цезию, он отмечается

Таблица 69

Содержание редких щелочных металлов в биотитовых грейзенах (грейзеновая формация), %

Порода, минерал	Li	Rb	Cs
Биотит	0,061	0,137	0,050
»	0,156	0,205	0,041
Зона биотитизации	0,082	0,133	0,035
Флогопит-биотитовая оторочка с сульфидами	Не обн.	Не обн.	0,034
Крупнокристаллический гранат-амфиболовый сланец	0,029	0,088	0,033
Узловатый гранат-хлорит-биотитовый сланец	0,041	0,084	0,029
То же	0,014	0,049	0,023
Кварц-плагиоклазовая жила с биотитом	0,026	0,039	0,200
Биотитизированный крупнокристаллический гранат-амфиболовый сланец	0,009	0,024	0,017
Биотит	0,007	0,031	0,013
»	0,006	0,048	0,011
Биотитизированный крупнокристаллический гранат-рогообманковый сланец	Не обн.	Не обн.	0,011
То же	0,009	0,025	0,010
Биотит	0,025	0,048	0,010
Жила кварца с биотитовой оторочкой	0,022	0,035	0,010

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь

во флогопите в незначительных концентрациях (0,02—0,04, редко 0,07%).

Кварц-биотитовые грейзены в толще метаультрабазитов развиты значительно меньше, чем флогопитовые. Они приурочены к прослоям глиноземисто-железисто-кремнистых пород в ультрабазитах, а также к некоторым разностям амфиболсодержащих пород.

В глиноземисто-железисто-кремнистых образованиях, представленных крупнокристаллическими гранат-амфиболовыми, узловатыми гранат-хлоритовыми и другими сланцами, под влиянием калиевого метасоматоза образуется крупночешуйчатый хаотически расположенный биотит. В процессе биотитизации крупнокристаллических гранат-амфиболовых сланцев биотит местами почти полностью замещает ранее существовавшие минералы, образуя зоны с содержанием биотита до 90%.

Биотитовые грейзены, так же как и флогопитовые, инъецированы густой сетью жил биотит-плагноклаз-кварцевого состава мощностью 5—20 см и реже больше. Количество биотита в этих жилах иногда достигает 50—85%. По химическому составу биотит из грейзенов отличается высоким содержанием железа и магния (табл. 66, ан. 4—6).

Биотитовые грейзены, так же как и флогопитовые, относительно обогащены редкими щелочными элементами, концентрирующимися в биотите (табл. 69).

Таблица 70

Содержание редких щелочных металлов в мусковитовых грейзенах (грейзеновая формация), %

Порода, минерал	Li	Rb	Cs
Мусковит	0,022	0,035	0,010
Мусковит из жилы гранита	0,029	0,100	0,010
Зона мусковитизации	0,002	0,006	0,002
Микрогнейс с зоной грейзенизации	0,004	0,008	0,001
Ставролит-двуслюдистый микрогнейс	0,006	0,009	0,001
Мусковитизированный гранит	0,002	0,012	0,001
То же	—	0,028	0,001
» »	0,003	0,014	0,001
» »	0,0060	0,0233	0,0003

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

Наиболее распространенные кварц-мусковитовые грейзены преимущественно развиты в краевых частях гранитных массивов, которые они окаймляют широкой полосой мощностью до 300 м.

Мусковитовые грейзены в метаморфических породах кристаллизовались в условиях высокотемпературного преобразования глинистых пород. В зоне развития мусковитовых грейзенов встречаются такие ассоциации пород: двуслюдисто-андалузит-ставролитовые, ставролит-двуслюдисто-кварцевые, ставролит-мусковитовые сланцы и микрогнейсы. Многочисленные жилы гранита и пегматита, пронизывающие толщи метаморфических образований, содержат в большом количестве крупночешуйчатый мусковит и кварц.

Химический состав мусковита из грейзенов приведен в табл. 66 (ан. 2, 3).

Накопления редких щелочных элементов в мусковитовых грейзенах не происходит. Наиболее низкое их содержание наблюдается в грейзенах, образованных по гранитам, где цезий отмечается в тысячных, рубидий в сотых и литий в тысячных долях процента (табл. 70). Содержание этих элементов в мусковитовых грейзенах среди метаморфических пород несколько возрастает: до 0,01% цезия, до 0,10% рубидия и до 0,029% лития.

В эту формацию объединяются породы, образовавшиеся в результате замещения основных и средних пород щелочными продуктами кислых магм, а также жильные щелочные образования. В формации выделяются продукты калиевого и натриевого метасоматозов. К последним относятся мариуполиты — альбитизированные нефелиновые сиениты, генетически связанные со щелочными породами Октябрьского массива в приазовской части Украинского щита. Распределение в них редких щелочных металлов приведено в разделе «Щелочные породы».

Продукты калиевого метасоматоза Суцано-Пержанской зоны связаны с Ястребецким массивом щелочных пород. Последний залегает у западного контакта поля пержанских гранитов и основных пород и занимает около 4 км<sup>2</sup>, вытянут в северо-восточном направлении и приурочен к реликтовой полосе щелочных эффузивов, которые вскрываются в нижних горизонтах в виде многочисленных ксенолитов. В строении массива принимают участие лейкократовые щелочные сиениты, слагающие апикальную часть массива и щелочные сиенит-порфиры различного состава, которые относятся, по-видимому, к интрузивным щелочным образованиям. Собственно метасоматиты в массиве представлены щелочными номинеральными микроклиновыми породами — лестиваритами.

Щелочные сиениты — это лейкократовые породы, состоящие из микроклин-пертита с незначительной примесью биотита, альбита, щелочного амфибола (арфведсонита), эгирина, флюорита, иногда кварца и др., в связи с чем выделяются биотитовые, арфведсонитовые и эгириновые их разновидности, которые часто переходят одна в другую. Щелочные сиениты образуют многочисленные инъекционные прожилки в нижележащих меланократовых сиенитах, что вроде бы указывает на их интрузивный характер. Вместе с тем многие авторы считают эти породы метасоматическими образованиями. В их минеральный состав входят: микроклин-пертит, альбит, биотит, арфведсонит, эгирин, микроклин второй генерации. Акцессории представлены флюоритом, цирконом, циртолитом, гематитом, мартитом, молибденитом, ильменитом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, самарскитом.

Микроклин-пертит образует крупные брусковидные зерна с светеленовидным и ленточным пертитом. Вдоль пертитовых вростков часто развиваются гидроокислы железа, придающие минералу красную окраску. Микроклин-пертит в зависимости от состава породы характеризуется определенными степенью альбитизации, содержанием рубидия и значением калий-рубидиевого отношения. Так, микроклин-пертит из амфиболовых и эгириновых сиенитов содержит до 3,1% натрия и 0,03—0,09% рубидия; калий-рубидиевые отношения 73—120. Тот же минерал из биотитовых сиенитов содержит 1,5% натрия и 0,16% рубидия при низком калий-рубидиевом отношении (36). Аналогичные содержание рубидия и зна-

чение калий-рубидиевого отношения наблюдаются у калишпата из более поздних щелочных образований — сиенитовых аплитов, пегматитов и сиенит-порфиоров, что свидетельствует о накоплении рубидия в поздних генерациях полевых шпатов. При этом наблюдается уменьшение содержания натрия.

Таблица 71

Содержание щелочных металлов в щелочных сиенитах Ястребецкого массива (щелочно-сиенитовая формация), %

Сиенит	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb	Метод определения	Аналитик
Грейзенизированный	1,67	3,35	0,009	0,110	0,0027	15	Пф	А. И. Самчук
Хлоритизированный	1,60	3,6	0,018	0,073	Не обн.	22	»	То же
Кварцевый	2,82	2,67	0,006	0,094	» »	13	»	» »
Хлоритизированный	5,12	1,50	Не обн.	0,028	0,0011	18	»	» »
Грейзенизированный	2,85	2,50	0,021	0,075	0,0029	38	»	» »
Пористый	3,02	2,50	0,025	0,079	0,0029	38	»	» »
Грейзенизированный	1,70	3,32	0,006	0,046	Не обн.	37	»	» »
Хлоритизированный	5,00	1,60	0,008	0,018	» »	266	»	» »
Биотит-хлоритовый	2,80	4,25	0,005	0,051	0,0005	54	»	» »
Биотитовый	—	—	0,007	0,03	—	—	Сп	И. П. Цыбкин
Амфиболовый	3,30	2,50	0,002	0,047	0,0028	66	Пф	А. Ф. Петрусь
Арфведсонитовый	3,53	3,45	0,0028	0,033	0,0016	16	»	А. Г. Котьюко
То же	3,75	3,03	0,0016	0,036	Не обн.	16	»	То же
» »	3,00	3,50	0,0019	0,043	» »	64	»	» »
» »	3,60	2,30	0,001	0,026	0,0004	138	»	А. И. Самчук
Биотитовый	3,43	3,70	0,0013	0,0071	0,0005	483	»	И. А. Новик
Амфиболовый с кварцем	3,75	2,85	0,0027	0,040	Не обн.	93	»	А. Г. Котьюко

Биотит образует узкие длинные пластинки, приуроченные к определенным плоскостям породы. Часто замещается гематитом, вследствие чего образуются железослюдковые разности сиенитов. На определенных участках сиенитов биотит замещается высокожелезистым хлоритом (дафнитом) с высоким светопреломлением и пониженным содержанием  $K_2O$ . В биотите и железистом хлорите содержится 0,049—0,063% лития, 0,02—0,144% рубидия, 0,003% цезия.

Амфиболы представлены ферригастингситом и арфведсонитом, содержащимися в определенных разностях пород. Арфведсонит характеризуется наличием лития и отсутствием рубидия и цезия.

В ферригастингсите установлено лития 0,001%, рубидия 0,001—0,002% и цезия 0,0005—0,001%.

Каждая разность сиенитов характеризуется определенным уровнем концентрации редких щелочных металлов. Так, в амфиболовых и эгирин-амфиболовых сиенитах, а также амфиболовых сиенитовых пегматитах содержится 0,002—0,01% лития при среднем 0,004%; 0,03—0,06% рубидия. Цезия в них или нет, или его содержание не превышает 0,0022%. В биотитовых щелочных сиенитах распределение щелочных элементов еще более непостоянно, вследствие непостоянства минерального состава пород (табл. 71). Биотитовые

Таблица 72

Содержание щелочных металлов в сиенит-порфирах (щелочно-сиенитовая формация), %

Сиенит-порфир	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb
Грейзенизированный	2,50	2,45	0,005	0,027	He обн.	90
То же	2,47	1,12	0,001	0,055	0,0001	44
» »	2,22	0,62	0,005	0,051	0,0005	44
Лейкократовый	3,32	2,75	0,006	0,073	0,0002	45
Альбитовый	0,25	3,15	He обн.	0,059	He обн.	4
Альбитофирный, хлоритовый	3,8	3,47	0,003	0,048	0,0029	74
То же	2,50	2,67	0,0027	0,037	He обн.	95
Биотитизированный	2,25	2,50	0,0027	0,006	0,0005	633
Альбитофирный	4,21	3,37	0,002	0,031	0,0005	136
Хлоритовый	5,00	0,25	0,022	0,165	0,0004	31
»	4,5	1,78	0,0013	0,111	0,0005	41
Пористый (ортофир)	12,63	0,09	He обн.	0,168	He обн.	75
Ортофир	10,07	0,07	0,006	0,074	0,0001	143

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. И. Самчук.

сиениты часто окварцованы, грейзенизированы и хлоритизированы, что обуславливает перераспределение в них щелочных элементов. В целом они характеризуются более низким, чем апограниты содержанием лития (0,001—0,025%), более высоким — цезия (до 0,0029%) и сопоставимым — рубидия (0,03—0,110%). Калий-рубидиевое отношение довольно низкое (13—38), что свидетельствует о щелочной среде образования этих пород. На участках наложенных биотитизации и грейзенизации наблюдается повышение концентрации лития и рубидия, в хлоритизированных и хлоритовых разностях щелочных сиенитов — уменьшение содержания этих элементов. Содержание цезия при этом остается почти неизменным.

Широко развиты среди щелочных пород Суцано-Пержанской зоны различные жильные образования, сопровождающие щелочные сиениты. Это сиенит-порфиры (среди которых выделяются разности, содержащие темноцветные минералы) и лейкократовые мономинеральные полевошпатовые породы со структурой сиенит-пор-

финов, сиенит-аплитов, бостонитов и ортофинов. Эти породы с невыясненными формами залегания очень разнообразны по структуре, состоят из микроклин-пертита или ортоклаза, т. е. это существенно калиевые породы с очень низким содержанием натрия (0,07—0,09%). Они характеризуются незначительным содержанием лития (0,001—0,006%) и высоким — рубидия (0,03—0,16%) (табл. 72). Цезий (0,0001—0,0005%) распределен в них довольно равно-

Таблица 73

Содержание щелочных металлов в сиенитовых пегматитах и аплитах (щелочно-сиенитовая формация), %

Порода	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb
Пегматит полево-шпатовый, мономинеральный	2,50	3,05	0,0016	0,048	Не обн.	51
То же	2,50	3,17	0,0024	0,030	» »	82
» »	1,17	2,00	0,0016	0,033	» »	35
» »	3,05	3,80	Не обн.	0,040	» »	32
» »	2,17	3,27	0,0016	0,0280	0,0005	84
Пегматит с флюоритом	2,22	0,62	0,0055	0,0510	0,0005	43
Пегматит амфиболовый	6,80	3,33	0,003	0,058	Не обн.	116
Аплит флюоритовый	5,35	2,90	0,0005	0,041	» »	130
То же	7,25	0,15	0,0008	0,095	» »	76
Аплит лейкократовый	3,32	2,75	0,0061	0,073	0,0002	45
Пегматит амфиболовый	3,40	4,30	0,0006	0,032	Не обн.	106

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитики А. И. Самчук, А. Г. Котько.

мерно. Значение калий-рубидиевого отношения изменяется от 30 до 90 при среднем 50.

Сиенитовые аплиты и пегматиты характеризуются близкой к описанной концентрацией редких металлов (табл. 73). В них 0,0016—0,0024% лития, 0,030—0,048% рубидия, цезий обычно не обнаруживается. Значение калий-рубидиевого отношения изменяется от 30 до 130, причем последнее характерно для амфиболовых разностей.

Наиболее высоким содержанием редких щелочных металлов отличаются своеобразные кварц-полевошпатовые сильно гематитизированные метасоматиты — лествариты (табл. 74), связанные постепенными переходами с грейзенами. Фактически только они и являются метасоматитами щелочно-сиенитовой формации, хотя в них мало слюд, и они содержат до 0,028% лития, 0,128% рубидия и 0,0017% цезия. Калий-рубидиевое отношение в них 29—48.

В целом можно отметить, что в щелочных метасоматитах, так же как и в апогранитах, редкие щелочные элементы накапливаются

на поздних этапах параллельно с возрастанием роли калия. При этом образуются чисто калиевые разности, содержащие 12—16% окиси калия и меньше 1% окиси натрия. Рубидий в этих породах накапливается вместе с калием, а литий часто совсем отсутствует и накапливается лишь в разностях, обогащенных

Таблица 74

Содержание щелочных металлов в лестваритах (щелочно-сиенитовая формация), %

Лестварит	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb
Полевошпатовый ожеженный	—	—	0,018	0,065	—	—
То же	—	—	0,028	0,072	—	—
» »	—	—	0,017	0,063	—	—
Полевошпатовый гематитизиро- ванный	—	—	0,043	0,085	—	—
Полевошпатовый грейзенизиро- ванный	3,15	1,7	0,0067	0,087	0,0017	36
Полевошпатовый ожеженный	5,29	0,36	0,0016	0,125	Не обн.	42
Полевошпатовый грейзенизиро- ванный	3,56	1,34	0,016	0,095	0,0013	38
То же	3,75	1,0	0,019	0,128	0,0006	29
» »	—	—	—	—	—	—
Полевошпатовый железослюдко- вый	6,80	1,84	0,015	0,093	Не обн.	75
То же	7,27	3,58	Не обн.	0,09	То же	80,8
» »	—	—	0,015	0,182	—	—
» »	—	—	0,028	0,085	—	—

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. И. Самчук.

железом — биотитовых и гематитовых. Цезий образует наиболее высокие концентрации в грейзенизированных щелочных метасоматитах — лестваритах.

#### Метасоматиты фенитовой формации

Так же, как и породы щелочно-сиенитовой формации метасоматиты фенитовой формации на Украинском щите распространены ограниченно. Фениты образуются в ореолах още-

лачивания вокруг массивов нефелиновых и щелочных сиенитов, а также вокруг тел карбонатитов (Тихоненкова, 1967; Безпалько, 1970; Царовский, 1965; и др.). Они ассоциируют с названными образованиями и развиты в Сущано-Пержанской зоне, в Октябрьском массиве и Черниговской зоне в Приазовье.

Среди метасоматитов Сущано-Пержанской зоны к фенитам, с определенной долей условности, могут быть отнесены гибридные меланократовые породы, образовавшиеся по эффузивам и генетически связанные со щелочными сиенитами Ястребецкого массива.

Таблица 75

Содержание щелочных металлов в фенитах Сущано-Пержанской зоны (щелочно-сиенитовая формация), %

Фенит	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb	Аналитик
Меланократовый биотит-амфиболовый	3,50	2,30	0,003	0,045	0,0036	70	А. Ф. Петрусь
Амфиболовый меланократовый	4,00	0,62	0,011	0,060	0,0022	66	А. И. Самчук
То же	1,75	2,50	0,033	0,026	Не обн.	66	То же
Амфибол-биотитовый	1,42	4,00	0,011	0,044	» »	32	» »
Амфиболовый меланократовый	1,30	1,12	0,004	0,017	» »	76	» »
Амфиболовый	2,50	3,37	0,001	0,008	0,0003	301	И. А. Новик

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический.

Они слагают глубокие горизонты и периферические части массива и образуют постепенные переходы к лежащим ниже эффузивам. Особенностью структуры Ястребецких фенитов является наличие структуры эффузивов с наложенной структурой замещения. Плагноклаз в них полностью или частично замещается ортоклазом и альбитом. Пироксен слагает ядра внутри сине-зеленого амфибола. Чаще всего эти ядра выполнены тонкозернистым агрегатом альбита и амфибола, а наружные части представлены одним сплошным кристаллом ферригастингсита. Амфибол интенсивно замещается биотитом и хлоритом. Иногда встречаются гранат и кварц. Среди них выделяются амфиболовые (ферригастингситовые), пироксен-амфиболовые, биотитовые и гранат-биотитовые разности. Общая их особенность — высокое содержание темноцветных минералов, достигающее 20—40% объема породы. Лейкократовая часть представлена реликтовым плагноклазом, альбитом и калишпатом. Для этих пород характерны высокие концентрации железа, кальция, калия и натрия.

Меланократовые сиенит-фениты характеризуются сравнительно невысокой концентрацией редких металлов (табл. 75). Содер-

жание лития в них изменяется от 0,001 до 0,033%, рубидия — от 0,008 до 0,06%, цезий установлен в четырех пробах — до 0,0036%. Последнее значение максимальное для метасоматитов района. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в условиях высоко-температурного метасоматоза и базификации редкие щелочные элементы не накапливаются. Об этом же свидетельствует их низкая концентрация в породообразующих минералах фенитов. Так, в сине-зеленом амфиболе — ферриганстингсита — содержание лития не превышает 0,0016%, рубидия — 0,0027% и цезия — 0,001%.

### Метасоматиты гумбеитовой формации

К гумбеитовой формации на Украине, согласно З. М. Ляшкевич (1971), относятся продукты низкотемпературного щелочно-карбонатного метасоматоза, развитые в Покрово-Киреевской структуре зоны сочленения Украинского щита и Донбасса.

Таблица 76

Содержание щелочных металлов в породах Покрово-Киреевской структуры (гумбеитовая формация), %

Порода	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Rb
Карбонатит	4,0	0,08	0,02	0,017	Не обн.	235
Фельзит	0,14	0,12	Не обн.	Не обн.	» »	—
Брекчия ортокла- зитовая	6,7	0,12	» »	0,012	» »	558
Сельвсбергит	7,83	0,23	0,009	0,0296	» »	264
Базальт изменен- ный	8,4	0,2	0,0005	0,0233	» »	361
Порфирит	1,9	0,36	0,0044	0,0033	» »	575
Камптонит	9,2	0,16	0,0022	0,0322	» »	286
Ортоклазит	3,4	0,1	Не обн.	0,0066	» »	515
Малиньит изменен- ный	4,25	2,4	0,0069	0,0018	» »	234
Мончикит изменен- ный	5,0	1,86	Не обн.	0,02	» »	250
Трахит	0,16	2,9	0,0005	Не обн.	» »	—
Тингуаит	3,38	0,1	0,0028	0,0055	» »	615
Брекчия ортокла- зитовая	3,0	1,8	Не обн.	0,0155	» »	194
Туфолава	5,0	2,0	0,0133	0,0255	» »	228
Ортоклазит	7,16	2,03	Следы	0,0092	» »	780
Карбонатит	4,7	0,16	0,0011	0,0089	» »	528
Брекчия ортокла- зитовая	3,6	0,1	Не обн.	0,0033	» »	1090
Карбонатит	3,3	0,1	0,0011	0,0055	» »	600
Ортофир	2,53	3,0	Не обн.	0,0092	» »	275
Брекчия ортокла- зитовая	8,9	0,14	» »	0,0499	» »	178

Примечания: 1. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.  
2. Коллекция В. А. Стадника.

Эти метасоматиты, известные в литературе как ортоклазиты (Зарицкий, Стрёмовский, Юрченко, 1966; Стадник, Стрёмовский, 1974), связаны с проявлением щелочно-базальтового и щелочно-ультраосновного магматизма, широко развитого в этом районе (Бутурлинов, 1962). Все магматические породы в пределах структуры подвержены щелочному метасоматозу и карбонатизации, но ортоклазиты образуются преимущественно за счет ортофигов, нефелинсодержащих пород и их брекчий.

Ортоклазиты — существенно калишпатовые породы, в различной степени карбонатизированные. Наряду с карбонатизацией в них широко развита серицитизация — либнеритизация, вплоть до образования карбонат-серицитовых разностей метасоматитов. Во вмещающих ортофигах интенсивно развита также альбитизация.

Калиевый полевой шпат ортоклазитов образует крупные выделения лучистого или сноповидного строения, которые слагают основную массу породы. Кроме того, он выполняет поздние секущие прожилки и представлен адуляром. Характеризуется ярко-розовой и оранжевой окраской. Непертитовый. Ранние генерации представлены ортоклазом и санидином (Вальтер, Еременко, 1965).

Альбит развивается по микроклину или ортоклазу в виде шахматного или пленочного пертита, иногда замещая их полностью. Кроме того, в виде мелкозернистых агрегатов он выполняет пустоты и прожилки.

Карбонаты слагают до 30—40% породы, развиваются по основной массе, заполняют пустоты, иногда замещают вкрапленники, выполняют более поздние прожилки. Более ранние карбонаты — буроватые, тонкодисперсные — представлены доломитом и анкеритом. Прожилки сложены кальцитом, доломитом, магнезитом, анкеритом и сидеритом.

Серицит распределен неравномерно, развивается как по темновесетным минералам (в брекчиях), так и по ортоклазу. Мелкочешуйчатый, иногда полностью замещает породу, чаще вместе с карбонатом. Кроме указанных минералов, наблюдается небольшое количество кварца и халцедона, выполняющих прожилки и пустоты. Значительно развиты сульфиды — пирит, сфалерит, халькопирит и др. Особенности минерального состава метасоматитов позволили З. М. Ляшкевич (1971) отнести их к гумбеитовой формации (по классификации Д. С. Коржинского, 1953). Метасоматические изменения обусловлены процессами низкотемпературного выщелачивания растворами, возрастающая щелочность которых связана с повышением концентрации калия. Важная роль принадлежит также углекислоте, сере и другим компонентам.

Низкотемпературный характер метасоматических преобразований пород Покрово-Киреевской зоны подтверждается особенностями распределения в них редких щелочных металлов. По данным В. А. Стадника, породы Покрово-Киреевской структуры характеризуются невысоким содержанием Li, Rb и Cs, которое

несколько повышается лишь при изменении их метасоматическими процессами (табл. 76). Однако существенного повышения концентрации редких щелочных элементов при этом не происходит.

Повышение концентрации редких металлов, в частности лития, отмечается в глинистых и слюдястых продуктах разрушения темноцветных минералов из метасоматически измененных пород (табл. 77). При этом наблюдается контрастное поведение Li, Rb и Cs. Литий заметно накапливается, в то время как концентрация рубидия повышается незначительно.

Таблица 77  
Содержание лития в эффузивах и продуктах их ослюденения (гумбеитовая формация), %

Порода	В породе	В слюдястом материале
Ортоклазит	Не обн.	0,01
»	» »	0,03
»	» »	0,01
Базальт	» »	0,01
Ортоклазит	» »	0,003
Туфолава	» »	0,02
Порфирит	» »	0,01
Базальт	» »	0,003
Граносиенит	» »	0,001
Фонолит	0,003	0,006
Базальт	Не обн.	0,001
Малиньит	0,001	0,02
Базальтоид	0,003	0,006
Малиньит	0,001	0,03

Примечания: 1. Метод определения спектральный, аналитик О. Ф. Яцюк.  
2. Коллекция В. А. Стадника.

Вероятно, накопление редких щелочных металлов проходило на самой поздней стадии метасоматоза, когда процессы калишпатизации и карбонатизации были завершены.

Формой нахождения лития в продуктах разрушения темноцветных минералов, по определению В. А. Стадника, являются зеленые слюды, которые рентгенометрически диагностированы как циннвальдит. Они приурочены к трещиноватым участкам пород, где заполняют тончайшие прожилки, образуют налеты или примазки на стенках трещин. Под микроскопом — это рыхлая масса, состоящая из мелкочешуйчатых или скорлуповатых агрегатов, иногда проросших доломитом. Показатель преломления  $n_g$  колеблется от 1,561 до 1,580.

Образование подобных слюдок связано с процессом разложения феррических минералов и переотложением новообразованных продуктов по трещинам. Литий, вследствие геохимического сродства к железу, не выносится, а входит в состав новообразованных минералов.

Концентрация рубидия в метасоматитах этого типа понижается почти на порядок. Несмотря на калиевый состав пород в таких условиях происходит нарушение связи рубидия с его петрогенным аналогом, что обусловило резкое повышение калий-рубидиевого отношения (от 200—280 в неизмененных породах до 600—800 в метасоматитах).

Все это позволяет сделать вывод о том, что редкие металлы в продуктах низкотемпературного щелочно-карбонатного метасоматоза не накапливаются.

## Глава 2

### ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОРОДАХ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Изложенный фактический материал показывает, что основная масса лития, рубидия и цезия в породах Украинского щита находится в рассеянном состоянии в виде изоморфной примеси в минералах, которые являются носителями и концентраторами этих элементов. Концентрирование лития, сопряженное с накоплением и рубидия, в некоторых случаях обуславливает образование акцессорных количеств литиевых минералов, т. е. в породах Украинского щита редкие щелочные металлы находятся в двух типах минеральных форм: в виде собственных минералов (литий) и в виде изоморфной примеси в породообразующих и акцессорных минералах (литий, рубидий, цезий).

Собственные минералы встречаются в акцессорных количествах и представлены сподуменом, литиевыми слюдами, холмквиститом и фосфатом лития из группы амблигонита — монтебразита.

#### СОБСТВЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

##### *Сподумен*

Сподумен встречается главным образом в пегматитах альбит-сподуменового типа, развитых ограниченно, описан В. Г. Кушевым (1960, 1961, 1964), Е. И. Литовченко (1966), Б. В. Зачихой и Л. Ф. Лавриненко (1970).

Как уже отмечалось, внутреннее строение пегматитовых тел этого типа характеризуется обилием текстурных и структурных разновидностей и разным проявлением зональности.

Сподумен в нечетко зональных и полнодифференцированных пегматитах приурочен к пегматоидной зоне и располагается среди крупных кристаллов микроклина, кварца и скоплений мелкозернистого альбита. Распределен он неравномерно, а местами его нет совсем. Встречается сподумен также в мусковит-альбитовой и альбитовой зонах, в приконтактных оторочках он относительно редок. Образует удлиненные призматические, реже уплощенные

Химический состав сподумена из пегматитов Украинского щита, %

Сподумен	Регион	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO
Слабоизмененный	Северное Криворожье	5,71	1,20	0,81	—	0,06	—
Измененный	То же	3,66	3,60	0,30	0,38	0,14	0,05
Неизмененный <sup>1</sup>	Приазовье	6,92	0,40	0,32	0,51	0,79	0,01
Неизмененный <sup>2</sup>	»	7,68	—	—	—	0,33	—
Неизмененный <sup>3</sup>	»	6,31	0,13	0,21	0,17	0,10	0,05
Неизмененный <sup>4</sup>	»	7,32	0,16	0,10	0,35	—	0,10
Выветрелый <sup>5</sup>	»	5,20	0,10	0,16	0,65	0,13	0,06

Примечание. Кроме того, в сумму входят: <sup>1</sup> TiO<sub>2</sub> — 0,06%; <sup>2</sup> прочие — 0,62%; <sup>3</sup> BeO — 0,22%;

кристаллы с совершенной спайностью по {110}. Нередко отмечаются полисинтетические двойники по {110} и простые — по {100}. Размеры кристаллов от 1—2 до 5—10 см. Неизмененный минерал имеет белый, голубоватый, розоватый цвет. Зерна, частично замещенные альбитом и агрегатами слюдистых минералов с альбитом, приобретают сероватый, голубоватый, буроватый оттенки и теряют прозрачность. Блеск таких зерен переходит от стеклянного в жирный. Оптические константы сподумена:  $n_g = 1,660-1,677$ ,  $n_p = 1,665 \pm 0,01$ ,  $n_g - n_p = 0,013$ ,  $2V = 72^\circ$ ; угол между системами спайности  $93^\circ$ . Химический состав сподумена приведен в табл. 78. Из таблицы видно, что слабоизмененный сподумен отличается пониженным содержанием лития, которое уменьшается по мере изменения этого минерала. Ю. Ю. Юрком, Е. Я. Марченко и А. И. Чашкой (1970) описано интенсивное замещение сподумена желто-серым галлуазитом в процессе выветривания, что приводит к резкому снижению содержания Li<sub>2</sub>O до 5,2% по сравнению с 7,32% в неизмененном сподумене.

Единичные зерна сподумена встречены в аляскитах с. Новой Ласпы (Ляхович, 1967) и пегматитах Володарск-Волынска (Павлишин, Вовк, 1971).

### Холмквистит

Впервые на Украине холмквистит описан В. В. Байраковым (1968), а затем Б. В. Зачихой, М. Д. Бойчуком и А. А. Бочковым (1969). Обнаружен он в некоторых сподумен-альбитовых пегматитах, кварц-турмалиновых прожилках и их зальбандах. В сподумен-альбитовых пегматитах холмквистит приурочен к апофизам пегматита, содержащего олигоклаз, биотит, актинолит; изредка встречается в пегматите. Наиболее характерен для зальбандов этих пегматитов и кварц-турмалиновых

FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Сумма	Литературный источник
—	26,28	—	64,72	0,68	—	99,46	В. Г. Кушев, 1961
0,14	26,98	0,27	64,46	0,94	0,06	100,98	В. Г. Кушев, 1960
—	27,28	0,80	62,22	1,43	—	100,74	И. К. Латыш, А. И. Зарицкий, Т. Г. Корниенко, 1968
1,07	27,11	0,16	63,00	0,20	—	100,17	Е. И. Литовченко, 1966
—	27,82	1,20	63,81	—	0,30	100,34	Б. В. Зацixa, Л. Ф. Лавринен- ко, 1970
0,26	27,98	0,21	63,26	0,24	0,26	100,46	Ю. Ю. Юрк, Е. Я. Марченко, А. И. Чашка, 1970
—	29,16	0,58	57,17	3,70	3,00	100,31	То же

\* CO<sub>2</sub> — 0,12, Rb<sub>2</sub>O — 0,10; \*CO<sub>2</sub> — 0,34%.

прожилков. В последних ассоциирует с серым кварцем, турмалином, апатитом. В зальбандах встречается в биотит-плагноклаз-апатит-холмквиститовой породе или турмалин-апатит-слюдистых новообразованиях.

Чаще всего холмквистит образует вытянутые по оси с призматические или игольчатые кристаллы, достигающие 1 см. Минерал имеет хорошо выраженные грани призмы {110}, значительно хуже пинакоида {100}. Кристаллы обычно ориентированы согласно общей сланцеватостью пород. Реже он образует радиально-лучистые, сноповидные и веерообразные скопления, не превышающие в диаметре нескольких сантиметров. В слудистых оторочках пегматитов кристаллы холмквистита чаще призматические, в апофизах — призматические и игольчатые. Цвет бледно-фиолетовый до почти бесцветного, реже фиолетовый. Блеск стеклянный. Плотность 3,0—3,1 г/см<sup>3</sup>. Двусный, отрицательный;  $n_g = 1,638$ —1,648,  $n_m = 1,632$ —1,640,  $n_p = 1,616$ —1,620,  $\angle cNg = 0$ —3°, удлинение положительное,  $2V = 53$ —59°. Схема абсорбции  $Ng > Nm > Np$ .

Результаты химических анализов холмквистита приве-

Таблица 79

Химический состав холмквиститов  
Приазовья, %

Компонент	1	2	3
Li <sub>2</sub> O	2,82	3,41	2,91
Na <sub>2</sub> O	0,10	0,22	1,02
K <sub>2</sub> O	0,10	0,36	0,11
MnO	0,37	0,18	0,30
MgO	9,60	9,38	9,71
CaO	—	0,29	0,40
FeO	8,13	0,74	7,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,60	2,72	7,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,69	13,00	7,79
SiO <sub>2</sub>	58,41	59,06	58,39
F	0,10	0,18	1,61
CO <sub>2</sub>	—	0,04	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,40	2,03	2,12
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1,08	0,26	0,50
П.п.п.	1,17	—	0,72
Сумма	100,38	99,46	100,98

Примечание. По данным: 1 — Б. В. Зацixи, М. Д. Бойчук, А. А. Бочкова (1969); 2 — В. В. Байракова (1968, б); 3 — Е. И. Литовченко (1971).

Минерал	Порода	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	F	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	Сумма
Сидерофил-лит	Пержанский апогранит (Безпалько, 1970)	38,48	2,77	10,43	5,19	28,45	0,22	0,16	0,57	0,18	8,20	0,38	0,80	3,83	0,26	0,095	He опр.	100,01
То же	То же	35,34	1,18	15,67	4,52	26,25	0,14	1,30	0,57	0,15	9,44	0,26	0,60	4,10	0,24	0,47	То же	99,23
Литиевый биотит	Пегматит, Волянь (Бурьянова, 1940)	32,53	0,88	17,90	4,45	30,93	0,49	0,13	0,20	0,10	7,19	0,77	1,21	3,57	—	He опр.	» »	100,35
То же	Пегматит, Волянь (Лазаренко и др., 1973)	35,55	1,46	15,62	7,44	24,86	0,32	1,26	0,85	0,08	6,42	0,29	1,05	4,36	1,14	То же	» »	100,70
» »	Биотит-плагиоклаз-холмквиститовая порода (зальбанды пегматита), Приазовье (Байраков, 1968)	35,85	1,69	17,10	1,04	13,85	0,19	11,65	1,50	0,24	7,90	0,63	0,33	4,67	2,13	0,045	0,21	99,03
» »	Слюдистая порода (зальбанды пегматита), Приазовье (Байраков, 1968)	38,48	0,58	16,85	4,34	8,52	0,44	14,15	0,30	0,14	7,90	0,90	0,55	3,92	1,88	0,019	0,08	99,05
Протолиитионит	Пегматит, Волянь (14 анализов, по данным Бурьяновой, 1940; Цыганова, 1954; Литвина, 1956; Ивантишина, 1957, 1960; Павлишина, 1965; Тепикина, 1969; Лазаренко и др., 1973)	35,20— 51,78	0,08— 1,64	16,19— 27,00	0,32— 5,18	12,92— 27,50	0,14— 0,64	0,11— 2,91	0,17— 1,75	0,28— 5,44	5,85— 10,37	1,08— 2,02	0,50— 4,70	1,14— 5,67	0,04— 1,02	He опр.	He опр.	—
То же	Пегматит, Каменные Могилы	38,84	0,17	21,11	3,09	17,95	0,27	0,76	0,14	2,89	9,18	0,60	0,80	5,01	0,52	—	—	101,33
» »	Пегматит, с. Екатериновка	39,09	0,05	20,38	6,80	14,93	0,15	0,54	1,26	4,14	6,22	0,65	0,81	6,51	0,80	—	—	102,33
Циннвальдит	Пегматит, Волянь (20 анализов, по данным Цыганова, 1959; Литвина, 1956; Ивантишина, 1957, 1960; Тепикина, 1969)	37,59— 46,94	0,04— 1,35	18,40— 25,70	0,26— 3,90	9,95— 15,36	0,14— 0,84	0,05— 0,53	0,18— 2,71	1,20— 5,26	6,12— 10,48	1,89— 4,03	1,28— 6,32	1,28— 6,33	0,09— 1,57	0,66—	0,80	—
»	Пегматит, Каменные Могилы	46,63	0,08	20,06	0,27	9,70	0,21	0,80	0,27	0,85	10,25	3,29	3,47	4,09	0,32	0,70	He опр.	100,99
Криофиллит	Пегматит, Волянь (Литвин, 1956)	48,42	0,16	20,02	0,32	7,98	0,37	He обн.	0,97	2,45	6,35	3,27	6,12	2,27	0,54	He опр.	—	99,14
Лепидолит	Пегматит, Волянь (Литвин, 1956)	50,78	0,20	17,55	2,93	2,74	0,28	0,74	1,03	3,38	6,87	3,34	5,70	2,57	He опр.	То же	—	100,11

Минерал	Порода	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	F	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O	Сумма
Лепидолит	Пегматит, Волынь (Лазаренко и др., 1973)	51,90	Не обн.	21,43	0,38	0,04	1,36	0,35	0,30	0,33	9,96	5,09	3,65	4,00	0,80	1,68	Не опр.	101,27
»	Пегматит, Северное Криворожье (Кушев, 1961)	47,74	То же	36,66	0,32	Не обн.	0,06	0,34	0,08	0,48	9,56	3,30	Не опр.	4,44	Не опр.	0,62	»	100,78
Зеленая слюда	Пегматит, Волынь (6 анализов, по данным Ивантишина, 1960; Литвина, 1961; Лазаренко и др. 1973)	48,71—50,37	0,80—2,06	14,36—28,36	1,70—5,59	0,86—2,29	Не опр.	0,34—1,84	0,10—0,70	0,12—3,47	4,79—9,44	0,51—1,34	0,88—2,15	4,00—6,93	0,18—1,94	Не опр.	»	—

дены в табл. 79. По данным изучения газовой-жидких включений, температура образования холмквистита составляет 290—200° С (Зацыха, Бойчук, Бочков, 1969).

#### Литиевые слюды

Наиболее развиты эти слюды в пегматитах Волыни; кроме того, отдельные их разновидности встречаются в метасоматически измененных гранитах Коростенского, Корсунь-Новомиргородского, Екатериновского и Каменногильского массивов, в метасоматитах Суцано-Пержанской зоны, в пегматитах Сорокинской зоны Приазовья и Северного Криворожья.

Литиевые слюды являются промежуточными членами изоморфного ряда биотит — лепидолит. К ним относятся литиевый биотит, протолитионит, циннвальдит, криофиллит и лепидолит (Гинзбург, Берхин, 1953). Только в циннвальдит-топазовых пегматитах Волыни встречаются все промежуточные члены указанного изоморфного ряда. Переход от биотита к лепидолиту с образованием промежуточных разновидностей заключается в уменьшении роли двухвалентных катионов, из которых главным является железо, и в увеличении роли лития и алюминия в октаэдрических слоях. Параллельно с этим в тетраэдрических слоях происходит замена алюминия на кремний.

Кроме перечисленных слюд, в пегматитах Волыни образуются так называемые зеленые слюды, являющиеся продуктом низкотемпературного гидротермального метасоматоза. Химический состав литиевых слюд приведен в табл. 80.

Литиевый биотит описан в работах Е. З. Бурьяновой (1940), А. Л. Литвина (1956) и В. В. Байракова (1968). Макроскопически он не отличается от обычного биотита, образует лейсты и псевдогексагональные или неправильной формы тонкие пластинки.

Длина лейст 1—3 см, иногда 5 см при ширине от 1 до 5 см. Цвет черный;  $n_g = 1,673 \pm 0,003$ ;  $n_p = 1,597 \pm 0,003$ ;  $n_g - n_p = 0,076$ .

Литиевый биотит отличается высокой железистостью ( $f = 99\%$ ) и сравнительно низкой глиноземистостью ( $al = 10,9\%$ ), высокой щелочностью ( $ag = 44\%$ ), достаточно высокой степени окисления железа ( $f_0 = 6,1\%$ ), значительной степенью замещения кремнезема алюминием ( $a_{sl} = 34\%$ ). Содержание Li<sub>2</sub>O 0,29—0,90, Rb<sub>2</sub>O 0,019—0,045%.

В альбит-сподуменовых пегматитах литиевый биотит приурочен к контактным слюдыстым образованиям и зонам развития биотит-плагиоклаз-холмквиститовой породы (Байраков, 1968а). Представлен чешуйками псевдогексагональной и неправильной формы, отличается по цвету и плеохроизму;  $n_g$  изменяется от 1,607 (литиевый биотит из пегматита) до 1,624 (литиевый биотит из холмквиститовой породы). По сравнению с волыньским — это более магнезиальная и менее железистая разновидность. Содержание рубидия изменяется от 0,017 до 0,041%, цезия — от 0,075 до 0,197%. Кроме того, в пределах Суцано-Пержанской зоны (Хатунцева, Ораса, 1963; Безпалько, 1970) обнаружен сидерофиллит, содержащий литий. Распространен в апогранитах, сиенитах, грейзенах и полевошпато-сидерофиллитовых метасоматитах. Светопреломление непостоянное: в сидерофиллитах из апогранита оно выше ( $n_g \sim 1,670$ ), чем в сидерофиллитах из метасоматитов ( $n_g \sim 1,622 - 1,652$ ); самое высокое светопреломление в сидерофиллитах из сиенитов и гранит-порфиров. Содержание окиси лития в сидерофиллитах из апогранитов 0,38—0,75, окиси рубидия — 0,22—0,72% (редко 0,95%). В сидерофиллите из метасоматитов уменьшается содержание окисей лития (0,1—0,26%) и рубидия (0,13—0,31%).

Протолитионит встречается в пегматитах (пегматоидная зона и занорыши) Волыни в ассоциации с циннвальдитом. Описан Е. З. Бурьяновой (1940), Е. М. Цыгановым (1954),

А. Л. Литвиным (1956), М. Н. Ивантишиным (1957, 1960). Протолитионит образует таблитчатые выделения и кристаллы неправильной или псевдогексагональной формы. Цвет от темно-бурого до черного;  $n_g = 1,616-1,664$ ,  $n_p = 1,568-1,572$ ,  $n_g - n_p = 0,035-0,076$ . Для протолитионита характерны повышенное содержание лития ( $Li_2O$  1,08—2,02%) и более высокая, чем у литиевого биотита, глиноземистость ( $al = 35\%$ ); в нем больше кремнезема; он является более щелочной разновидностью ( $ag = 69\%$ ) и имеет более низкую железистость ( $f_{cp} = 94\%$ ).

В грейзенах встречаются слюды типа протолитионита (Безпалько, 1970). Они отличаются повышенной глиноземистостью и более высокой степенью окисления железа. В них содержится 0,65—1,08% лития, до 0,68% рубидия и до 0,27% цезия. Условно отнесены к протолитиониту слюды, обнаруженные в пегматитах с. Екатериновки и Каменных Могил (табл. 80). По сравнению с волинскими они менее литиеносны.

Циннвальдит встречается в пегматитах и апогранитах Волины и Каменных Могил. Описан Е. М. Цыгановым (1954), М. Н. Ивантишиным (1957, 1960), А. Л. Литвиным (1956), О. В. Зинченко (1966а). В пегматитах Волины встречается в графической, пегматоидной и блоковой зонах. Образует лейстовидные пластинки, таблички, а также ромбовидные и псевдогексагональные кристаллы. Размеры выделений от  $0,5 \times 0,3$  до  $15 \times 5$  см при толщине 1—4 см. Цвет от бурого до почти бесцветного со слабым серебристым или фиолетовым оттенком, который зависит от содержания железа. Встречаются зональные кристаллы с темноокрашенной центральной частью, обогащенной биотитовым компонентом и содержащей 1,92%  $Li_2O$ , 0,84%  $\Sigma Rb_2O + Cs_2O$ . Периферическая часть более светлая, обогащена редкими щелочами (2,47%  $Li_2O$  и 0,89%  $\Sigma Rb_2O + Cs_2O$ ), что является результатом изменения состава минералообразующих растворов с понижением температуры (Ивантишин и др., 1957; Ивантишин, 1960). Оптические свойства:  $n_g = 1,572-1,610$ ,  $n_p = 1,549-1,505$ ,  $n_g - n_p = 0,029$ ;  $2V = 23-32^\circ$ . По химическому составу циннвальдит не только более литиестый член рассматриваемого ряда (1,89—4,03%  $Li_2O$ ), он имеет сравнительно высокую глиноземистость ( $al = 27\%$ ) и железистость ( $f = 96\%$ ) при достаточно высокой степени замещения кремнезема ( $a_{st} = 29\%$ ) и средней щелочности ( $ag = 62\%$ ).

В апогранитах Северной Волины (Зинченко, 1967) установлена слюда типа циннвальдита, образующая удлиненные, реже таблитчатые чешуйки светло- или серовато-зеленого цвета с буроватым оттенком. Плеохроизм резкий от почти бесцветного по  $Np$  до светло-зеленого или светло-бурого по  $Ng$ ;  $2V = 20-31^\circ$ . Данных о химизме пержанского циннвальдита нет.

А. Л. Литвин (1956) обнаружил слюды с  $n_g = 1,590 \pm 0,002$  и  $2V = 31^\circ$  в пегматитах г. Новомиргорода, которые по оптическим константам могут быть отнесены к циннвальдиту. Они образуют небольшие ( $0,5 \times 0,7$  см) таблички бурого цвета. Внешне похожи

на воынский цинвальдит. Цинвальдит из пегматитов Каменных Моги́л отличается повышенной магниальностью ( $MgO = 0,8\%$ ), высоким содержанием калия ( $K_2O = 10,25\%$ ) и лития ( $Li_2O = 3,29\%$ ).

Криофиллит известен в пегматитах Воыни (Литвин, 1956). Встречается реже цинвальдита. Образует внешние зоны

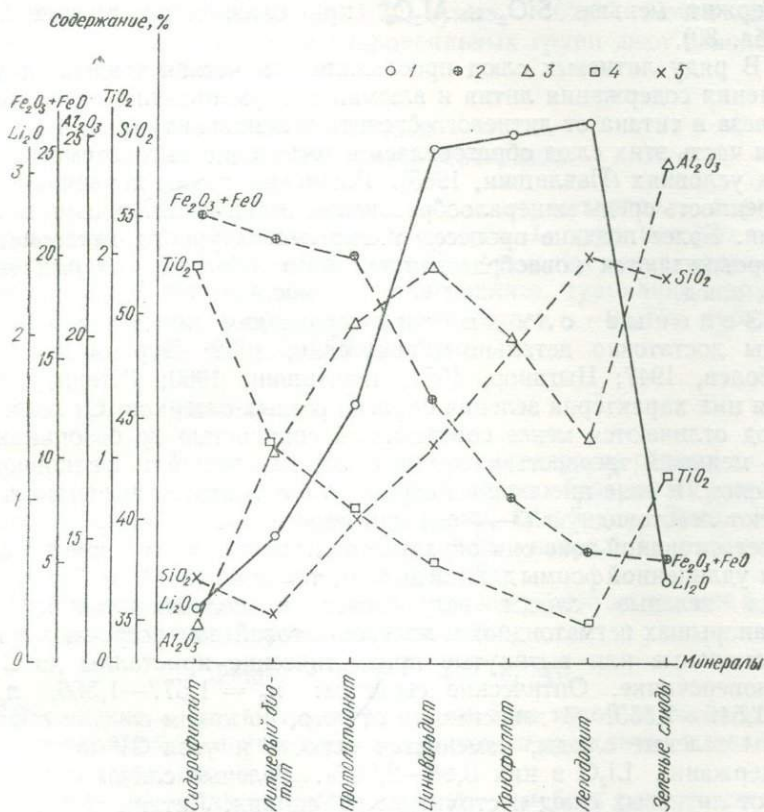


Рис. 4. Вариационная диаграмма распределения содержания окислов лития (1), железа (2), алюминия (3), титана (4) и кремния (5) в литиевых слюдах Украинского щита.

зональных кристаллов цинвальдита или выделяется в виде небольших пластинок неправильной формы. Цвет буроватый с фиолетовым оттенком, иногда бесцветный;  $n_g = 1,567 \pm 0,002$ ,  $n_p = 1,540 \pm 0,002$ ;  $2V = 38^\circ$ . Содержание  $Li_2O$  равно  $3,27\%$ .

Лепидолит в пегматитах Воыни описан А. Л. Литвиным (1956), Е. К. Лазаренко и др. (1973), в пегматитах Северного Криворожья — В. Г. Кушевым (1961, 1964). На Воыни слагает внешние зоны кристаллов цинвальдита или образует оторочки вокруг кристаллов топаза. Оптические свойства:  $n_g = 1,555 \pm 0,003$ ,

$2V = 47^\circ$ . По сравнению с другими членами ряда содержит больше кремнезема и лития ( $\text{Li}_2\text{O}$  3,30 — 5,09%), отличается высокой щелочностью, значительным замещением кремнезема алюминием ( $a_{\text{Al}} = 44\%$ ) и очень низкой глиноземистостью.

Лепидолит из пегматитов циннвальдит-топазового типа по сравнению с этим минералом из альбит-сподуменовых пегматитов содержит меньше  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при близком содержании  $\text{Li}_2\text{O}$  (табл. 80).

В ряду литиевых слюд прослеживается четкая тенденция увеличения содержания лития и алюминия и уменьшения содержания железа и титана от литиевого биотита к лепидолиту (рис. 4). Большая часть этих слюд образовалась в достаточно высокотемпературных условиях (Павлишин, 1965). Возможна также первичная обогащенность среды минералообразования редкими щелочными металлами. Более поздние процессы низкотемпературного метасоматоза сопровождаются новообразованием менее обогащенных ими зеленых слюд.

Зеленые слюды характерны для пегматитов и описаны достаточно детально (Гаврусевич, 1932; Бурьянова, 1940; Соболев, 1947; Цыганов, 1954; Ивантишин, 1960; Литвин, 1961). Для них характерна зеленая окраска разных оттенков. От обычных слюд отличаются менее совершенной спайностью по базопинаккиду, меньшей твердостью, хрупкостью, матовым или шелковистым блеском. В зоне письменных структур в пегматитах зеленые слюды имеют лейстовидную (3—4 см) или пластинчатую форму (2—3 см). В пегматоидной зоне они образуют толстые таблички изометричной или удлиненной формы длиной до 6 см, толщиной 3—4 см. Такого же вида зеленые слюды встречаются в полевошпатовой зоне. В занорышах пегматоидной и полевошпатовой зон встречаются гексагональные или вытянутые призматические кристаллы до 2 см в поперечнике. Оптические свойства:  $n_g = 1,577—1,586$ ,  $n_p = 1,546—1,555$ . В зависимости от того, по каким слюдам образованы зеленые слюды, изменяется осность и угол  $2V$  последних. Содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  в них 0,88—2,06%. Зеленые слюды отличаются от литиевых слюд и структурой (Тепикин, Литвин, 1964).

### *Амблигонит*

Впервые на Украине установлен Е. И. Литовченко (1966). В ассоциации с клеветандитом встречается в блоковой зоне пегматитов, где они образуют небольшие прожилки и обособления неправильной формы (3 × 2 см). Цвет белый, иногда буроватый. Блеск стеклянный до жирного, непрозрачный, в тонких сколах полупрозрачный, хрупкий, излом неровный. Спайность совершенная по {001} и менее совершенная по {100}. Плотность 3,09 г/см<sup>3</sup>. Под микроскопом видны зерна с полисинтетическими двойниками;  $n_o = 1,509$ ,  $n_e = 1,579$ ,  $n_e - n_o = 0,020$ ;  $2V = 85,5$ .

По трещинам спайности амблигонита развиваются мелкозер-

нистый альбит, слюда и глинистый минерал. Тонкие прожилки амблигонита секут микроклин, кварц и клевеландит. В гипергенных условиях по амблигону развивается галлуазит.

По данным Е. И. Литовченко (1966), химический состав минерала (в %):  $\text{Li}_2\text{O}$  — 4,80;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 3,23;  $\text{K}_2\text{O}$  — 0,17;  $\text{MgO}$  — 0,64;  $\text{CaO}$  — 0,86;  $\text{FeO}$  — 1,04;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 32,12;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 48,14;  $\text{F}$  — 4,63;  $\text{H}_2\text{O}^+$  — 4,24;  $\text{H}_2\text{O}^-$  — 0,004; п. п. п — 1,70; сумма — 102,07. Почти одинаковые соотношения фтора и гидроксильных групп дают основание отнести его к геброниту.

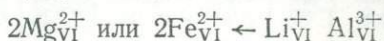
#### МИНЕРАЛЫ-НОСИТЕЛИ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Носители редких щелочных металлов в породах Украинского щита — слюды и полевые шпаты, среди которых главными являются биотит и микроклин. Эти элементы могут содержаться в пироксене, роговой обманке, плагиоклазе, турмалине и других породообразующих минералах в количестве:  $n \cdot 0,01\%$  рубидия,  $n \cdot 0,001\%$  лития и  $n \cdot 0,0001\%$  цезия.

#### *Биотит*

Биотит, как носитель и концентратор редких щелочных элементов, — наиболее изученный породообразующий минерал докембрийских пород Украины (Усенко, Щербаков, Заяц, 1971, 1972). Содержания лития и рубидия в этом минерале из различных типов пород представлены в табл. 81, 82.

Имеющиеся данные показывают, что изоморфное замещение в биотите, вероятнее всего, происходит по схеме



Вхождение лития в структуру биотита по такой схеме подтверждается прямой зависимостью между содержанием лития и железистостью биотита (рис. 5).

Биотиты из метаморфических пород — гнейсов разного состава и амфиболитов — содержат от 0,003 до 0,078% лития и от 0,003 до 0,114% рубидия. Данных о количестве цезия нет. Самые низкие содержания этих элементов характерны для биотитов из богатых кальцием метаморфических пород (в среднем 0,010% лития и 0,015% рубидия). Среднее содержание лития в биотитах из метаморфических пород глиноземистого состава составляет 0,03%, рубидия — 0,0525%. Таким распределением редких щелочных элементов объясняются более высокие содержания их в биотитовых гнейсах по сравнению с пироксеновыми и амфиболовыми разновидностями этих пород, что отражает также связь содержания редких металлов с первичным составом пород и степенью их метаморфизма.

Содержание лития в биотитах из гранитоидов изменяется в широких пределах — от 0,003% в биотите из чарнокитов до 0,3%

Таблица 81

Среднее содержание лития и рубидия в биотите из гранитоидов Украинского щита, %

Генетическая группа	Возраст	Грани: онды	Количество по определений	Li		Rb			
				Пределы	Среднее	Пределы	Среднее		
Геосинклиальная	Архей-нижнепротерозойский	Чарнокиты	4	0,0027—0,007	0,005	0,0455—0,0765	0,05		
		Событы	3	0,001 —0,0075	0,003	0,008 —0,0450	0,027		
		Бердичевские	15	0,001 —0,036	0,014	0,015 —0,100	0,045		
	Нижнепротерозойский	Гранодиориты	11	0,0207—0,034	0,025	0,02 —0,0669	0,0360		
		Новоукраинские	5	0,109 —0,075	0,040	0,0058—0,0912	0,061		
		Верблюжско-бокoвьянские	20	0,003 —0,046	0,013	0,033 —0,170	0,065		
		Житомирские	4	0,023 —0,039	0,030	0,028 —0,088	0,0560		
		Коростышевские	6	0,010 —0,100	0,050	0,04 —0,100	0,08		
		Кировоградско-бобринецкие	45	0,006 —0,100	0,029	0,006 —0,1163	0,066		
		Кировоградские (северо-западная часть щита)	17	0,002 —0,150	0,044	0,022 —0,120	0,071		
		Долинские	6	0,005 —0,030	0,017	0,010 —0,070	0,043		
		Росинские	31	0,005 —0,114	0,040	0,0065—0,138	0,060		
		Уманские	69	0,008 —0,100	0,035	0,008 —0,100	0,0525		
		Платформенная	Среднепротерозойский	Корсунь-новомиргородские рапакиви	46	0,005 —0,300	0,073	0,005 —0,170	0,060
				Корсунь-новомиргородские биотитовые	11	0,020 —0,100	0,056	0,023 —0,120	0,075
Коростенские рапакиви	6			0,013 —0,155	0,062	0,083 —0,310	0,100		
Коростенские биотитовые	5			0,012 —0,155	0,084	0,073 —0,170	0,120		

Таблица 82

Содержание лития и рубидия в биотите из метаморфических пород Украинского щита, %

Порода	Место отбора пробы	Количество определений	Li	Rb
Низкоглиноземистые (богатые СаО)				
Биотит-роговообманковый гнейс	с. Лозманская Каменка, Среднее Приднепровье	1	0,008	0,017
Амфиболит	с. Рыбальское, Среднее Приднепровье	1	0,007	0,006
Амфиболсодержащий гнейс	с. Таромское, Среднее Приднепровье	1	0,028	0,021
Амфиболит (ксенолит)	с. Дюмоткань, Среднее Приднепровье	1	0,007	0,006
Пироксен-биотитовый гнейс	б. Розмерицкая, Побужье	1	0,013	0,062
Амфибол-биотитовый гнейс	г. Звенигородка, р. Гнилой Тикич	1	0,026	0,020
То же	с. Пилипча, р. Рось	2	0,001—0,003	0,010—0,019
Умеренноглиноземистые				
Гранат-биотитовый гнейс	б. Розмерицкая, Побужье	1	0,017	0,021
То же	с. Хоцино, Побужье	2	0,030—0,054	0,026—0,040
Биотит-плагноклазовый гнейс с гранатом	с. Хащеватое, Побужье	1	0,004	0,020
Биотит-гранатовый гнейс с графитом	с. Хажин, Побужье	2	0,015—0,025	0,050—0,076
Биотит-гранатовый гнейс (ксенолит)	То же	1	0,012	0,040
Гранат-биотитовый гнейс	с. Райки, р. Гнилопять	1	0,025	0,058
То же	с. Швайковка	2	0,028	0,098
Мусковит-биотитовый гнейс	с. Левков, р. Тетерев	1	0,030	0,020
Нормальноглиноземистые				
Биотитовый гнейс	с. Башмачка, Приднепровье	1	0,052	0,048
Биотитовый гнейс (ксенолит)	с. Бородаевка, Приднепровье	1	0,024	0,040
Биотитовый гнейс	с. Репихово, р. Саксагань	1	0,020	0,014
Биотитовый гнейс (ксенолит)	с. Стрыжевка, Побужье	1	0,008	0,081

Порода	Место отбора пробы	Количество определений	Li	Rb
Биотитовый гнейс (ксенолит)	с. Голодьки, р. Гнилопять	1	0,010	0,065
То же	с. Реево, р. Ингулец	1	0,005	0,050
» »	с. Гуровка	3	0,003—0,007	0,030—0,040
» »	с. Чечелевка	1	0,038	0,030
» »	с. Верблюжка	3	0,002—0,007	0,020—0,060
Пироксен-биотитовый гнейс	с. Омельник	1	0,048	0,024
Амфибол-биотитовый гнейс	с. Глыбочка, р. Рось	1	0,015	0,017
То же	с. Городище, р. Рось	1	0,056	0,056
Биотит-плагноклазовый гнейс с амфиболом	с. Шкаровка, р. Рось	1	0,036	0,040
То же	с. Синявка, р. Рось	1	0,015	0,017
Биотитовый гнейс	с. Аполянка, р. Ятрань	1	0,078	0,091
» »	с. Псыще, р. Тетерев	2	0,005—0,022	0,010—0,04
» »	с. Перловка, р. Тетерев	2	0,023—0,028	0,019—0,055
Биотитовый гнейс	с. Морозовка, р. Корчик	2	0,005—0,017	0,026
» »	села Полонное, Малая Новоселица, Глыбочка, реки Случь и Хомора	8	0,015—0,074	0,044—0,100

Примечание. Метод определения спектральный, аналитик И. П. Цыбкин.

в биотите из гранитов коростенского комплекса. В большинстве же гранитов Украинского щита в биотитах отмечается 0,03—0,05% лития, что ниже среднего содержания этого элемента для биотита, по В. В. Ляховичу (1972), и что является, вероятно, региональной особенностью гранитоидов щита. Существует четкая зависимость между содержанием лития в биотите, вещественным составом и условиями образования гранитов (Усенко, Щербаков, Заяц, 1971, 1972). Среди архей-нижнепротерозойских и нижнепротерозойских гранитоидов самое низкое содержание лития характерно для биотита из гранитов более основного ( $\text{CaO} > 2\%$ ) состава и из высокотемпературных гранитоидов глиноземистого состава. На их фоне обогащенность литием биотита из платформенных гранитов коростенского и курсунь-новомиргородского комплексов проявляется особенно резко. У рублидия она выражена менее четко.

Из рис. 5 видно, что по среднему содержанию лития биотиты расчленяются на две группы. К первой, с наиболее низким содержанием лития, относятся биотиты из чарнокитов, чудново-бердичевских, верблюжско-боковянских, долиньских, кировоградских и бобринецких гранитов. Для всех этих пород характерна относительно высокая температура образования, установленная по биотит-гранатовому термометру. Возможно, все они за исключением кировоградских гранитов Приингулья образовались при высокотемпературной гранитизации пород в условиях гранулитовой фации.

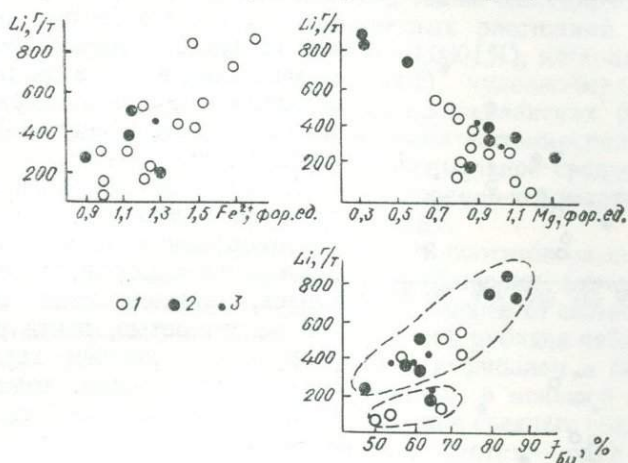


Рис. 5. Корреляционные связи лития в биотитах:  
 1 — из глиноземистых гранитов, 2 — из богатых СаО гранитов,  
 3 — из гранитов промежуточного состава.

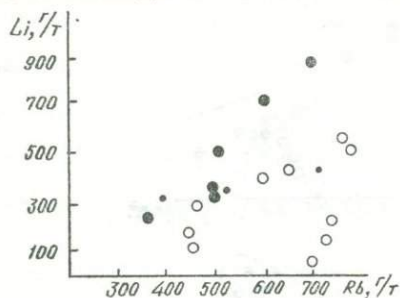
Содержание лития в биотите из пород этой группы повышается от чарнокитов (наиболее высокотемпературных гранитоидов щита) к кировоградским гранитам.

Вторая группа включает биотиты всех типов гранитоидов, в которых содержание лития в биотитах также связано четкой зависимостью с их железистостью. Кроме того, повышенные содержания лития соответствуют повышению кислотности и щелочности гранитоидов. Значительные различия в концентрациях этого элемента обусловлены исключительно генезисом и возрастом гранитоидов. Нижнепротерозойские синорогенные и посторогенные гранитоиды по среднему содержанию лития в биотитах резко отличаются от среднепротерозойских гранитоидов. Сходство концентраций лития в биотитах из рапакиви и биотитовых гранитов коростенского комплекса, в том числе и искренских, свидетельствует об общности их генезиса.

Наблюдается такая закономерность: в биотитах глиноземистых метаморфических пород содержание лития близко к тому, которое отмечается в биотитах из гранитоидов глиноземистого состава; в биотитах из метаморфических пород, богатых окисью

кальция, оно значительно ниже, чем в биотитах из гранитоидов того же состава. Среднее содержание лития в биотитах из метаморфических пород глиноземистого состава наиболее близко к содержанию его в биотитах из гранитоидов, образовавшихся в условиях низкотемпературной части гранулитовой фации.

В биотитах из амфиболсодержащих гранитоидов, которые относятся преимущественно к амфиболитовой фации, содержание лития по сравнению с метаморфическими породами заметно повышается. Эти наблюдения позволяют сделать вывод о том, что накопление



лития в составе биотита происходит в процессе превращения метаморфических пород в граниты при не слишком высокотемпературных условиях, отвечающих амфиболитовой фации.

Биотит является также концентратом и рубидия, что связано с изоморфизмом К и Rb. Кристаллохимическая близость этих элементов, обусловленная одинаковой валентностью, почти равными радиусами и ионным характером связи с кислородом, ведет к накоплению рубидия в богатых калием породообразующих минералах. Предпочтительное накопление рубидия в биотите по сравнению с калишпатами связано с более высоким координационным числом (12) калия в биотите.

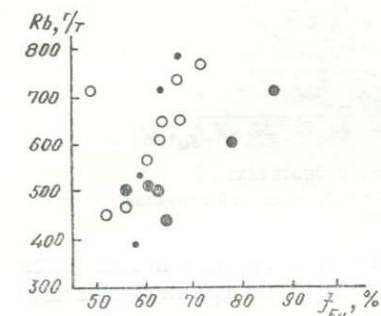


Рис. 6. Корреляционные связи рубидия в биотитах.

Условные обозначения те же, что на рис. 5.

и содержанием в нем рубидия. В отличие от лития среднее содержание рубидия в биотите более постоянно; в большинстве случаев оно составляет 0,04—0,08%, хотя пределы содержания значительно шире — от 0,005 до 0,31%.

По отношению содержания рубидия к содержанию калия, лития и других элементов особенно четко проявляется отличие биотита из двух разных по вещественному составу групп гранитов. Биотит из гранитов с относительно повышенным содержанием CaO, за редким исключением, обеднен рубидием по сравнению с биотитом из гранитов глиноземистого состава.

Обращает на себя внимание сходство содержаний рубидия в биотитах из рапакиви коростенского и курсунь-новомиргородского

комплексов, с одной стороны, и резкое различие их в биотите из рапакиви и биотитовых гранитов этих комплексов — с другой.

Максимальное содержание рубидия характерно для биотита платформенных гранитов. Во многих гранитах Украинского щита биотит является минералом-носителем рубидия. Он также один из главных концентраторов и носителей цезия.

Предпочтительное вхождение цезия в слюды объясняется тем, что калий здесь находится в 12-ой координации и поэтому легче замещается крупным катионом цезия, а также благодаря наличию в кристаллах слюд больших межпакетных расстояний. Меньше всего цезия содержит биотит из собитов (0,0001%), несколько больше его в биотите из чарнокитов (0,0002), чудново-бердичевских (0,0005), уманских (0,0007) и верблюжско-боковянских (0,0008%) гранитов; на порядок выше — в биотите из житомирских (0,0018) и кировоградских (0,002) гранитов. Максимальное среднее содержание цезия отмечено в биотите из корсунь-новомиргородских (0,0054%) и коростенских (0,004%) гранитов.

Установлена избирательная способность биотитов разных типов метаморфических пород и гранитов к поглощению определенных количеств лития, рубидия и цезия в зависимости от состава, условий и способа образования пород. Для лития и рубидия наблюдается возрастание содержаний от пироксенов к амфиболам и биотитам. Изменение содержания в биотите рубидия и, в меньшей степени, лития происходит в соответствии с изменением среднего содержания этих элементов в породе. Таким образом, биотит — один из важнейших минералов, играющий существенную роль в геохимической истории редких щелочных металлов в образованиях Украинского щита.

### *Полевые шпаты*

Полевые шпаты — главные порообразующие минералы пород Украинского щита. Они играют существенную роль в распределении редких щелочных металлов.

Выше уже была показана роль плагиоклаза и калиевых полевых шпатов в распределении лития и рубидия. Литий имеет некоторые общие геохимические особенности с натрием и, несмотря на значительную разницу в размерах ионных радиусов, замещает натрий в кристаллической решетке плагиоклаза; рубидий и цезий геохимически сходны с калием и концентрируются в калиевых полевых шпатах. Роль полевых шпатов в концентрации лития незначительна. Содержание этого элемента в плагиоклазе не превышает кларковых значений для кислых пород и лишь в обогащенных литием породах возрастает до 0,01%. В подавляющем большинстве случаев в калиевом полевом шпате практически нет лития.

В отличие от лития, рубидий и цезий накапливаются в полевых шпатах и, в первую очередь, в их калиевых разностях. Содержание лития и рубидия в полевых шпатах приведено в табл. 83.

Содержание лития и рубидия в полевых шпатах гранитов Украинского щита, %

Порода	Минерал	Место отбора пробы	Li	Rb
Пегматоидный чарнокит	Олигоклаз	с. Чернивцы,	0,0010	0,0050
Аплитоидный гранит	Микроклин + Олигоклаз	р. Мурафа с. Должок,	0,0002	0,0180
Собит	Микроклин	р. Мурафа г. Гайсин	Не обн.	0,028
Бердичевский гранит				
Кордиерит-гранат-биотитовый	Ортоклаз (8 проб)	г. Чуднов	0,0010—0,0020	0,015 —0,040
То же	Олигоклаз	То же	0,0010	0,0080
Верблюжско-боковьянский гранит				
Аплитоидный	Плаггиоклаз	с. Гуровка	0,0010	0,010
»	Микроклин	То же	Не обн.	0,027
Биотитовый	Плаггиоклаз	с. Боковое	»	0,002
»	Микроклин	То же	»	0,0150
Новоукраинский гранит				
Трахитоидный	Микроклин (2 пробы)	к-р Адабаш	0,0005—0,001	0,005—0,021
Монцит	Микроклин	То же	Не обн.	0,011
Житомирский гранит				
Равномернозернистый	Микроклин (2 пробы)	с. Кмятов	0,001—0,002	0,030—0,048
Порфириовидный	Микроклин	с. Осиковый Копец	0,001	0,054
»	»	г. Коростышев	Не обн.	0,022
Кировоградско-бобринецкий гранит				
Порфириовидный с гранатом	Микроклин (2 пробы)	с. Дубрава	0,001	0,013—0,015
То же	Плаггиоклаз	То же	0,001	0,004
»	Микроклин (2 пробы)	с. Пустополье	0,001	0,010—0,060
»	Микроклин	с. Светлополье	Не обн.	0,026
»	Микроклин + плаггиоклаз (2 пробы)	с. Соколовка	0,001—0,003	0,007—0,036
»	Микроклин	То же	Не обн.	0,042
»	Микроклин (2 пробы)	с. Липняжка	»	0,013—0,027
»	Микроклин	г. Новая Прага	»	0,017
»	»	с. Пантазивка	»	0,017

Порода	Минерал	Место отбора пробы	Li	Rb
Кировоградский гранит				
Лейкократовый с мусковитом	Микроклин	с. Курчица	Не обн.	0,052
Обогащенный биотитом	Микроклин + плагиоклаз	То же	» »	0,031
Порфириовидный биотитовый со сфеном	Микроклин + плагиоклаз (2 пробы)	г. Новоград-Вольнский	» » 0,003	0,010—0,020
Долинский гранит				
Порфириовидный	Микроклин + плагиоклаз	с. Новоданиловка	0,001	0,006—0,010
»	Микроклин	То же	Не обн.	0,026
Росинский гранит				
Порфириовидный	Микроклин + плагиоклаз	с. Городище	0,003	0,032
»	Микроклин	с. Городище	0,0018	0,021
»	Микроклин + плагиоклаз	с. Глыбочка	0,0010	0,0170
»	Микроклин + плагиоклаз	с. Пугачевка	0,0010	0,021
»	Микроклин	с. Синява	0,001	0,061
»	Плагиоклаз	То же	0,001	0,001
»	Микроклин + плагиоклаз	с. Михайловка	0,001	0,054
Ортитоносный	Микроклин	с. Хохитва	Не обн.	0,037
Порфириовидный	Микроклин + плагиоклаз	с. Шкаровка	» »	0,010
Уманский гранит				
Порфириовидный	Микроклин + плагиоклаз	с. Городецкое	0,004	0,02
»	Микроклин	То же	Не обн.	0,010
»	Микроклин + плагиоклаз (2 пробы)	с. Сушковка	0,0016—0,0030	0,010—0,025
»	Микроклин	с. Старые Бабаны	0,004	0,010
»	»	с. Дмитрушки	Не обн.	0,022
Равномернозернистый	»	г. Умань	» »	0,027
Аплитовидный	»	с. Аполянка	» »	0,022
»	Микроклин (2 пробы)	с. Юрполь	» »	0,010—0,014

Порода	Минерал	Место отбора пробы	Li	Rb
Корсунь-новомиргородский гранит				
Рапакиви	Микроклин + плагиоклаз	с. Городище	0,001	0,012
»	То же	г. Корсунь-Шевченковский	0,004	0,015
Рапакиви	Микроклин (4 пробы)	Пруднянский карьер	Не обн.	0,014—0,034
»	Плагиоклаз (4 пробы)	То же	0,001	0,004
»	Микроклин	с. Устиновка	0,001—0,003	0,012—0,030
»	»	с. Самгородок	0,001	0,0240—0,040
»	Плагиоклаз	То же	0,001—0,002	0,015—0,018
»	»	с. Ташлык	0,003	0,015
»	Микроклин	То же	Не обн.	0,053
»	Микроклин из овоида	» »	0,002	0,022
Рапаквивоподобный	Микроклин	с. Малая Смелянка	0,001	0,046
»	»	То же	0,002	0,030
Рапакиви	»	с. Копейчино	0,002	0,012—0,022
»	Плагиоклаз (3 пробы)	То же	0,001—0,007	0,006
»	Микроклин + плагиоклаз	с. Малая Выська	0,001	0,019
Биотитовый	Плагиоклаз	с. Искренное	0,001	0,001
»	Микроклин	То же	Не обн.	0,056

Концентрация рубидия в породах зависит главным образом от роли, которую играют в них микроклин и плагиоклаз — с увеличением количества плагиоклаза в породе уменьшается количество рубидия. Концентрация рубидия в калиевых полевых шпатах часто выше чем в породах, их содержащих. Калиевые полевые шпаты — основные минералы-носители и концентраторы рубидия в гранитах и пегматитах. При отсутствии слюд в них находится весь рубидий породы. Резкого различия в содержании рубидия в калиевых полевых шпатах из гранитов и связанных с ними пегматитов не установлено. Это различие проявляется лишь в пегматитах с ярко выраженной дифференциацией.

Содержание рубидия в калиевых полевых шпатах зависит от общего содержания его в породе и возрастает в обогащенных рубидием разностях (гранитах и пегматитах Коростенского и Корсунь-Новомиргородского массивов). Обогащенность рубидием калиевых

полевых шпатов из продуктивных пегматитов Волыни рассматривается как поисковый признак (Павлишин, Вовк, 1971). Калий-рубидиевые отношения в этих минералах из центральных зон пегматитов достигают минимального значения и не превышают 45.

Особое значение имеет концентрация рубидия в амазоните — разновидности калиевых полевых шпатов, голубоватого и зеленоватого цветов. Впервые на это обратил внимание В. И. Вернадский (1913), который установил до 3% рубидия в амазоните.

На щите отмечается два района с находками амазонита: Восточное Приазовье (Куц, 1964) и Суцано-Пержанская зона (Беспалько, 1967). В первом районе амазонит связан преимущественно с пегматитами. Максимальное содержание рубидия (0,35%) отмечено в зеленом амазоните из пегматитов с. Староигнатьевки. Среди зеленого амазонита встречаются участки розового микроклина. В сосуществующем с амазонитом розовом микроклине содержание рубидия — до 0,1%. Для амазонита района Каменных Могил и с. Екатериновки характерны

бледные тона окраски (главным образом голубоватые и зеленоватые), а также пониженное содержание рубидия (0,17—0,3%).

В Суцано-Пержанской зоне амазонит встречается в кварцевых жилах, секущих пержанские граниты, в жильном альбитизированном микроклините, залегающем согласно среди пержанских гранитов и в самих пержанских гранитах. В кварцевых жилах он приурочен к зальбандам и контактам с вмещающими гранитами; по отношению к кварцу является более поздним минералом. Амазонит из альбитизированного микроклинита связан с более поздним гидротермальным кварцем, образующим тонкие прожилки и гнезда. Непосредственно в пержанских апогранитах амазонит образует мелкие вкрапленники на стадии поздней микроклинизации.

Чаще амазонит слагает краевые участки зерен розового микроклина. Обратные соотношения редки, хотя и имеют место. Вокруг зерен амазонита нередко нарастает тонкая прерывистая каемка альбита. Амазонит нерешетчатый, непертитовый. Розовый микроклин в отличие от амазонита имеет тонкую решетку.

Таблица 84  
Химический состав амазонита, %

Компонент	Из пегматита		Из кварцевой жилы (с. Рудня-Пержанская)
	Каменные Могилы	с. Староигнатьевка	
SiO <sub>2</sub>	64,40	62,83	67,47
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,02	0,024
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,02	21,16	17,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,24	0,27
FeO	—	—	—
MnO	—	—	—
MgO	0,04	0,03	0,036
CaO	0,33	0,31	0,31
Na <sub>2</sub> O	2,03	1,91	0,90
K <sub>2</sub> O	13,79	12,85	14,16
F	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,04	0,16	0,06
П.п.п.	0,06	0,88	0,14
Rb <sub>2</sub> O	0,19	0,38	0,109
С у м м а	100,40	100,76	100,49

Содержание рубидия в светло-голубом, голубом и ярко-голубом амазоните составляет 0,13, 0,14 и 0,25% соответственно. Амазонитизация соответствует стадии поздней микроклинизации, так как поздний микроклин обычно нарастает в виде мелких зерен по краям более раннего микроклин-пертита или выделяется в интерстициях последнего. Развитие амазонита по краям зерен розового микроклина, приуроченность его к плоскости расщепления жильного кварца позволяют предположить проявление амазонитизации микроклина в условиях обогащения растворов свинцом и рубидием. В пределах Суцано-Пержанской зоны амазонитизация предшествовала поздней альбитизации, так как альбит нарастает каемками вокруг амазонита (Беспалько, 1967).

Химический состав рассмотренных амазонитов приведен в табл. 84.

\* \* \*

Таким образом, из всего изложенного следует, что в образованиях Украинского щита существуют две формы нахождения редких щелочных металлов. Основная форма — форма рассеяния; именно она определяет распределение редких щелочных элементов в породах различного состава и генезиса, а также их региональный кларк.

Минеральная форма характерна для пегматитов и метасоматитов, с которыми связаны перспективы поисков промышленных концентраций лития, рубидия и цезия на Украине.

### Глава 3

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ВЕДУЩИЕ К НАКОПЛЕНИЮ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОРОДАХ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Среди геохимических процессов, обуславливающих накопление редких щелочных металлов в породах Украинского щита, ведущее место принадлежит пегматитовому и метасоматическому процессам. Максимальная концентрация редких щелочных элементов и собственные их минералы характерны для пегматитов альбит-сподуменового типа. Минеральный парагенезис последних, зональное строение тел и локализация в районах интенсивного проявления метасоматоза позволяют утверждать, что пегматиты этого типа являются замещенными образованиями, редкощелочная минерализация которых обусловлена метасоматическими процессами.

Существует несколько точек зрения на генезис сподумена в пегматитах альбит-сподуменового состава. По представлениям А. Е. Ферсмана (1940), этот минерал является продуктом свободной кристаллизации из обогащенного литием пегматитового расплава-раствора. Однако в последние 10—15 лет большинство исследователей высказывается за метасоматический генезис сподумена. Некоторые американские ученые, а также В. Д. Никитин и его последователи полагают, что сподумен образуется при воздействии на твердый пегматит глубинных литийсодержащих метасоматических растворов, т. е. в результате аллометасоматоза (Никитин, 1959).

Против таких представлений резко выступает Н. А. Солодов, который считает, что сподумен образовался в результате автометасоматоза, т. е. под влиянием растворов, производных пегматитового расплава-раствора, обогащенного редкими щелочными металлами и, в частности, литием (Солодов, 1965).

Относительно генезиса альбит-сподуменовых пегматитов Украинского щита также существуют различные представления. Даже среди авторов настоящей работы нет единого мнения, поскольку имеются факты, подтверждающие как одну, так и другую точку зрения. В пользу автометасоматического их генезиса свидетельствует отсутствие сподумена в слюдоносных и микроклиновых типах пегматитов щита и других регионов (Солодов, 1961, 1962), а также приуроченность альбит-сподуменовых пегматитов к глубинным разломам в геосинклинальных зонах щита, возникших на платформенном этапе развития этих зон. Последнее позволяет

рассматривать пегматиты как глубинные или среднеглубинные образования из растворов, обогащенных натрием и литием (Гинзбург, 1967). Именно в результате достаточно высоких давления и температуры, отвечающих условиям амфиболитовой фации, из этих растворов образовались не метасоматиты, а пегматиты альбитового или микроклин-альбитового состава. Выделение сподумена в таких пегматитах происходило в центральной блоковой зоне на заключительных этапах процесса, когда весь натрий уже был связан в альбите, а избыток лития, глинозема и кремнезема обусловил возможность образования сподумена.

Основным доказательством наложенного, аллометасоматического генезиса альбит-сподуменовых пегматитов Украинского щита является то, что все они локализованы в зонах интенсивного развития процессов щелочного метасоматоза. При этом слюды, эгирин и амфиболы не только пегматитов, но и метасоматитов — эгиринов, альбититов и др. — характеризуются повышенным содержанием лития.

Согласно В. Г. Кушеву, литиевая минерализация в этих пегматитах носит наложенный характер. Он указывает, что сподумен в них образуется при наложении метасоматических процессов на жильные гранитоидные породы или кварц-микроклиновые пегматиты. Перекристаллизация и явления метасоматоза при этом обуславливаются глубинными литийсодержащими растворами, поступающими по крупным разрывным нарушениям и зонам тектонитов (Кушев, 1961; Кушев, Терентьева, 1964).

Не склоняясь ни к одной из рассматриваемых точек зрения отметим, что альбит-сподуменовые пегматиты на Украинском щите характеризуются специфическими признаками, которые можно рассматривать как поисковые критерии:

1. Приуроченность к зонам глубинных разломов, особенно к участкам их пересечения.

2. Пространственная связь с метасоматически измененными кристаллическими породами.

3. Зональность тел, которая не всегда четко выражена.

4. Развитие в пегматитах замещающего комплекса альбитового, кварц-альбитового или слюдисто-кварц-альбитового состава.

5. Повышенное содержание редких щелочных металлов, крайним выражением которого являются литиевые минералы.

6. Наличие флюорита, турмалина, а также редкометалльных минералов — колумбита, танталита, берилла и др.

Наиболее благоприятно совместное проявление всех или хотя бы большинства этих признаков.

Таким образом, накопление редких щелочных металлов в породах Украинского щита обусловлено определенными метасоматическими процессами.

На рис. 7 приведены средние содержания редких и породообразующих щелочных элементов в разных метасоматитах щита, а также кларки этих элементов в кислых породах. Калий и натрий в

метасоматитах находятся в различных соотношениях вплоть до образования мономинеральных метасоматитов калиевых (ортоклазитов и микроклинитов) и натриевых (альбититов). Редкие щелочные металлы приурочены к калиевым метасоматитам, причем рубидий — к большинству их типов, а литий и цезий — только к определенным. При этом их содержание зависит от концентрации

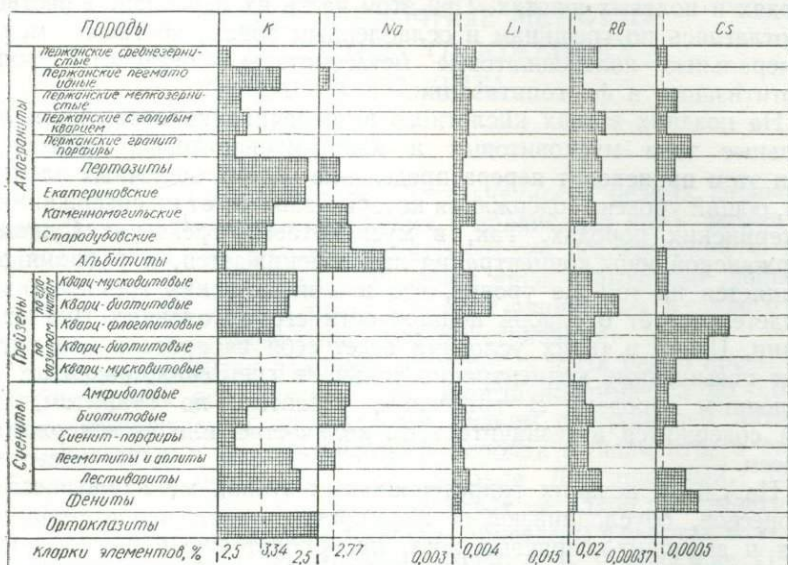


Рис. 7. Диаграмма распределения щелочных металлов в метасоматитах Украинского щита:

1 — кларк для земной коры; 2 — кларк для гранитов.

в материнских гранитах. Так, обеднены Li, Rb и Cs не только натриевые, но и калиевые метасоматиты, связанные с геосинклинальными гранитами Кировоградского блока.

Наиболее высокой концентрацией редких щелочных металлов характеризуются метасоматиты, приуроченные к гранитоидам малых глубин, залегающие в зонах долгоживущих разломов и сформировавшиеся в спокойной тектонической обстановке, которая обусловила глубокую дифференциацию вещества на магматическом этапе с последовательным неоднократным проявлением метасоматоза. К ним относятся метасоматиты апогранитовой, щелочно-сиенитовой и грейзеновой формаций. Продукты высокотемпературного калиевого метасоматоза — фениты, щелочные амфиболовые и эгириновые сиениты — обеднены Li, Rb и Cs, а более поздние биотитовые сиениты и щелочные мономинеральные ортоклазиты и лестивариты обогащены ими. Особенно высока концентрация цезия на участках наложенной биотитизации, гематитизации и грейзенизации.

Грейзеновый процесс, или стадия кислотного выщелачивания, по Д. С. Коржинскому, представлен несколькими этапами. Ранний высокотемпературный этап, характеризующийся высокой концентрацией в растворах калия и обуславливающий площадную грейзенизацию и образование апогранитов, сопровождается накоплением редких щелочных элементов в породообразующих минералах — слюдах и полевых шпатах. При этом часть их переходит в раствор и, отлагаясь по трещинам и ослабленным зонам, обогащает мономинеральные полевошпатовые метасоматиты — пертозиты, зоны биотитизации и флогопитизации.

На поздних этапах кислотного выщелачивания образуются локальные тела мусковитовых и кварц-мусковитовых грейзенов. При этом происходит перераспределение редких щелочных элементов, общий уровень содержания которых зависит от их содержания в материнских породах. Так, в мусковитовых грейзенах Суцано-Пержанской зоны концентрация лития понижается, а рубидия сохраняется на том же уровне, что и в пержанских гранитах; это свидетельствует о слабой подвижности его в условиях грейзенизации. Цезий в таких условиях ведет себя избирательно и образует повышенные концентрации только в грейзенах, развитых по щелочным породам. В грейзенах, развитых по гранитам, цезий содержится в незначительном количестве или не содержится совсем.

На самых поздних гидротермальных этапах метасоматических процессов, обуславливающих формирование полевошпато-кварцевых и амазонит-кварцевых жил, происходит еще большее селективное разделение редких щелочных металлов. Содержание лития и цезия при этом понижается, а рубидий максимально накапливается в амазоните.

Таким образом, условием накопления редких щелочных элементов в образованиях Украинского щита является наложение процессов калиевого метасоматоза и грейзенизации (на завершающих этапах). Однако собственные минералы лития и цезия не образуются; основная их масса рассеивается в слюдах, а рубидий накапливается в полевых шпатах.

# РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОСАДОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ УКРАИНЫ

## Глава I

### РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОКРОВНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Сведения о распространенности редких щелочных металлов в покровных отложениях Украинского щита весьма немногочисленны, поскольку систематические исследования в этом направлении не проводились. Имеются лишь отрывочные данные о наличии их в отдельных видах полезных ископаемых, а также о распределении в некоторых типах кор выветривания.

Содержание лития в осадочных породах щита редко превышает 0,003% и, как исключение, лишь иногда поднимается до 0,03%. Такая концентрация определяется низким содержанием лития в магматических и метаморфических породах фундамента, а также условиями формирования самих осадков (Раздорожный, 1974).

Данные о поведении редких щелочных металлов при выветривании кристаллических пород Украины приведены в работах В. П. Куца, А. Б. Фомина и И. П. Цыбкина (1965), А. Б. Ронова и др. (1970). В профилях выветривания, развивающихся по разным типам пород, наблюдается изменение концентрации лития и рубидия, обусловленное химизмом среды корообразования. В общем виде это изменение выражается в том, что в зоне дезинтеграции по сравнению с коренной породой происходит уменьшение их содержания, а в зоне каолинита — увеличение. При интенсивном выветривании, выражающемся в латеритизации каолинита, концентрация лития и рубидия снова уменьшается (табл. 85). Различная концентрация лития и рубидия в минералах одной и той же зоны определяется различным их содержанием в исходной коренной породе. Так, каолинит в профиле по пироксениту содержит 0,003—0,004% лития, а в профиле по амфиболиту 0,005—0,0118%. Такое распределение Li, Rb, Cs в профилях кор выветривания наблюдается не только на УЩ, но и в других районах земного шара (Ронов и др., 1970).

Основной минерал-носитель лития в корях выветривания — каолинит (табл. 86). Содержание в нем лития изменяется от 0,0022 до 0,018% и зависит от места в профиле выветривания и состава исходной породы. Минимальная концентрация чаще всего отмечается в нижней части зоны каолинизации, а максимальная — в верхней. Содержание лития в монтмориллоните обычно не превышает 0,0015%, хотя, по литературным данным, оно может достигать 1,14% (Бойко,

Содержание лития и рубидия в профилях выветривания кристаллических пород Украинского щита, %

Порода	Зона	Место отбора пробы	Li	Rb	Литературный источник
Пироксенит	Неизменная	с. Молдовка	0,0038	—	А. Б. Ронов и др. (1970) То же » »
	Дезинтеграции	То же	0,0020	—	
	Гетита и каолинита	» »	0,0030—0,0040	—	
Амфиболит	Неизменная	с. Высокополье	0,0067	—	» »
	Дезинтеграции	То же	0,0015—0,0025	—	» »
	Гетита и каолинита	» »	0,0050—0,0118	—	» »
	Латерита	» »	0,0030—0,0045	—	» »
Нефелиновый сиенит	Неизменная	г. Павлоград	0,0050	—	» »
	Дезинтеграции	То же	0,0015—0,0055	—	» »
	Каолинита	» »	0,0110—0,0115	—	» »
Гранодиорит	Неизменная	с. Звенигородка	0,0015	—	» »
	Дезинтеграции	То же	0,0010	—	» »
	Каолинита	» »	0,0010—0,0045	—	» »
Щелочной сиенит	Неизменная	Октябрьский массив	0,0040	0,0130	В. П. Куц, А. Б. Фомин, И. П. Цыбкин (1965) То же
	Кора выветривания	То же	0,0010	0,0120	
Фойяит	Неизменная	» »	0,0120	0,0160	» »
	Промежуточная	» »	0,040	0,0240	
Маршуполит	Неизменная	» »	0,0025	0,0130	» »
	Промежуточная	» »	0,0025	0,0220	
Альбитит	Неизменная	» »	0,0020	0,0040	» »
	Промежуточная	» »	0,0020	0,0150	

Содержание лития и рубидия в минералах коры выветривания Украинского щита, %

Минерал	Порода	Место отбора проб	Li	Rb	Литературный источник
Гетит	Амфиболит	с. Высокополье	0,0038	—	А. Б. Ронов и др. (1970)
Монтмориллонит	То же	То же	0,0015	—	То же
Каолинит	» »	» »	0,0060—0,0118	—	» »
Каолинит	Сиенит	г. Павлоград	0,0115	—	» »
Каолинит	Гранодиорит	с. Звенигородка	0,0022—0,0045	—	» »
Каолинит	Габбро	Волынь	0,0120	0,0130	В. П. Куц, А. Б. Фомин, И. Б. Цыбкин (1965)
Глауко-нит	Песчаник	с. Троицкое	0,0050	0,0280	То же
То же	»	с. Новокатериновка	0,0045	0,0370	» »
» »	»	с. Старобешево	0,0120	0,0450	» »
» »	»	с. Миньковцы	0,0083	0,0230	» »
» »	»	с. Хмельник	0,0085	0,0400	» »
» »	»	с. Яремовка	0,0078	0,0300	» »

1964). Содержание лития в гетите составляет 0,003—0,004% и обусловлено, по-видимому, как сорбцией, так и изоморфизмом между литием и двухвалентным железом. Среди аутигенных минералов осадочного покрова щита наиболее высокая концентрация лития и рубидия установлена в глаукоците (табл. 86). Цезий во всех названных минералах не установлен. Содержание редких щелочных металлов в марганцевых рудах характеризуется невысоким уровнем (табл. 87) и согласуется с их содержанием в осадочных отложениях щита.

В случае, когда марганцевые минералы формируются в коре выветривания эндогенных литийсодержащих месторождений или пегматитов, концентрация редких щелочей значительно увеличивается (Бойко, 1964).

Таблица 87

Содержание редких щелочных элементов в осадочных марганцевых рудах г. Никополя, %

Порода	Li	Rb	Cs
Манганолит черный	0,0005	0,0010—0,0039	0,0002
Манганолит бурый	0,0005	0,0010	0,0002
Манганолит светло-бурый	0,0005	0,0044	0,0002
Карбонатная марганцевая руда	0,0005	0,0017	0,0002

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, анализ А. Ф. Петрусь.

## Глава 2

### РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОРОДАХ ДОНБАССА

Донецкий бассейн представляет собой миогеосинклинальное складчатое сооружение, образованное вулканогенно-осадочными и карбонатными отложениями девона, чередующимися в разрезе песчано-глинистыми, известковистыми и углистыми породами карбона, а также песчано-глинистыми, карбонатными и галогенными образованиями перми.

В этой главе характеризуется распределение редких щелочных металлов в карбонатных отложениях, суммарная мощность которых, по данным А. З. Широкова (1957), достигает 18 км, закономерно увеличиваясь от окраин к центру бассейна. В структурном отношении Донбасс входит в состав Доно-Днепровского прогиба (Попов, 1963). На его территории выделяют Главную, Северную и Южную антиклинали, разделенные Северной и Южной синклиналями. С севера и юга эти крупные пликативные структуры обрамляются зонами мелкой складчатости (рис. 8).

Из разрывных нарушений на северной окраине бассейна выделяют Северодонецкий, Марьевский и Ильичевский надвиги, стратиграфическая амплитуда смещения карбонатных пород по которым достигает 1,5—4,0 км, а также Красноорецкий сброс. На южной окраине наиболее значительными являются Криворожско-Павловский сброс (на западе) и Персиановская зона разломов (на востоке).

Вопрос о характере западной и восточной границ Донецкого бассейна до конца не решен. На северо-западе складчатые структуры довольно быстро затухают и сменяются относительно спокойно залегающими отложениями Днепровско-Донецкой впадины. В кристаллическом фундаменте на границе Кальмиус-Торецкой и Бахмутской котловин и складчатого Донбасса, по-видимому, имеется крупный разлом, живший в течение длительного времени. Такой же разлом, вероятно, имеется и в районе Ровенецкого поперечного поднятия. На востоке, по данным А. Я. Дубинского (1958), карбонатные отложения уходят под толщу мезо-кайнозойских пород, где линейные складки затухают.

К числу других особенностей Донецкого бассейна следует отнести проявившийся на всех этапах развития миогеосинклинали своеобразный магматизм. Среди карбонатных отложений интрузив-

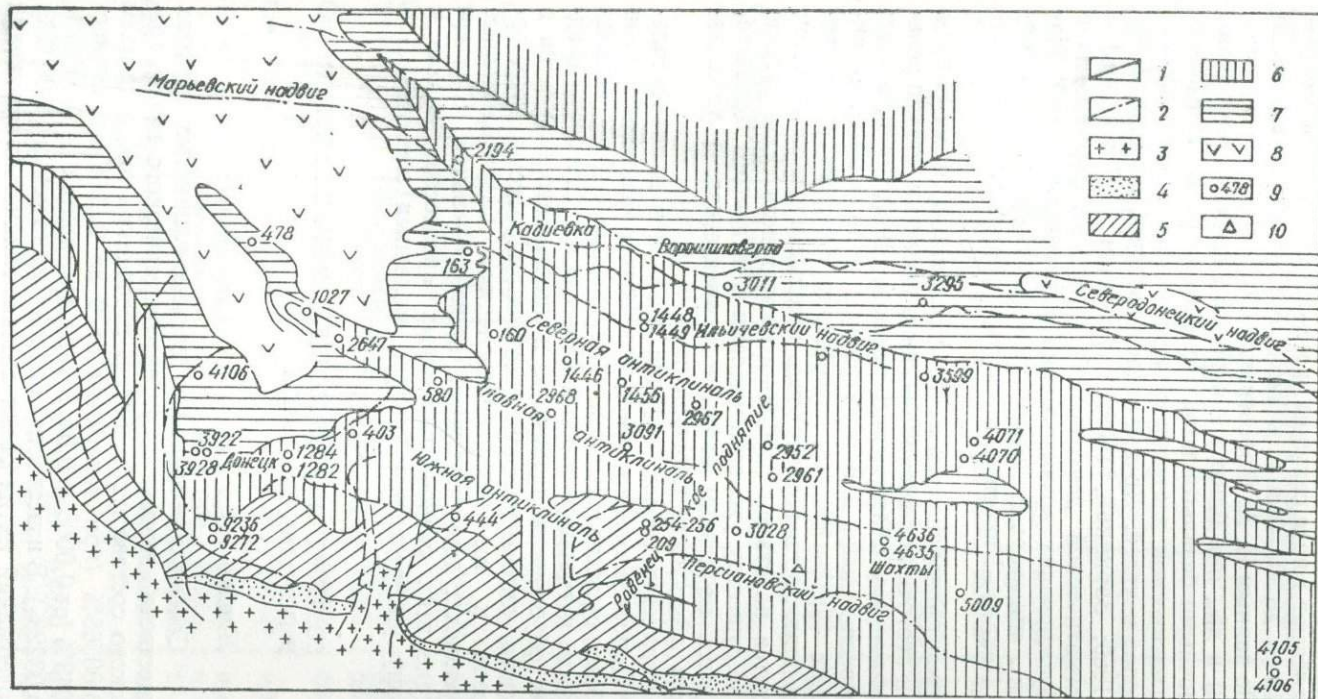


Рис. 8. Схематическая карта палеозойских отложений Донбасса:

1 — геологические границы, 2 — разрывные нарушения; породы: 3 — докембрийские, 4 — девонские, 5 — нижнекаменноугольные, 6 — среднекаменноугольные, 7 — верхнекаменноугольные, 8 — пермские; 9 — скважины, 10 — обнажения.

ные породы залегают в виде секущих и межпластовых тел мощностью от 10—15 см до 30—40 м и длиной от нескольких метров до 1,5—2,0 км. По данным И. А. Морозевича (1903), Н. В. Бутурлинова (1959, 1973) и др., они близки к породам среднего состава или являются щелочными базальтоидами. По мнению В. Б. Порфирьева (1948), магматической деятельностью обусловлен метаморфизм карбоновых пород и углей. Другие исследователи (Самойлов, 1908; Никольский, 1959; Зарицкий, 1969; Бутурлинов, 1973; и др.) с процессами магматической деятельности связывают формирование гидротерм, обусловивших возникновение полиметаллической (Нагольный кряж), киноварь-антимонитовой (с. Никитовка), флюоритовой (с. Покрово-Киреево) и других минерализаций Донбасса.

Под влиянием проявившегося в Донбассе метаморфизма породы центральных и восточных районов бассейна достигли стадии зеленокаменного изменения (Логвиненко, Карпова, 1967, 1968), а угли оказались превращенными в полуантрациты и антрациты. К окраинам бассейна интенсивность воздействия температуры и давления была меньше. Здесь образовались газовые и коксовые угли; породы находятся на стадии глубинного катагенеза. Еще дальше к окраинам, по существу уже за пределами Складчатого Донбасса, породы находятся на стадии начального катагенеза, а угли являются бурыми и газовыми (Логвиненко, 1968).

На распространение лития, рубидия и цезия в каменноугольных породах Донбасса оказал влияние комплекс факторов, среди которых наиболее существенные такие: осадкообразование, начальный метаморфизм и гидротермальный метасоматоз. Процессы осадкообразования обусловили первичную концентрацию элементов в породах разного литологического состава. Процессы метаморфизма привели к их перераспределению. Гидротермальные процессы обусловили дополнительный привнос — вынос. Суммарное воздействие этих разнонаправленных процессов привело к неравномерному распределению редких щелочных элементов.

#### СОДЕРЖАНИЕ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ ДОНБАССА

##### *Литий*

Содержание лития в песчано-глинистых породах Донбасса существенно зависит от их литогенетического типа и гранулометрического состава (табл. 88). В песчаниках оно в среднем составляет 0,00365% (при колебании от 0 до 0,09%), в алевритах — 0,0043% (от 0,0005 до 0,0477%) и в аргиллитах — 0,00547% (от 0,001 до 0,0322%). В известняках оно постоянно меньше 0,0005%. Итак, для содержаний лития среди песчано-глинистых отложений Донбасса характерны наименьшие изменения в аргиллитах и наи-

Таблица 88

Среднее содержание щелочных металлов в породах Донецкого бассейна, %

Место отбора пробы	Породы	Количество проб	K	Na	Li	Rb	Cs
Скв. 478, Дружковско-Константиновский купол	Песчаники	20	0,96	0,13	0,00375	0,0054	0,0003
То же	Алевролиты	12	1,72	0,16	0,00500	0,0100	0,0013
» »	Аргиллиты	5	1,91	0,17	0,00478	0,0132	0,0016
Скв. 1027, г. Дзержинск	Песчаники	14	1,28	1,35	0,00260	0,0058	0,00045
То же	Аргиллиты	4	2,20	1,07	0,00550	0,0134	0,0017
» »	Известняки	1	0,04	0,02	<0,0005	<0,0005	<0,0002
Скв. 2647, с. Никитовка	Песчаники	27	0,79	0,18	0,0267	0,0030	0,0002
То же	Алевролиты	14	1,94	0,25	0,0168	0,0108	0,00235
» »	Аргиллиты	14	2,49	0,31	0,0143	0,0165	0,00350
» »	Известняки	1	0,09	0,05	<0,0005	<0,0005	<0,0002
Скв. 2194, г. Лисичанск	Песчаники	11	1,40	0,71	0,0013	0,0061	0,0003
То же	Алевролиты	3	1,72	0,82	0,0048	0,0108	0,0019
» »	Аргиллиты	3	2,19	0,83	0,0046	0,0152	0,0021
» »	Известняки	4	0,14	0,07	<0,0005	<0,0005	<0,0002
Скв. 163, г. Кадиевка	Песчаники	12	0,91	0,82	0,0008	0,0044	0,00025
То же	Алевролиты	2	0,89	0,50	0,0033	0,0031	0,0008
» »	Аргиллиты	6	1,74	0,50	0,0059	0,0113	0,0023
» »	Известняки	3	0,03	0,01	<0,0005	<0,0005	<0,0002
Скв. 160, пос. Чернухино	Песчаники	13	0,73	0,67	0,0012	0,0012	0,00018
То же	Алевролиты	6	1,66	0,74	0,0027	0,0084	0,0011
» »	Аргиллиты	2	2,20	0,62	0,0111	0,0105	0,0018
Скв. 580	Песчаники	10	1,69	1,22	0,0012	0,0098	0,00035
То же	Алевролиты	2	1,97	0,87	0,0050	0,0111	0,0013
» »	Аргиллиты	5	2,45	0,54	0,0049	0,0213	0,0021
Скв. 403, г. Макеевка	Песчаники	10	0,72	0,63	0,0013	0,0038	0,00006
Скв. 1282, г. Донецк	Песчаники	12	0,90	0,89	0,00314	0,0058	0,00015
То же	Алевролиты	3	1,58	0,58	0,0054	0,0155	0,0018
» »	Аргиллиты	6	1,63	0,56	0,0065	0,0183	0,0024
» »	Известняки	1	0,08	0,02	<0,0005	<0,0005	<0,0002
Скв. 9236, 9272, Южно-Донбасский район	Песчаники	6	0,58	0,70	0,0048	0,0033	0,0002
То же	Алевролиты	1	2,35	0,67	0,0044	0,0144	0,0012
» »	Аргиллиты	10	1,89	0,66	0,00512	0,0115	0,0010

Место отбора пробы	Породы	Коллчест- во проб					
			K	Na	Li	Rb	Cs
Скв. 3928, 3932, пос. Курахо- во	Песчаники	10	1,05	0,33	0,00125	0,0128	0,0002
То же	Алевролиты	3	1,10	0,55	0,0035	0,0207	0,0017
» »	Аргиллиты	8	1,41	0,43	0,0070	0,0262	0,00232
» »	Известняки	2	0,14	0,08	<0,0005	0,0005	0,00025
Скв. 4106, г. Красноар- мейск	Песчаники	2	0,54	0,74	0,0017	0,0025	<0,0002
Скв. 1446, г. Петровень- ки	Песчаники	10	0,93	0,86	0,0024	0,0053	0,0002
То же	Алевролиты	3	1,98	0,87	0,0046	0,0103	0,0009
» »	Аргиллиты	7	2,57	0,67	0,0050	0,0156	0,0019
Скв. 2968, г. Красный Луч	Песчаники	9	0,91	0,74	0,00202	0,0055	<0,0002
То же	Алевролиты	4	2,04	0,98	0,0041	0,0096	0,0002
» »	Аргиллиты	5	2,16	0,76	0,00583	0,0150	0,0006
» »	Известняки	1	0,34	0,12	<0,0005	<0,0005	<0,0002
Скв. 444, с. Бла- годатное	Песчаники	7	1,18	0,71	0,0042	0,0067	0,00033
То же	Алевролиты	21	1,90	0,86	0,0042	0,0134	0,00068
» »	Аргиллиты	34	2,14	0,71	0,0090	0,0157	0,00083
Скв. 209, 254, 255, 256, с. Бобриково	Песчаники	8	1,18	0,40	0,0098	0,0057	0,0006
То же	Алевролиты	14	1,73	0,72	0,0047	0,0100	0,0017
» »	Аргиллиты	13	1,83	0,61	0,0033	0,0110	0,0012
» »	Известняки	1	0,04	0,08	0,0005	<0,0005	<0,0002
Скв. 3091, г. Ан- трацит	Песчаники	6	0,73	0,81	0,0047	0,0059	0,0002
То же	Известняки	1	0,20	0,20	<0,0005	<0,0005	<0,0002
Скв. 1456, сов- хоз «Красный Луч»	Песчаники	3	0,70	1,66	0,0035	0,0017	<0,0002
То же	Аргиллиты	3	2,22	0,60	0,0031	0,0181	0,0014
Скв. 2967, г. Ро- веньки	Песчаники	6	1,16	0,70	0,0026	0,0060	0,0007
То же	Алевролиты	5	1,63	0,71	0,0030	0,0089	0,0009
Скв. 1448, 1449, с. Волнухино	Песчаники	21	0,82	0,81	0,0014	0,0031	0,00012
То же	Алевролиты	6	1,42	0,84	0,0048	0,0094	0,00113
» »	Аргиллиты	13	2,37	0,75	0,0051	0,0138	0,0016
» »	Известняки	3	0,20	0,02	0,0005	<0,0005	<0,0002

Место отбора пробы	Породы	Количество проб	K	Na	Li	Rb	Cs
Скв. 3011, хут. Водяной	Песчаники	9	0,94	0,90	0,0082	0,0047	0,00025
То же	Алевролиты	1	1,52	1,50	0,0011	0,0111	0,0007
» »	Аргиллиты	1	1,63	1,13	0,0016	0,0128	0,0009
Скв. 3017	Песчаники	13	0,79	0,73	0,0035	0,0045	0,00033
То же	Алевролиты	10	1,25	0,71	0,00195	0,0096	0,0009
» »	Аргиллиты	3	1,99	0,72	0,0042	0,0176	0,0009
» »	Известняки	1	0,14	0,14	<0,0005	<0,0005	<0,0002
Скв. 2952	Песчаники	4	1,12	1,36	0,0018	0,0042	0,00015
То же	Аргиллиты	2	1,85	0,91	0,0042	0,0113	0,0017
» »	Известняки	2	0,03	0,06	<0,0005	0,0005	0,0002
Скв. 2961, с. Бн-рюково	Песчаники	3	0,72	1,18	0,0040	0,0088	0,0007
То же	Аргиллиты	5	1,27	0,71	0,0041	0,0122	0,0013
Скв. 3023, р. Кундручья	Песчаники	7	1,59	0,83	0,0030	0,0065	<0,0002
То же	Алевролиты	3	2,10	0,69	0,0056	0,0159	0,0010
» »	Аргиллиты	3	2,43	0,78	0,0052	0,0157	0,0008
Скв. 4635, 4636, г. Шахты	Песчаники	11	0,98	0,86	0,0029	0,0040	<0,0002
То же	Алевролиты	3	2,10	0,70	0,0037	0,0146	0,0005
» »	Аргиллиты	2	2,70	0,62	0,0050	0,0200	0,0020
» »	Известняки	1	0,02	0,01	<0,0005	<0,0005	<0,0002
Скв. 5009, р. Аксай	Песчаники	2	2,27	1,22	0,0027	0,0110	0,0012
То же	Аргиллиты	7	2,17	0,63	0,0062	0,0165	0,0016
Скв. 4070, 4071, с. Садки	Песчаники	7	1,23	1,37	0,0038	0,0066	0,0004
То же	Алевролиты	3	1,77	1,42	0,0033	0,0142	0,0010
» »	Аргиллиты	2	2,42	0,82	0,0068	0,0172	0,0023
Скв. 3599, г. Каменск-Шахтинский	Песчаники	10	1,23	1,07	0,0021	0,0058	0,0002
То же	Аргиллиты	7	2,05	0,68	0,0042	0,0154	0,0015
Скв. 3295, г. Каменск-Шахтинский	Песчаники	9	1,96	1,06	0,0018	0,0090	0,00065
То же	Аргиллиты	8	1,99	0,96	0,0038	0,0108	0,0015
» »	Известняки	2	0,03	0,16	<0,0005	<0,0005	<0,0002
Скв. 4105, 4106, р. Дон	Песчаники	1	0,90	0,97	0,0067	0,0039	<0,0002
То же	Алевролиты	1	1,35	0,87	<0,0005	0,0066	<0,0002
» »	Аргиллиты	13	2,37	0,94	0,0050	0,0175	0,0015

Место отбора пробы	Породы	Количество проб	K	Na	Li	Rb	Cs
Среднее по региону	Песчаники	31	1,06	0,85	0,00365	0,0055	0,00029
	Алевролиты	21	1,70	0,75	0,00438	0,0107	0,0010
	Аргиллиты	27	2,09	0,70	0,00547	0,0152	0,00163
	Известняки	14	0,09	0,07	<0,0005	<0,0005	<0,0002

Примечание. Метод определения пламени-фотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

большие — в песчаниках. Обладающие высокой пористостью песчаники являются благоприятной средой для циркуляции растворов, в том числе и гидротермальных, обусловивших накопление или вынос лития.

В аргиллитах, благодаря замедленной циркуляции растворов, привнос — вынос лития происходил менее интенсивно, в результате чего в них чаще сохраняется то его количество, которое было накоплено в стадию осадкообразования.

Алевролиты, занимая промежуточное положение между песчаниками и аргиллитами, характеризуются различными условиями циркуляции растворов и, следовательно, различной интенсивностью привноса — выноса, что обусловило незакономерное распределение в них лития.

Если рассматривать распределение лития по площади бассейна, то оказывается, что породы с повышенным его содержанием локализируются в западной его части (рис. 9) и к югу от Главной Донецкой антиклинали. Наиболее высокая концентрация лития приурочена здесь к двум зонам меридионального направления. Первая проходит вблизи глубинного сочленения складчатого Донбасса с Днепровско-Донецкой впадиной по линии городов Волноваха — Донецк — Горловка — Лисичанск, вторая — несколько восточнее Ровенецкого поперечного поднятия. Повышенные концентрации лития связаны с глубинными факторами, на что указывает приуроченность их к крупным разрывным структурам. Особенно наглядно это проявляется при рассмотрении разрезов отдельных скважин и обнажений главным образом тех, в которых имеются следы гидротермальной или магматической деятельности. К числу таких на территории бассейна могут быть отнесены скв. 2647, 444—с, 254—256, а также выход на поверхность изверженных пород в районе с. Болдырева.

Скв. 2647 перебулены песчано-глинистые отложения среднего карбона на территории Никитовского ртутно-сурьмяного месторождения. Минералого-петрографическое изучение пород этой скважины показывает, что они подверглись интенсивному низко-

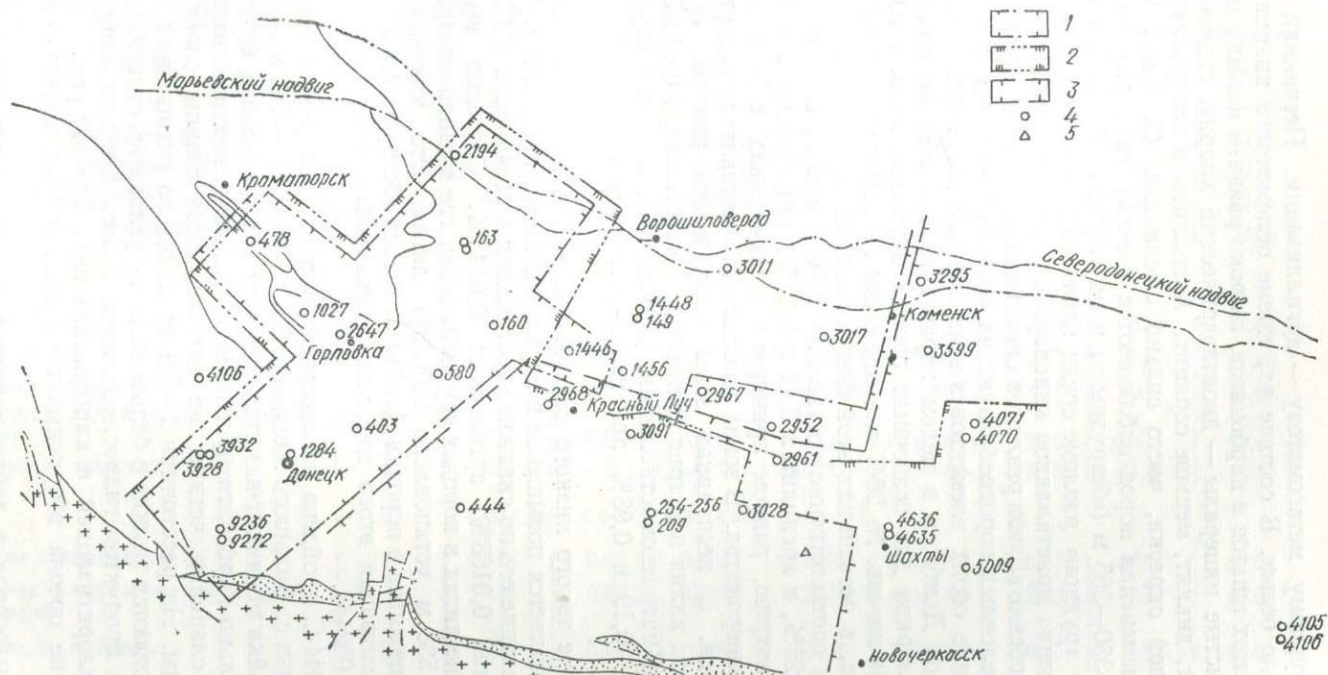


Рис. 9. Схема распространения лития, рубидия и цезия в карбонатных породах Донбасса.  
 Площади с содержанием в породах выше фона: 1 — цезия; 2 — лития; 3 — рубидия; 4 — скважины; 5 — обнажения.

температурному метасоматозу — аргиллизации. Песчаники здесь светлые до белых. В составе их, кроме обломочного кварца, редких полевых шпатов и карбонатов, широко развиты новообразованные слоистые минералы — диоктаэдрический хлорит, гидрослюда, каолинит, диккит, меньше серицит. Аргиллиты и алевролиты также светлой окраски, часто сильно слюдистые. Особенно интенсивные изменения пород наблюдаются в зонах двух разломов: на глубине 330—365 м («безрудный») и на глубине 520—545 м («рудный»). В «рудном» разломе среди глинистых минералов отмечаются выделения кристалликов киновари. Об интенсивности изменения пород особенно вблизи разломов свидетельствует характер распределения щелочных породообразующих элементов — калия и натрия. Содержание обоих элементов в этих породах понижено (табл. 89). Для пород Донбасса в целом характерны пониженные по сравнению с кларком для осадочных пород содержания калия и натрия. В породах же скв. № 2647 они еще более низкие (особенно для натрия). Так, в песчаниках этой скважины средние содержания калия и натрия соответственно составляют 0,79 и 0,18%, в алевролитах 1,94 и 0,25%, в аргиллитах 2,49 и 0,31%, при среднем отношении калия к натрию, равном примерно 9 в песчаниках и 10 в аргиллитах и алевролитах. В зонах разломов это аномальное содержание нарушается. В песчаниках зоны «безрудного» разлома средние содержания калия и натрия составляют соответственно 0,44 и 0,05% при калий-натриевом отношении, равном 15,5, а в зоне «рудного» разлома — 0,19 и 0,08% при калий-натриевом отношении — около 2,57.

На фоне такого низкого содержания калия и натрия особенно ярко проявляется повышение в породах концентрации лития. Среднее содержание его по скважине составляет: в песчаниках 0,0267%, алевролитах 0,0168%, аргиллитах 0,0143%. Особенно высокое содержание лития в породах «рудной» зоны, где в одной из проб на глубине 538 м установлено 0,0983% лития. Это максимальное содержание лития в породах Донбасса. В зоне «безрудного» нарушения концентрация этого элемента уменьшается и обычно не превышает 0,0024%.

Скв. 444-С пройдена на северной окраине Амвросиевского купола вблизи с. Большого Мешкова. На глубине 738—745 м ею перебурена дайка мончикит-камptonитов. Эти породы темные, буровато-серые, сильно карбонатизированные. Контакты с вмещающими глинистыми сланцами четкие; на экзоконтактах сланцы слабо ороговикованы. На расстоянии 3—5 м от дайки во вмещающих породах наблюдаются мелкие с белым налетом узловатые стяжения, являющиеся продуктом гидрослюдизации с последующим выщелачиванием, хлоритизацией и карбонатизацией. Все это указывает на образование ореола вторичных изменений вокруг мончикит-камptonитов.

Породы ореола и дайки характеризуются повышенным содержанием лития до 0,0437% и цезия до 0,0033% (табл. 90).

Содержание щелочных металлов в породах Никитовского месторождения, %

Порода	Количество определений	K	Na	Li	Rb	Cs	K/Na	K/Li	Na/Li
Песчаник слабоизмененный	1	1,56	0,64	0,0134	0,0072	0,0002	2,44	117	48,1
Алевролит слабоизмененный	7	1,54	0,21	0,0111	0,0093	0,0017	8,9	196	29,9
Алевролит слюдястый	7	2,34	0,29	0,0225	0,0123	0,0030	11,9	137	19,2
Аргиллит с гидрослюдой	14	2,49	0,31	0,0143	0,0165	0,0035	10,3	234	32,5
«Рудный» разлом									
Брекчия с хлоритом	1	0,10	0,11	0,0249	<0,0005	<0,0002	0,90	4,00	4,00
Песчаник с хлоритом	4	0,19	0,08	0,0743	<0,0005	<0,0002	2,57	2,84	1,22
Песчаник с гидрослюдой	5	0,93	0,10	0,0295	0,0029	<0,0002	12,97	40	4,85
Песчаник с гидрослюдой, окремненный	5	0,98	0,50	0,0160	0,0040	<0,0002	2,65	162	97,4
Песчаник с гидрослюдой	5	1,21	0,11	0,0275	0,0027	0,0005	12,70	51,5	3,88
«Безрудный» разлом									
Брекчия с каолинитом	1	0,34	0,09	0,0011	0,0005	<0,0002	3,77	308,0	80,00
Песчаник с каолинитом и гидрослюдой	4	0,44	0,05	0,0024	0,0015	<0,0002	15,50	183,0	13,00
Среднее по песчаникам	27	0,79	0,18	0,0267	0,0030	0,0002	9,15	92,0	28,00
Среднее по алевролитам	14	1,94	0,25	0,0168	0,0108	0,00235	10,4	166,5	24,55

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

Содержание щелочных металлов в ореоле дайки мончикит-камptonита, %

Порода	Участок дайки	Количество определений	K	Na
Аргиллит неизменный	Висячий бок	2	1,87	0,70
Аргиллит измененный (мощность 10 м)	То же	2	1,90	0,70
Мончикит-камptonит	Центральная часть	2	0,66	1,82
Аргиллит измененный (мощность 5 м)	Лежачий бок	2	0,84	0,69
Алевролит окварцованный	То же	1	0,25	0,14

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

Содержание щелочных металлов в ореоле дайки спессартитов (с. Болдырева), %

Порода	Количество определений	K	Na	Li
Изверженная аргиллизированная	4	0,02	0,06	0,0086
Песчаник аргиллизированный	3	0,60	0,12	0,0022
Песчаник гидрослюдизированный гематитизированный	2	1,29	0,29	0,0205
Аргиллит гематитизированный	3	1,39	0,25	0,0140
Песчаник гематитизированный	3	0,78	0,14	0,0065

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

Следует отметить, что распределение щелочных металлов (в том числе редких) в породах дайки и ореола вторичных изменений существенно отличается от такового в породах Никитовского месторождения. А это указывает на то, что физико-химические условия формирования ореолов литиевой минерализации на Никитовском месторождении и вокруг дайки мончикита-камptonита были, по-видимому, разными.

На южной окраине с. Болдырева Ростовской области в месте впадения б. Кареты в р. Несветай обнажаются осветленные изверженные горные породы. Они слагают две вертикально залегающие дайки мощностью около 1 м каждая. По простиранию с севера на юг они прослеживаются на 150—200 м. Вокруг даек наблюдается мощный ореол вторичных изменений. На расстоянии 20—30 м от них вмещающие породы (сланцы, песчаники, алевролиты) интенсивно аргиллизированы. Породы в пределах этой зоны преимущественно белые, иногда со слабым сиреневатым оттенком. Далее в стороны интенсивность сиреневой окраски увеличивается и цвет пород постепенно переходит в буро-красный. Эта зона изме-

Таблица 90

Li	Rb	Cs	K/Na	K/Li	Na/Li	K/Cs	K/Rb
0,0062	0,0148	0,00062	2,64	313	116	3000	128
0,0437	0,0108	0,0022	2,66	44	16	933	172
0,0050	<0,0040	0,0033	0,40	135	380	230	
0,0394	0,0052	0,0011	1,23	21	17,6	760	166
0,0101	0,0042	0,0003	1,78	25	14	820	60

Таблица 91

Rb	Cs	K/Na	K/Li	Na/Li	K/Rb
0,0005	<0,0002	0,35	2,54	6,96	—
0,0011	<0,0002	4,72	284	57,7	291
0,0047	<0,0002	4,52	83,5	17,6	283
0,0061	<0,0002	5,58	110	18,0	251
0,0024	<0,0002	5,65	126	22,5	304

нений названа зоной гематитизации. Ширина ее около 100—150 м. За зоной гематитизации расположены неизменные породы с многочисленными жилами кварца. В порах между кристаллами кварца видны выделения окислов железа. Сами изверженные породы также интенсивно аргиллизированы. Они состоят из зерен кварца и глинистого минерала группы каолинита. В них лишь местами сохранились контуры разрушенных плагиоклазов и карбонатизированных амфиболов. По данным И. А. Морозевича (1903), эти породы представляют собой измененный спессартит. Химические изменения в них выражены в уменьшении количества всех щелочных элементов в том числе и лития, содержание которого лишь иногда составляет 0,0105%. Отношения K/Li и Na/Li (соответственно 2,54 и 6,96) близки к таковым в аргиллизированных породах из «рудной» зоны Никитовского месторождения (табл. 91).

В зоне аргиллизации измененные вмещающие породы состоят из зерен кварца, глинистых минералов группы каолинита и диоктаэдрического хлорита, а также гидрослюды. Из этой зоны выносились все щелочные элементы, в том числе и литий, содержание

Порода	Количество определений	K	Na	Li	Rb
Песчаник карбонатизированный	1	1,50	0,21	0,0460	0,0072
Алевролит	4	1,90	0,87	0,0114	0,0140
Аргиллит	3	2,63	0,54	0,0081	0,0166

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

которого понижается здесь до 0,0022%. Лишь там, где сохраняется диоктаэдрический хлорит, оно поднимается до 0,0305%.

По мере перехода аргиллизированных пород в гематитизированные увеличивается количество гидрослюда, а также выделений гематита. В зоне гематитизации развиты как первично-осадочные и метаморфические минералы — кварц, гидрослюдизированные полевые шпаты, светлая слюда, так и вторичные — гидрослюда, гематит, серицит, иногда каолинит и хлорит. Все первичные минералы в той или иной мере несут следы растворения. Эта зона характеризуется выносом натрия, рубидия и цезия. Содержание калия остается на уровне неизменных вмещающих пород, а концентрации лития несколько повышены — 0,014% в аргиллитах и 0,0065% в песчаниках.

Район Нагольного кряжа (скв. 209, 254, 256). В центральной части Донецкого бассейна в купольных структурах, осложняющих северную и южную ветви Главной антиклинали, известны полиметаллические проявления (месторождения): Есауловское, Нагольчанское, Нагольно-Тарасовское, Острый Бугор, Дьяковский и Бобриковский куполы и др. В зальбандах кварц-карбонатных и кварц-карбонат-рудных жил этих месторождений иногда развивается слюдоподобный глинистый минерал — донбассит (Лазаренко, 1940). Характерной особенностью этого минерала является наличие лития, содержание которого в пересчете на окись может достигать 0,8%. Несколько севернее Нагольного кряжа в районе Северной антиклинали в условиях, аналогичных условиям распространения донбассита встречен кукеит (Мельников и Жулид, 1970). Содержание окиси лития в нем достигает 2,48%. Не останавливаясь на физических и кристаллохимических особенностях этих минералов, которые будут рассмотрены ниже, следует отметить, что в породах Донецкого бассейна они распространены незначительно и образуют маломощные примазки в зальбандах жил. Иногда выполняют пустоты в самих жилах, а также в местах их катаклаза. Мощность зон с донбасситом, лишь иногда достигает 30—50 см (с. Нагольно-Тарасовка, шахта «Утренняя»). Содержание лития в породе около 0,05%. В тех случаях, когда кварц-карбонат-рудные жилы пересекают песчаники, литиевая минерализация развивается в цемен-

Cs	K/Na	K/Rb	K/Li	Na/Li	K/Cs	Rb/Cs
0,0017	7,2	209	33	4,6	885	4,1
0,0019	3,6	160	310	90	2080	12,1
0,0021	5,1	160	330	70	1600	10,0

те последних на расстоянии десятков сантиметров от жилы (Бобриковский купол). Содержание лития в породе здесь достигает 0,046% (табл. 92).

Кроме зальбандов кварц-карбонат-рудных жил, литиевая (донбасситовая) минерализация развивается по зеркалам скольжений в зонах тектонических нарушений, обычно в сланцах. Донбассит выделяется здесь в виде тонких примазок и жилок мощностью 1—3 мм. Мощность зон дробления с минерализацией донбассита и других глинистых минералов достигает 5—40 м. Однако количество лития, привносимое с донбасситом, обычно незначительное. Содержание лития в породе редко превышает 0,012%.

### *Рубидий*

В карбоновых отложениях Донбасса рубидий по сравнению с литием и цезием распределен наиболее равномерно. Среднее его содержание здесь близко к таковому в осадочных породах литосферы (Kraft и а., 1969) и составляет в песчаниках 0,0055%, в алевролитах 0,0107% и в аргиллитах (глинистых сланцах) 0,0152% (табл. 88).

На территории бассейна площади с повышенным содержанием рубидия в песчаниках и сланцах примерно совпадают с площадями повышенного содержания калия в песчаниках (южная и восточная окраины бассейна). При этом наблюдается некоторое отличие в распределении калия и рубидия в песчаниках и сланцах. Контуры областей с повышенным содержанием калия в песчаниках и сланцах не совпадают (рис. 10). В песчаниках граница между повышенным и пониженным содержанием калия проходит с юго-запада на северо-восток бассейна, а в сланцах она наследует контур распространения пород, содержащих метаморфизованные угли марок А-ПА. Граница же распространения повышенного содержания рубидия в песчаниках и в сланцах проходит примерно в том же направлении, т. е. с юго-запада на северо-восток. Геохимическая связь калия и рубидия, обусловленная близостью их кристаллохимических свойств, в магматических и метаморфических породах общеизвестна. Проявляется она и в осадочных породах Донецкого

Содержание щелочных металлов в углистых аргиллитах юго-западной части Дон

Скважина	Местонахождение	Глубина, м	K	Na	Li	Rb
3932	г. Курахово	1442	2,30	0,29	0,0050	0,0334
3932	То же	1465	2,05	0,62	0,0022	0,0300
3928	» »	1122	1,35	0,63	0,0072	0,0227
1284	г. Макеевка	134	1,60	0,48	0,0078	0,0227
1284	То же	200	1,75	0,63	0,0072	0,0250
1284	» »	270	1,45	0,50	0,0050	0,0227

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

бассейна. Распределение содержаний рубидия и калия по площади бассейна указывает на то, что накопление их связано как с осадочно-метаморфогенными, так и с эндогенными процессами.

В пределах области с повышенным содержанием рубидия наблюдаются участки с пониженной его концентрацией (с. Болдырево). В скв. 2647, 9236, 9272, 1456, 1449, 1448, 3017, 4105 и 4106 для песчаников характерны пониженные содержания рубидия, для сланцев — повышенные. Низкое содержание этого элемента в породах разных литогенетических типов, вероятно, обусловлено особенностями гипогенной деятельности на каждом конкретном участке. В районе с. Болдырева, а также в зонах тектонических нарушений (скв. 2647, 1448, 1449 и др.) наблюдаются породы, почти совершенно не содержащие рубидий. В них часто нет также натрия, цезия и других рассеянных элементов, что обуславливается выносом их гидротермальными растворами, содержащими углекислоту. Породы, подвергшиеся воздействию таких растворов, превращаются в особый тип метасоматитов — аргиллизиты.

В целом для пород аргиллизитовой формации и, особенно, для ее каолиновой и хлоритовой фаций, характерно пониженное содержание рубидия. И лишь для гидрослюдистой фации (скв. 2647) характерно увеличение содержания рубидия в 1,5—2 раза.

В некоторых скважинах повышенное содержание рубидия (до 0,0377%) отмечается в глинистых сланцах с примесью обуглившегося органического вещества (табл. 93). Но такие случаи единичны. В целом для карбоновых пород Донбасса характерно низкое содержание рубидия.

### Цезий

В карбоновых отложениях Донбасса цезий распространен широко, однако поведение его носит двойственный характер. С одной стороны, участки с повышенным и пониженным его содержанием в породах на территории региона совпадают с такими же участками, содержащими литий; с другой — на каждом конкретном участке цезий сопутствует рубидию и накапливается вместе

басса, %

Cs	K/Na	K/Li	K/Rb	K/Cs	Na/Rb	Na/Cs	Rb/Cs
0,0027	7,95	460	68	850	8,4	107	12,7
0,0029	3,32	945	68	762	20,7	215	10,3
0,0063	2,10	215	60	225	28	100	3,6
0,0030	3,34	205	71	535	17,6	160	2,6
0,0025	2,78	243	70	700	25,0	250	2,9
0,0037	2,90	290	64	392	22,0	135	1,4

с ним в тех же породах. Такая особенность поведения цезия отражает его кристаллохимическое сходство с рубидием и указывает на общность процессов, обуславливающих накопление лития и цезия. Однако у цезия есть и свои особенности. В ряду песчаники — алевролиты — аргиллиты он распространяется с большей неравномерностью, чем это наблюдается у лития и рубидия. Так, глинистые сланцы по сравнению с песчаниками содержат в 1,5 раза больше лития, в 2,8 раза больше рубидия и в 6 раз больше цезия. Среднее содержание цезия в рассматриваемых типах пород составляет (в %): песчаники 0,00028 (от < 0,0002 до 0,001); алевролиты 0,001 (от < 0,0002 до 0,0028); аргиллиты 0,0016 (от < 0,0002 до 0,0063). В известных цезия как правило нет (< 0,0002). Распределение цезия по площади бассейна показывает, что участки с повышенной концентрацией его в породах совпадают с участками, характеризующимися повышенным содержанием лития. К ним, в первую очередь, следует отнести зону северо-восточного простирания, расположенную в районе перехода складчатого Донбасса в Кальмиус-Торецкую и Бахмутскую котловины. В аргиллитах и алевролитах этой зоны (скв. 3932, 3928, 9236, 9272, 1262, 1284, 580, 2647, 1027, 160, 167, 2194) среднее содержание цезия превышает среднее для всего бассейна (табл. 88). Здесь же установлены породы с максимальным в регионе количеством цезия — 0,0063% (скв. 3928).

Второй участок пород с повышенным содержанием цезия намечается на восточной окраине бассейна в полосе северо-восточного простирания, проходящей в направлении городов Шахты — Каменск-Шахтинский. Повышенные содержания цезия установлены здесь как в песчаниках, так и в сланцах (скв. 5009, 4635, 4070, 4071, 3295).

Кроме указанных двух районов, повышенное содержание цезия в породах бассейна отмечается еще в нескольких точках, расположенных преимущественно к югу от Северной и Главной антиклиналей (скв. 1446, 160, 2952 и др.). Однако наряду с этим в породах некоторых участков, чаще в песчаниках, чем в аргиллитах и алевролитах, цезий почти не содержится. К числу таких относятся измененные породы вокруг дайки спессартита в районе с. Болдырева,

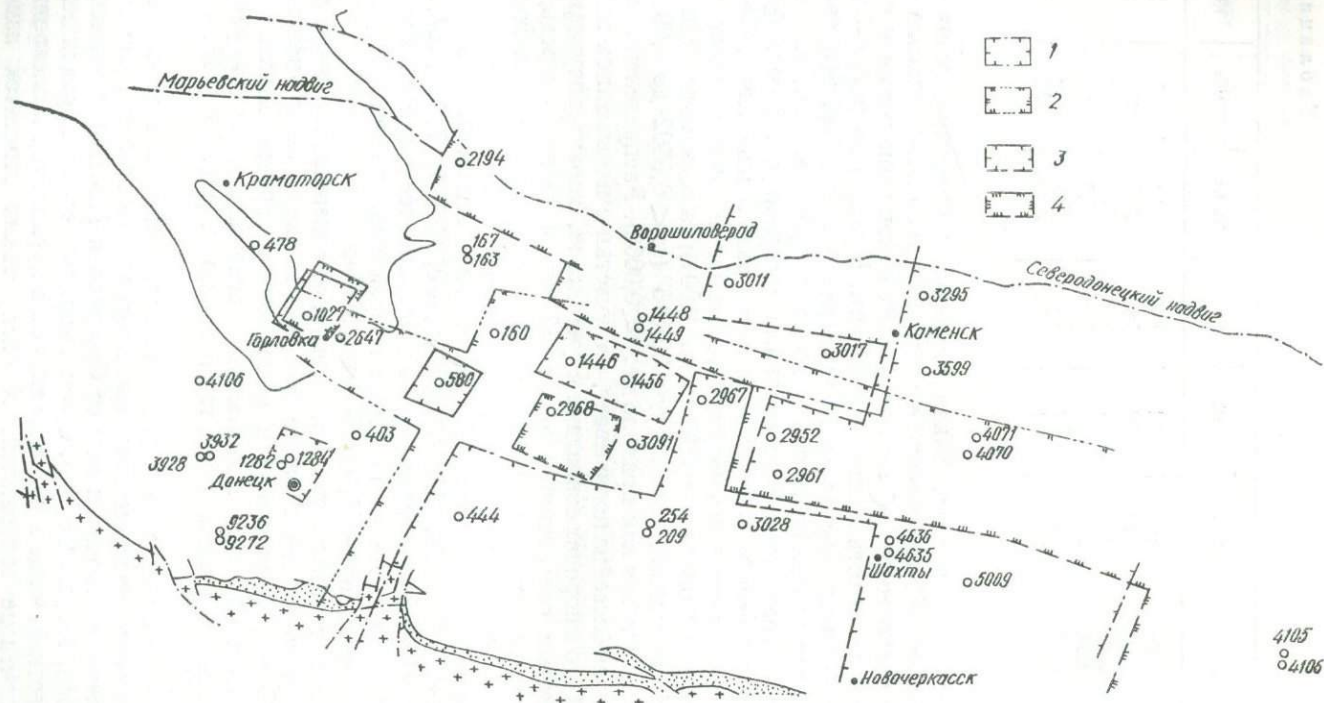


Рис. 10. Схема распространения калия и натрия в карбоновых породах Донбасса.

Площади с повышенным содержанием: 1 — калия в песчаниках; 2 — калия в аргиллитах; 3 — натрия в песчаниках; 4 — натрия в аргиллитах.

аргиллизированные породы Никитовского ртутно-сурьмяного месторождения (скв. 2647), измененные породы в зоне Ильичевского надвига (скв. 1448, 1449) и др. Это связано с тем, что цезий слабо закрепляется в глинистых минералах. Чаще всего он находится в них в виде сорбированных ионов и легко выносится при выщелачивании пород.

Ниже рассматриваются случаи повышенного содержания цезия в породах Донбасса.

Скв. 2647 (с. Никитовка). Наряду с литием в породах этой скважины отмечено повышенное содержание цезия. Однако в отличие от лития цезий концентрируется не в песчаниках, а в аргиллитах и алевролитах (табл. 89). Максимальное его содержание (до 0,0048%) приурочено к плотным, внешне малоизмененным, темно-серым от примеси органического вещества аргиллитам. Несколько меньше его (до 0,0035%) в слюдяных алевролитах. Породы, содержащие гидрослюды и концентрирующие цезий как бы ограничивают с внешней стороны ореол изменений вокруг тектонических нарушений.

В центре нарушенной зоны породы, как правило, не содержат ни цезия, ни рубидия. На расстоянии 2—3 м в стороны от плоскости увеличивается содержание калия (до 1,10%) и рубидия (до 0,005%); на расстоянии 5—6 м, где содержание калия достигло 2,59%, а рубидия 0,0177%, присоединяется цезий (0,004%). Такую же картину можно наблюдать в зоне «безрудного» нарушения (гл. 360 м). Повторяется она и в зоне «рудного» нарушения (гл. 544 м) с той разницей, что здесь в центре нарушенной зоны на фоне пониженного содержания всех щелочных элементов наблюдаются довольно значительные концентрации лития.

Скв. 444-С (с. Большое Мешково). Относительно высокое содержание цезия (до 0,0035%) было установлено в изверженной породе основного состава (мончикит-камptonит) на гл. 738—745 м (табл. 90). В ореоле измененных вмещающих пород содержание цезия (до 0,0028%) по сравнению с неизмененными породами (0,0003—0,0006%) также повышено. Так же, как и в скв. 2647 повышенное содержание цезия сопровождается здесь повышенной концентрацией лития, однако пространственно они разобщены. Максимальная концентрация цезия приурочена к телу дайки, а лития — к ореолу измененных пород. Такое постоянно наблюдаемое пространственное разобщение концентраций лития и цезия, по-видимому, не случайно и зависит от распределения минералов-носителей.

Скв. 580-Ц (шахта «Юных Коммунаров»). Повышенная концентрация цезия (до 0,0037%) установлена в аргиллитах вблизи кварц-карбонатных жил. Непосредственно в экзоконтакте жилы породы характеризуются пониженным содержанием всех щелочных элементов, а на удалении до 1 м концентрации калия, рубидия и цезия существенно увеличиваются (табл. 94). Отмечено, что в зонах тектонических нарушений наиболее высокой активностью отличается натрий, а вблизи кварц-анкеритовых жил возрастает активность калия. Примерно такая же картина наблюдается и в других

*Содержание щелочных металлов в аргиллитах вблизи кварц-карбонатной жилы (скв.*

Порода	Глубина, м	K	Na	Li	Rb
Аргиллит	730	4,05	0,44	0,0050	0,0283
Аргиллит с кварц-карбонатной жилой	731	0,60	0,10	<0,0005	0,0028
Аргиллит с карбонатной жилой	749	1,85	0,12	0,0033	0,0111
Аргиллит	748	2,25	0,60	0,0023	0,0377

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

*Содержание щелочных металлов в породах зоны окварцевания песчаников (скв. 1449,*

Порода	Количество определений	K	Na	Li
Песчаник кварцитовидный с жилами молочного кварца и анкерита	5	0,46	0,31	0,0025
Аргиллит	7	2,09	0,73	0,0056

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

местах на территории бассейна. Так, в скв. 1449, расположенной в зоне Ильичевского надвига вблизи с. Волнухина, кварцитовые песчаники с жилами молочного кварца и карбонатов содержат 0,46% калия, 0,31% натрия и 0,0025% лития; рубидия и цезия в них нет (табл. 95). Калий-натриевое отношение в них составляет всего 1,587, что значительно меньше, чем в зонах тектонических разломов Никитовского ртутно-сурьмяного месторождения, где оно изменяется от 2,57 до 12—15. Следовательно, существует различие между геохимическими процессами, обуславливающими накопление щелочных элементов в разрывных нарушениях с кварц-карбонатной минерализацией и в зонах аргиллизации.

Скв. 3932, 3928 (г. Курахово), 1284 (г. Макеевка). Повышенное содержание цезия (до 0,0063%) приурочено к аргиллитам, обогащенным органическим веществом (табл. 93). В этих же породах отмечается повышенное содержание рубидия. Породы рассматриваемых скважин не несут следов интенсивных вторичных изменений; они слабо метаморфизованы, а повышенное содержание рубидия и цезия в них обусловлено наличием органического вещества.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОРОДАХ ДОНБАССА

Литологический состав карбоновых отложений Донбасса не отличается большим разнообразием. Это главным образом песчано-глинистые породы, среди которых залегают относительно

Таблица 94

580-Ц, шахта «Юных Коммунаров», %

Cs	K/Na	K/Li	K/Rb	K/Cs	Na/Rb	Na/Cs	Rb/Cs
0,0037	9,22	810	144	1095	15,5	119	4,0
0,0003	6,00	1200	214	2000	35,6	333	9,0
0,0003	15,40	560	167	6170	10,8	400	37,0
0,0019	3,75	980	60	1180	15,9	316	19,8

Таблица 95

с. Волнухино), %

Rb	Cs	K/Na	K/Li	Na/Li	K/Cs	K/Rb
<0,0005	<0,0002	1,59	141	80	—	—
0,0147	0,0013	2,94	366	133	1580	168

маломощные пласты углей и известняков. Последние, как уже было показано, не содержат заметных количеств редких щелочных элементов. Что касается углей, то минеральные формы в них лития, рубидия и цезия будут рассмотрены ниже.

Минеральный состав песчано-глинистых отложений довольно однообразен. Главные минералы — кварц, глинистые и слюдяные минералы, полевые шпаты. Кроме того, в аксессуарных количествах содержатся рудные и устойчивые к процессам выветривания минералы — рутил, циркон, турмалин и др.

По генетическим признакам все перечисленные минералы делятся на три группы. К первой относятся кластогенные минералы, определяющие минеральный состав пород. Это кварц, глинистые и слюдяные минералы, полевые шпаты, а также аллотигенные акцессории, количество которых обычно не превышает 0,1—0,5%. Ко второй группе относятся минералы метаморфогенно-метасоматического происхождения. Они образуются в осадочных породах в результате перераспределения вещества под действием повышенных давлений и температур. Это каолинит, гидрослюды, слюды, хлорит, альбит и частично карбонаты. Третью группу составляют минералы гидротермально-метасоматического генезиса. По химическому составу и условиям образования они близки к минералам второй группы и их иногда трудно отличить друг от друга. Для минералов этой группы характерна жильная форма выделений; они распространены вблизи нарушений, что указывает на образование их из

растворов с привнесом вещества. Кроме того, если минералы второй группы в большинстве случаев образуются на месте в изохимических условиях, то минералы третьей группы формируются в открытых системах с широким колебанием химического состава и условий внешней среды (кварц, карбонаты, глинистые минералы, гидрослюды, хлорит и др.).

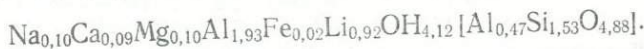
Такая, может быть, не совсем четкая и не вполне удачная классификация минералов, позволяет яснее отобразить условия образования минерализации редких щелочных металлов в породах Донбасса. Минералы первой группы, как правило, содержат незначительное количество редких металлов. Основная концентрация лития, рубидия и цезия в породах связана с минералами гидротермального и метаморфогенно-метасоматического генезиса, которые, однако, существенно отличаются друг от друга по содержаниям редких щелочных элементов.

#### *Собственные минералы*

К числу собственных минералов редких щелочных элементов в Донбассе относятся донбассит и кукент, содержащие литий. Рубидий и цезий не образуют собственных минеральных форм и рассеяны в кристаллических решетках слоистых алюмосиликатов.

Донбассит как минеральный вид впервые выделен Е. К. Лазаренко (1940). Основанием для этого послужило то, что глинистый минерал из прожилков и пропластков, приуроченных к зальбандам рудных жил с. Нагольной Тарасовки, внешне похожий на пирофиллит, по физико-химическим и оптическим свойствам отличался от известных в то время глинистых минералов, занимая промежуточное положение между каолинитом и хлоритом. Кроме того, он содержал до 0,14%  $\text{Li}_2\text{O}$ . По химическому составу минерал оказался близким к  $\alpha$ -хлориту, обнаруженному Я. В. Самойловым (1908) в рудных жилах Нагольного кряжа (табл. 96). Как следует из описания Е. К. Лазаренко (1940), донбассит образует листоватые чешуйчатые агрегаты чаще в зальбандах рудных жил. Цвет минерала жемчужно-белый, твердость 2,5, плотность 2,628 г/см<sup>3</sup>, плеохроизм слабый.

В дальнейшем Е. К. Лазаренко (1950) подтвердил принадлежность донбассита к минералам промежуточного ряда между каолинитом и хлоритом, показал, что донбассит по химическому составу отличается от каолинита более высоким содержанием глинозема и более низким — кремнекислоты, а также наличием оснований (до 4,62%). Кроме того, в нем содержится до 0,78%  $\text{Li}_2\text{O}$ . Кристаллохимическая формула донбассита из б. Журавки (с. Нагольная Тарасовка):



Значительно позже Е. К. Лазаренко с соавторами установили, что донбассит является упорядоченным смешанно-слоиным образованием, так называемым диоктаэдрическим хлоритом. Показатели преломления:  $n_g = 1,581$ ;  $n_m = 1,569$ ;  $n_p = 1,563$ ;  $n_g - n_p =$

$= 0,018$ ,  $2V = 52-56^\circ$ . На кривой нагревания наблюдаются два эндотермических ( $T 600^\circ$  и  $800^\circ$  C) и один экзотермический ( $T 900^\circ$  C) эффект (Дриц и др., 1967; Лазаренко и др., 1967). В зарубежной литературе такой минерал, но не содержащий лития, называется судоитом (Дриц и др., 1967).

К у к е и т. В Донецком бассейне наряду с донбасситом встречается кукеит, который отличается от первого более высоким содержанием окиси лития (до 2,86%). В пределах бассейна кукеит впервые найден В. А. Жулидом в зальбандах кварц-анкерит-поли-

Таблица 96

Химический состав глинистых минералов Донбасса, %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	35,12	34,65	33,64	34,73	35,72	46,76	46,62	46,24
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	He обн.	0,04	0,03	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48,18	46,03	45,02	48,08	47,20	34,96	35,68	39,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,55	1,38	1,04	—	0,46	0,96	—
FeO	—	—	—	—	—	0,09	0,08	—
MgO	Следы	1,58	1,75	0,80	0,45	0,68	0,72	—
MnO	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	0,61	1,82	2,03	—	—	1,96	3,64	—
Na <sub>2</sub> O	1,98	1,08	1,30	—	0,15	0,16	0,28	—
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0,05	0,06	0,08	—
Li <sub>2</sub> O	—	0,14	Следы	Следы	2,48	0,02	0,15	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	14,01	13,96	15,20	14,58	13,93	13,84	15,05	13,50
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	—	—	—	0,04	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	0,06	He обн.	—
Сумма	99,88	99,81	100,32	99,23	100,00	99,13	99,31	99,51

Примечание: 1 —  $\alpha$ -хлорит (Самойлов, 1908); 2 — донбассит, б. Журавка (Лазаренко, 1940); 3 — донбассит, шахта «Утренняя» (Лазаренко, 1940); 4 — донбассит, жила Уральская (Лазаренко, 1940); 5 — кукеит, антиклиналь Северная (Мельников, Жулид, 1970); 6 — дикиит, западный карьер, Никитовское месторождение, аналитик А. Г. Котыко; 7 — каолинит, Никитовское месторождение, аналитик А. Г. Котыко; 8 — дикиит, Таинский район (Зарицкий, 1960)

металлических жил, развитых в районе пересечения Северной антиклинали с Ровенецким поперечным поднятием (Мельников, Жулид, 1970). Авторы выделяют две генерации кукеита. Кукеит ранней генерации выполняет пустоты в кварц-анкеритовых жилах. В его мелких сферолитах отмечается вкрапленность сфалерита и халькопирита. Поздний кукеит образует прожилки в глинистых сланцах, оторочки в призальбандовой части жил, развивается на катаклазированных участках кварц-анкеритовых жил. Кукеит этой генерации чешуйчатый и листовато-чешуйчатый, встречается нередко с тонкорассеянной киноварью, придающей кукеиту розовый оттенок. Оптические константы минерала следующие:  $n_p = 1,580$ ;  $n_m = 1,585$ ;  $n_g = 1,598$ ;  $n_g - n_p = 0,018$ ; угол  $2V = +55^\circ$ , плотность  $2,61$  г/см<sup>3</sup>, химический состав приведен в табл. 96. Указанные авторы считают, что кукеит и донбассит — члены одного и того же непрерывного изоморфного ряда диоктаэдрических хлоритов.

Минералы-носители редких щелочных элементов в породах Донецкого бассейна — слоистые алюмосиликаты (глинистые и слюдистые). Они распространены в цементе песчаников и алевролитов и составляют основное вещество аргиллитов. Некоторая доля Li, Rb, Cs в форме сорбированных ионов заключена в рассеянном органическом веществе.

Гидрослюда в тонкодисперсном состоянии составляет главное вещество аргиллитов и цемента песчаников складчатого Донбасса. По данным исследований Г. В. Карповой (1972), на площади распространения антрацитовых углей (зона метабазита, марки углей ПА-А) развита диоктаэдрическая гидрослюда политипа 2М. В районах развития углей средних и низких ступеней метаморфизма (зона катагенеза, угли марок Д—Г—Ж—К) распространена гидрослюда политипа 1М. Химические составы слюд обоих политипов близки между собой. Отличия проявляются в увеличении содержания алюминия и натрия и в уменьшении количества железа и магния в политипе 2М по сравнению с политипом 1М. Содержание редких щелочных элементов в цементе песчаников гидрослюдистого состава, а также гидрослюдистого состава с незначительной примесью хлорита приведено в табл. 97. Из таблицы видно, что содержание лития в слюдах достигает 0,0125, рубидия 0,0211 и цезия 0,0033%.

Серицит (мусковит) в виде чешуек размером 0,5—3 мм развит в зоне метаморфического изменения пород. Цвет минерала чаще серый, реже серый с зеленоватым оттенком. Показатели преломления:  $n_g = 1,580 \pm 0,003$ ;  $n_p = 1,603 \pm 0,003$ ;  $n_g - n_p = 0,023$ . Содержание калия составляет 5,7—7,3%, натрия 1,58—2,61%. Высокий процент натрия связан, возможно, с наличием в породах внешне не отличимых от мусковита чешуек парагонита. Содержания редких щелочных металлов в этом минерале приведены в табл. 98. Из таблицы видно, что наиболее характерным элементом слюд Донбасса является цезий, содержание которого достигает 0,0201%. Полученные данные хорошо согласуются с литературными сведениями о распространении цезия в мусковитах из метаморфических пород (Иванов и др., 1973). Содержание лития в сериците изменяется от 0,0175 до 0,0250%, рубидия от 0,015 до 0,025%.

Хлорит в породах бассейна распространен несколько меньше, чем гидрослюда, однако в некоторых типах песчаников, например в табачковом, он составляет основное вещество цемента. Среди хлоритов описываемого региона можно выделить два типа.

Первый тип — это хлорит магнезиально-железистого ряда метаморфического и гидротермального происхождения. По данным Г. В. Карповой (1965, 1972), он характеризуется переменным содержанием магния и железа. Цвет темно-зеленый и голубовато-зеленый. Показатели преломления 1,624—1,626. Хлорит восточных районов

Таблица 97

Содержание щелочных металлов в глинистых минералах пород Донецкого бассейна, %

Порода	Место отбора пробы	Минерал	K	Na	Li	Rb	Cs
Песчаник (C <sub>2</sub> <sup>5</sup> )	Скв. 1027	Гидрослюда	4,79	1,05	0,0125	0,0166	0,0033
Песчаник (C <sub>3</sub> <sup>1</sup> )	Скв. 478	»	3,35	0,36	0,0065	0,0196	0,0023
Аргиллизированный зальбанд дайки спессартитов	Скв. 5009	Гидрослюда, хлорит	2,16	0,36	0,0280	0,0120	0,0035
Песчаник (C <sub>2</sub> <sup>5</sup> )	Скв. 4635	То же	4,81	1,01	0,0070	0,0211	<0,0024
То же	Скв. 4070	» »	3,86	1,48	0,0063	0,0190	0,0031
Аргиллизированный спессартит	с. Болдырево	Каолинит	0,06	0,14	0,0096	<0,0015	0,0005
Аргиллизированный песчаник	То же	Каолинит, гидрослюда	1,91	0,68	0,0152	<0,0070	0,0038
Аргиллизированный песчаник (C <sub>2</sub> <sup>3</sup> )	Скв. 2647	Диккит, гидрослюда, хлорит	—	—	>0,0200	—	—
Аргиллизированный песчаник (C <sub>2</sub> <sup>3</sup> )	Скв. 2647	Хлорит	—	—	>0,1000	—	—

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь; две последние пробы определены спектральным методом, аналитик А. Н. Тарацан.

Таблица 98

Содержание щелочных металлов в слюдяных минералах Донецкого бассейна, %

Порода	Скважина	Минерал	K	Na	Li	Rb	Cs
Песчаник (C <sub>2</sub> <sup>5</sup> )	1027	Серицит	7,30	2,61	<0,0250	<0,0250	0,0144
Песчаник (C <sub>3</sub> <sup>1</sup> )	478	»	5,70	1,58	0,0175	<0,0150	0,0087
Аргиллизированный зальбанд дайки спессартитов	5009	»	5,70	2,07	<0,0250	<0,0250	0,0201
Песчаник (C <sub>2</sub> <sup>5</sup> )	4635	Хлорит	4,33	3,63	<0,0280	<0,0350	0,0121

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

характеризуется повышенным содержанием магния и двухвалентного железа.

Метаморфический хлорит из цемента песчаников свиты  $S_2^5$  (с. Садки) образует темно-зеленые чешуйки размером около 1 мм;  $n_g = 1,610 \pm 0,003$ . Почти изотропный, что позволяет определить его как рипидолит. Отличительной особенностью является высокое содержание калия (4,33%) и натрия (3,63%). Такое высокое, их содержание не характерно для хлорита и по значению приближается к содержанию этих элементов в гидрослюдах (табл. 98). Очевидно, в процессе прогрессивного метаморфизма пород оно соответствует начальному этапу перехода гидрослюда в хлорит и наоборот. В хлорите содержится до 0,028% лития, 0,035% рубидия, до 0,012% цезия.

Второй тип хлорита гидротермально-метасоматический. Е. А. Гамарник (1973) отнесла его к диоктаэдрическому типу хлорита. Развита он в виде цемента песчаников и алевролитов во внутреннем ореоле гидротермально измененных пород на Никитовском ртутно-сурьмяном месторождении и вокруг дайки спессартитов (с. Болдырево). Хлорит этого типа характеризуется высоким содержанием лития (до 0,1%) и низким содержанием калия — 0,17% и натрия — 0,09%. Рубидий и цезий не обнаружены.

**К а о л и н и т** (д и к к и т). Как породообразующий минерал каолинит развит в породах окраин бассейна в районах распространения слабометаморфизованных углей марок Д—Г—Ж—К (зона катагенеза). Как гидротермальный минерал в трещинах кварц-карбонат-сульфидных и киноварь-антимонитовых жил, а также в зонах тектонических нарушений каолинит распространен на территории всего Донецкого бассейна. Кроме того, он развивается в зонах аргиллизации магматических и осадочных пород (села Болдырево, Никитовка). Каолинит образует белоснежные, а также белые с желтоватым оттенком зернистые рыхловатые налеты или мучнистые скопления по трещинам. Мощность жилок обычно 1—3 мм, но иногда достигает 2—3 см. Показатели преломления  $n_g = 1,568 \pm 0,003$ ;  $n_p = 1,562 \pm 0,003$ ,  $n_g - n_p = 0,006$ . Химический анализ приведен в табл. 96.

В дикките из Никитовского ртутно-сурьмяного месторождения установлено 0,02 и 0,15%  $Li_2O$  (табл. 96). Рубидий и цезий не обнаружены. В каолините из аргиллизированной магматической породы с. Болдырева содержится около 0,0096% лития и 0,0005% цезия. Рубидий не обнаружен.

Кроме изоморфной примеси в алумосиликатах, небольшая часть редких элементов содержится в породах Донбасса в виде сорбированных ионов на глинистом и органическом веществе, окислах железа, марганца и др. Наличие такой формы для лития экспериментально установлено методом электродиалитического выщелачивания (Раздорозный, 1971). В породе, не подвергшейся существенным метасоматическим преобразованиям, около 1—3% лития находилось в форме сорбированных ионов. Для рубидия и

цезия такая форма является, возможно, главной формой существования. Косвенно на это указывает то, что они никогда не встречаются в породах зон тектонических нарушений.

#### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ВЕДУЩИЕ К НАКОПЛЕНИЮ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОРОДАХ ДОНБАССА

Анализ изложенных выше данных позволяет выделить несколько процессов, ведущих к накоплению редких щелочных элементов в карбоновых отложениях Донбасса. Главные среди них — гидротермальные процессы и, в меньшей мере, явления минерального преобразования, возникающие при начальном метаморфизме. Процессы осадкообразования не оказали существенного влияния на появление высоких концентраций лития, рубидия и цезия; ими обусловлено лишь первичное рассеяние этих элементов.

По времени процессы метаморфизма несколько предшествовали процессам гидротермальной деятельности. По интенсивности они подразделяются на две ступени: слабого катагенетического и сильного метаморфического изменения. Процессы катагенетического изменения пород характерны для районов, обрамляющих главные складчатые структуры бассейна и пространственно совпадающих с зоной мелкой складчатости. Породы этих районов характеризуются разложением высокотемпературных минералов (темноцветных, полевых шпатов и др.), а также проявлением начальных этапов преобразования глинистого вещества — упорядочение структуры каолинита, появление гидрослюд 1М (Карпова, 1972). Освобождающиеся при этом редкие щелочные элементы сорбируются или захватываются в решетки вновь образующихся минералов и, по видимому, сохраняются в породах примерно в той же концентрации, в которой они накопились при осадкообразовании. Во всяком случае, если на такие породы не накладываются гидротермальные процессы, то содержание редких щелочных элементов в них остается на обычном уровне.

Явления начального метаморфизма отчетливо проявились в центральных районах Донбасса. Они характеризуются появлением в породах новообразованных минералов: мусковита, серицита, хлорита, альбита, карбонатов, вторичного кварца и др. По данным Н. В. Логвиненко (1968), границей распространения слабометаморфизованных пород (или пород, достигающих изменений стадии метагенеза) являются контуры распространения пород с углями марок А—ПА. Пространственно они совпадают с районами развития главных линейных складчатых структур бассейна. Среди новообразованных минералов кварц, альбит и карбонаты характеризуются ничтожным содержанием редких щелочных металлов. Более существенна концентрация этих элементов в глинистых и слюдястых минералах, сложные слоистые решетки которых

благоприятствуют изоморфному замещению алюминия, магния и двухвалентного железа литием, а калия рубидием и цезием.

Исследование глинистых фракций, представленных гидрослюдистыми и гидрослюдисто-хлоритовыми минералами (табл. 97), а также крупных чешуек серицита и хлорита (табл. 98), показало, что содержание в них лития не превышает 0,0125%; последнее согласуется с данными других исследователей (Хорстман, 1959; Ронов и др., 1970).

Содержание рубидия в тонкодисперсных агрегатах хлорита и слюд составляет 0,0166—0,0211% и соответствует его концентрации в иллите (Хорстман, 1959). Основная масса рубидия в породах бассейна связана, по-видимому, с гидрослюдами, в которых он замещает калий.

Содержание цезия в гидрослюдисто-хлоритовых минералах составляет 0,0023—0,0033%. Гидрослюды характеризуются сравнительно высокой концентрацией калия, что благоприятствует изоморфному вхождению цезия в их структуру. Кроме того, некоторая часть цезия, возможно, входит в слоистые минералы в виде сорбированных ионов.

Светлые слюды (серицит) отличаются от тонкодисперсного глинистого вещества повышенной концентрацией цезия (до 0,0201%) и лития (до 0,0175%). Содержание рубидия в них остается на уровне его концентрации в глинистом веществе.

В хлорите, по сравнению с тонкодисперсным веществом, существенно повышено содержание цезия, а концентрация лития несколько понижена (0,003%).

Такой характер распределения редких щелочных элементов в слоистых алюмосиликатах позволяет предположить, что в процессе начального метаморфического преобразования осадочных пород редкие щелочи переходят в слюдистые (слоистые) минералы. Особенно характерен этот процесс для цезия. Несколько слабее, по-видимому, он проявляется у лития и рубидия. Аналогичный характер распределения редких щелочей установлен В. В. Ивановым и др. (1973).

Гидротермальный процесс на территории Донецкого бассейна является главным фактором, обуславливающим появление в породах повышенных концентраций редких щелочных элементов и, в особенности, лития и цезия. Гидротермальная деятельность проявилась здесь в разнообразной форме — в развитии кварцевых, кварц-карбонатных, кварц-карбонат-полиметаллических, киноварь-антимонитовых, диккит-донбассит-кукеитовых, каолинитовых, хлоритовых и других жил, а также в возникновении зон окolorудного изменения пород.

Среди жильных образований наибольший интерес представляют скопления глинистых и, особенно, литийсодержащих минералов — кукеита и донбассита. Характер распределения этих минералов (приуроченность к зальбандам жил и зонам катаклаза), их минеральные парагенетические ассоциации, взаимоотношения с руд-

ными минералами позволяют понять динамику гидротермального процесса, его пространственную и временную эволюцию. Все исследованием минералогии полиметаллических месторождений Нагальского края, — Е. К. Лазаренко (1940, 1950), И. И. Танатар (1934), Ю. Ю. Юрк (1939), А. А. Якжин (1953) и др. — отмечали, что развитие гидротермальной глинистой минерализации приурочено к зонам катаклаза, к зальбандам и реже к центральным частям кварцево-рудных жил. Анализ взаимоотношений минералов привел указанных исследователей к выводу, что глинистая минерализация связана с заключительными этапами гидротермальной деятельности, обусловившей образование полиметаллических рудопроявлений Нагальского края.

Проведенными исследованиями установлено, что гидротермальные глинистые минералы, развитые в зальбандах кварц-карбонат-рудных жил, а также в зонах нарушений, образуются не в результате гидротермальной переработки вмещающих пород, а являются типичными жилами выполнения. Это особенно наглядно проявляется в зонах тектонических нарушений, где глинистые минералы выделяются по зеркалам скольжений, трещинкам и кавернам. Макроскопически наблюдаемых следов метасоматической переработки вмещающих пород здесь не отмечается.

Весьма вероятно, что во время складкообразования в толще карбоновых отложений и подстилающих их пород Донецкого бассейна возникали разрывные нарушения, достигающие корнями очагов с перегретыми гидротермами. В результате раскрытия последних происходило резкое падение давления и, как следствие этого, бурное вскипание жидкости. В парообразном состоянии она начинала быстро подниматься вверх, проникая в мелкие трещинки и поры в зонах тектонических нарушений, а также вдоль зальбандов кварц-карбонат-рудных жил, вызывая при резком падении давления образование таких глинистых минералов, как донбассит, кукеит и др. (Лазаренко, 1940, 1950, 1967 и др.). На заключительных этапах гидротермальной деятельности, связанной с тектоническими подвижками, поднимающиеся растворы были нейтральными или слабощелочными (Казидын, 1970). Поэтому эманации не вызывали существенных изменений во вмещающих породах. Наблюдается лишь слабое растворение зерен минералов, а также вынос щелочных элементов. В некоторых случаях прорыв эманаций осуществлялся по тем же каналам, по которым поступали растворы, вызвавшие образование кварц-карбонат-рудных жил. Глинистые минералы в таком случае выполняют пустоты, зоны катаклаза и другие поры и трещины, сопровождающие жилы.

Кроме жильных проявлений, гидротермальные процессы обусловили также метасоматические изменения пород с редкощелочной минерализацией. Последние были встречены вокруг киноварь-антимонитовых жил Никитовского ргутно-сурьмяного месторождения, даек мончикит-камptonитов (с. Большое Мешково), а также

даек спессартитов (с. Болдырево). Главным фактором, обусловившим образование аргиллизированных пород, явилось воздействие на вмещающие породы кислых газо-гидротерм.

В результате этого воздействия вокруг каналов, подводящих газо-гидротермы, в осадочных породах формировались метасоматические породы, имеющие зональное строение. Эти породы характеризуются закономерным распространением гидротермальных глинистых минералов, составляющих цемент песчаников и алевролитов или основное вещество аргиллитов. В центре зоны метасоматического изменения развиты, как правило, минералы группы каолинита, затем идет диоктаэдрический хлорит, еще далее следуют гидрослюды. Участки развития последних в поверхностных условиях оконтуриваются гематитизированными, а в глубинных условиях карбонатизированными породами. Такая последовательность минеральных преобразований при аргиллизации пород обусловлена активностью ионов водорода.

В соответствии с минеральными преобразованиями в породах идет процесс изменения концентрации редких щелочных металлов. В зонах каолинита и хлорита содержание всех элементов, за исключением лития, минимальное: рубидия — 0,0005%, цезия — 0,0002%. Содержание лития достигает 0,1%. В зоне гидрослюд концентрация лития снижается до 0,005%, а содержание рубидия и цезия повышается до 0,0244 и 0,0048% соответственно. Повышение концентрации рубидия и цезия в породах обусловлено, по-видимому, переотложением этих элементов под действием гидротермальных растворов (вынос из одних зон в другие). Появление довольно высоких содержаний лития, вероятно, не обошлось без дополнительного привноса из глубины.

Наличие повышенной концентрации лития (до 0,12%) и цезия (до 0,0083%) в каолините аргиллизитовой формации Забайкалья и Кавказа отмечают В. Д. Пампура, Л. Г. Труфанова (1968) и В. И. Гугушвили (1973). Авторы указывают, что носителем лития является каолинит. Таким образом, увеличение концентрации лития в аргиллизитах имеет место и в других районах Советского Союза.

Кроме процессов, обусловивших образование в породах литий-, рубидий- и цезийсодержащих слоистых алюмосиликатов — диоктаэдрического хлорита, гидрослюд и каолинита, — на территории складчатого Донбасса широко развиты процессы окварцевания и карбонатизации пород. Как правило, они проявляются в районах распространения наиболее метаморфизованных пород. Процесс образования кварц-карбонат-рудных жил сопровождается выносом из вмещающих пород всех щелочных элементов — калия, натрия, лития, рубидия и цезия. При этом калий более подвижен, чем натрий, что выражается в уменьшении значения калий-натриевого отношения до 2 : 1 и 1 : 1. В целом процесс образования кварц-карбонат-рудных жил не сопровождается заметным изменением вмещающих пород и обогащением их редкими щелочными металлами. Лишь на заключительных этапах формирования этих жил под

влиянием эманаций в пустотах и зонах брекчирования образуется донбассит-кукеитовая минерализация.

Таким образом, суммируя данные о характере развития минерализации редких щелочных металлов в Донбассе, можно сделать следующие выводы:

1. На территории Донецкого бассейна проявились своеобразные гидротермальные процессы, обусловившие литий-цезиевую минерализацию.

2. Главный процесс, вызвавший эту минерализацию, — аргиллизация, обусловившая изменение цемента песчаников и глинистого вещества аргиллитов. При этом образовались новые минералы — диоктаэдрический хлорит (носитель лития) и гидротермальные калиевые слюды (носители лития, рубидия и цезия).

3. Образование метасоматически измененных пород с литий-цезиевой минерализацией предшествовало проявлению киноварь-диккитовой минерализации Никитовского ртутно-сурьмяного месторождения.

4. Формирование донбассит-кукеитовой минерализации, развитой в зонах брекчирования пород и в зальбандах кварц-карбонат-рудных жил, совпадает с этапом образования метасоматических пород, несущих литий-цезиевую минерализацию на территории Никитовского ртутно-сурьмяного месторождения. Обусловлено оно вскрытием глубинными разломами резервуаров с перегретым литий- и цезийсодержащими гидротермами.

5. Имеющая более позднее происхождение диккит-киноварная минерализация иногда приводила к разрушению метасоматических зон с хлоритовой (литиевой) минерализацией.

6. Вследствие щелочного метасоматоза, сопровождающего образование кварц-карбонат-рудных жил, выщелачивались и выносились элементы из вмещающих пород и перетлагались в развивающихся гидрослюдах. В целом этот процесс не привел к появлению существенной концентрации щелочных элементов.

7. Наиболее перспективны на литий-цезиевые проявления западные и южные окраины бассейна, где проходили процессы гидротермальной и эндогенной деятельности и где встречены наиболее высокие содержания указанных элементов.

### Глава 3

## РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ В КАМЕННЫХ И БУРЫХ УГЛЯХ

В настоящей главе рассматривается распределение редких щелочных металлов в углях некоторых районов открытого Донбасса, в бурогольных месторождениях Днепровского бассейна и Закарпатья.

Соотношение лития, рубидия и цезия в бурых углях Днепровского бассейна составляет 8 : 10 : 1. У лития, с одной стороны, рубидия и цезия — с другой, отмечается различный характер связи с веществом угля. Наблюдается уменьшение содержания лития в малозольном угле ( $A^c = 12\%$ ) и увеличение — в высокозольном ( $A^c = 40—70\%$ ). В то же время содержание рубидия и цезия увеличивается в малозольном угле и уменьшается в высокозольном. Это позволяет считать, что в бурых углях Днепровского бассейна литий связан с минеральным веществом, а рубидий и цезий с органическим. Такой же характер связи редких щелочных элементов наблюдается в углях Англии (Nicholes, 1962).

В углях Донецкого бассейна концентрация редких щелочных элементов выше, чем в углях Днепровского бассейна. Среднее соотношение лития, рубидия и цезия в золе составляет 10 : 20 : 1.

Результаты корреляционного анализа указывают на отсутствие значимой связи между зольностью углей и содержанием лития и рубидия, а также на отрицательную связь между зольностью и содержанием цезия. Это позволяет сделать вывод о равномерном распределении лития и рубидия между минеральной и органической составными частями угля и о приуроченности цезия к органическому веществу. По данным метода электродиалитического выщелачивания, литий в форме сорбированных ионов в углях Донбасса не содержится. Что касается рубидия и цезия, то общие геохимические предпосылки свидетельствуют о возможности их вхождения в угли в виде сорбированных ионов (Раздорожный, 1971).

Концентрация редких щелочных элементов в бурых углях Закарпатья характеризуется значениями, промежуточными между их содержанием в углях Донецкого и Днепровского бассейнов. Однако соотношение лития, рубидия и цезия в них такое же, как в углях Днепровского бассейна (8 : 10 : 1).

Более высокая концентрация редких щелочных металлов в углях Донбасса по сравнению с углями Днепровского бассейна обусловлена, вероятно, металлогеническими особенностями этого региона и спецификой его геологического развития. Угли Донецкого бассейна формировались в тектонически активном районе и «пережили» этап геосинклинального развития, сопровождавшегося дайковым магматизмом и гидротермально-пневматолитовыми процессами. С заключительными этапами последних связаны проявления литиевой минерализации (кукеит, донбассит). Все это существенно отразилось на минерализации углей, обусловив повышенную концентрацию в них редких щелочных элементов.

Угли Днепровского бассейна формировались в платформенных условиях в спокойной тектонической обстановке. В период торфообразования единственным источником редких щелочных металлов были разрушающиеся осадочные породы. А они, как отмечалось, содержат незначительное их количество. Кроме того, уже в условиях застойного болотного режима поступление металлов в угли было незначительным (Кульська та ін., 1963). После захоронения торфяников дополнительного привноса со стороны не происходило, что и явилось причиной низкой концентрации редких щелочных элементов в углях Днепровского бассейна.

## Глава 4

### РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ В СОЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Соленосные отложения на территории Украины развиты в Днепровско-Донецкой впадине, Предкарпатье и Закарпатье.

В Днепровско-Донецкой впадине выделяют девонскую и нижнепермскую галогенные формации (Кореневский и др., 1969; Хрущов, 1971). Для девонской формации характерно широкое распространение пластов и штоков каменной соли, гипсов, ангидритов с пропластками мергелей, известняков, аргиллитов, алевролитов и вулканогенных пород. Нижнепермская галогенная формация характеризуется пестрым составом: пестроокрашенные песчано-глинистые отложения, различного цвета пласты соли, ангидриты, доломиты, известняки и др. Отличаются формации и по минеральному составу солей. Так, соли девонской формации представлены в основном галитом и сильвинном, среди солей нижнепермской формации выявлены еще карналлит, полигалит, кизерит, лангбейнит и каинит (Хрущов, 1971).

В районе Карпат соленосные отложения относятся к миоцену. В Закарпатье они выделяются в тереблинскую соленосную формацию, а в Предкарпатье входят в состав нижневоротыщенской, загорской и верхневоротыщенской свит (Сливко, Петриченко, 1967). Тереблинская формация в нижней части представлена аргиллитами, туфами, туффитами, а в верхней — каменной солью и соленосными глинами. В нижневоротыщенской свите отмечены пласты каменной соли мощностью до 300 м, а также пропластки ангидрита, желваки и прослой полигалита; в верхневоротыщенской — пачки и линзы каменных и калийных солей. Основными минералами калийных солей являются лангбейнит, каинит, сильвин и в незначительном количестве полигалит, эпсомит, кизерит, карналлит и др.

Содержание редких щелочных металлов в песчано-глинистых породах, ассоциирующих с солями, почти не отличается от их содержания в других осадочных породах (Бойко, 1964). Так, по данным С. М. Кореневского и др. (1968), алевролиты и аргиллиты Днепровско-Донецкой впадины содержат до 0,0068% лития и до 0,009% рубидия (табл. 99) при среднем содержании их в осадочных породах земной коры 0,0072 и 0,014% соответственно (Хорстман, 1959). В глинистой фракции соленосных пород Предкарпатье обнаружено

в среднем 0,0032% лития и 0,0085% рубидия. Цезий при чувствительности анализа  $n \cdot 10^{-4}\%$  не установлен (Сливко, Петриченко, 1967).

Относительно высокое содержание лития (до 0,0037%) и рубидия (до 0,005%) установлено в доломитах и известняках Днепровско-Донецкой впадины (табл. 99). Некоторые исследователи считают, что такая высокая концентрация объясняется значительной примесью в указанных породах пелитового глинистого материала

Таблица 99  
Содержание редких щелочных металлов в соленосных отложениях Украины, %

Порода	Место отбора породы	Количество определений	Li	Rb	Cs	Литературный источник
Глина	с. Калуш	2	0,0050— 0,0140	<0,0010— 0,0030	<0,0010	—
»	Закарпатье	2	0,0050	0,0055— 0,0110	0,008	—
Доломито-глинистая брекчия	Днепровско-Донецкая впадина	10	0,0057	0,0069	<0,0002	—
Ангидрит	То же	—	0,0007— 0,0040	<0,0002— 0,0030	—	С. М. Корневский и др., 1968
Известняк, доломит	» »	—	0,0030— 0,0037	0,0022— 0,0052	—	То же
Алеврит, аргиллит	Днепровско-Донецкая впадина	—	0,0016— 0,0068	0,0040— 0,0090	—	С. М. Корневский и др., 1968
Глинистые фракции соленосных пород	Предкарпатье	—	0,0013— 0,0169	0,0013— 0,0169	—	Е. П. Сливко, О. И. Петриченко, 1967

(Ронов и др., 1970). В то же время в карбонатных породах, не содержащих минеральных примесей, отмечается незначительное количество лития. По данным определений В. М. Гольдшмидта (1938) и Т. Г. Сахама (1952), в известняках, не содержащих глинистых примесей, отмечается около 1 г/т лития и рубидия. В большинстве известняков Донецкого бассейна концентрация щелочных элементов, как уже указывалось, также очень низкая.

В ангидритовых породах (Корневский и др., 1968) установлена несколько повышенная концентрация лития (до 0,004%) и рубидия (до 0,003%), что, по-видимому, объясняется наличием в них глинистых минералов. Таким образом, в песчано-глинистых породах Украины, ассоциирующих с солями, содержание редких щелочных элементов более низкое, чем в породах морского генезиса. Это связано, по-видимому, с тем, что в бассейнах с повышенной соленосностью песчано-глинистые породы насыщаются широко распространенными элементами и, в первую очередь, натрием и кали-

ем. Занимая вакантные позиции в глинистых минералах, эти элементы препятствуют в дальнейшем существенному накоплению лития, рубидия и цезия. Относительно повышенные содержания редких щелочных элементов в известняках, доломитах и ангидридах объясняются наличием в них значительного количества обломочно-го и глинистого материала.

Рассматривая распределение редких щелочных элементов непосредственно в минералах солей и в породах, сложенных солями,

Таблица 100

Среднее содержание редких щелочных металлов в водорастворимой части соленосных отложений Украины, %

Порода	Место отбора пробы	Количество определений	Li	Rb	Cs	Литературный источник
Каменная соль	Днепровско-Донецкая впадина	35	0,00007	—	—	Е. П. Сливко, О. И. Петриченко, 1967
Сильвинит	То же	4	0,00006	—	—	То же
Каменная соль	Донбасс	15	0,00007	—	—	» »
То же	Закарпатье	11	0,00003	—	—	» »
» »	Предкарпатье	14	0,00036	—	—	» »
Сильвинит	То же	24	0,00056	0,00095	—	» »
Каинитовая	» »	18	0,00054	0,0011	0,00009	» »
Лангбейнитовая	» »	10	0,0005	0,0018	0,00003	» »
Карналлитовая	» »	4	0,00003	0,0090	0,0005	» »
Каменная соль	Днепровско-Донецкая впадина	9	<0,0005	0,0042	0,0003	—
То же	Закарпатье	14	<0,0005	<0,0005	<0,0002	—

следует отметить их низкое здесь содержание, особенно в водорастворимой части пород (табл. 100). По данным Е. П. Сливко и О. И. Петриченко (1967), наиболее низкая концентрация лития (0,3—0,7 г/т) характерна для карналлита Предкарпатья, сильвинита и галита Днепровско-Донецкой впадины, а также галита Донбасса и Закарпатья. Каменная, сильвинитовая, каинитовая и лангбейнитовая соль Предкарпатья характеризуется относительно повышенным содержанием лития (3,6—5,6 г/т).

Такие концентрации лития в последнем случае в водорастворимой части солей, по-видимому, объясняются наличием в исследованных минералах большого количества газовой-жидких включений. Как известно (Бойко, 1964), при выпадении из растворов солей калия и натрия литий остается в рапе (иногда до 350 мг/л). Для перекристаллизованных солей характерно большое количество включений с рапой. Косвенным подтверждением того, что повышен-

Таблица 101

Содержание редких щелочных металлов в минералах солей Украины, %

Минерал	Количество определений	Li	Rb	Cs	Литературный источник
Галит (с газово-жидкими включениями)	5	0,00003—0,0006	<0,0005	<0,0003	Е. П. Сливко, О. И. Петриченко, 1967
Галит (чистая разность)	10	<0,00001	<0,0005	<0,0003	То же
Сильвин (с примесью терригенного материала)	10	0,00004—0,0015	0,0004—0,0009	<0,0003—0,0003	» »
Карналлит (водяно-прозрачные кристаллы)	4	<0,0001—0,00013	0,0090—0,0150	<0,0003—0,0005	» »
Каннит	6	0,00005—0,0002	0,0006—0,0010	<0,0003—0,0003	» »
Лангбейнит (с примесью галита, сильвина, ангидрита и терригенного материала)	3	0,0001—0,0010	0,0008—0,0015	<0,0005	» »
Эпсомит (с примесью до 10% галита, сильвина, терригенного материала)	1	0,0002	<0,0005	<0,0003	» »
Бишофит	1	<0,0001	—	—	» »
Сингенит	1	0,0004	0,0004	<0,0003	» »
Пикромерит	3	0,00001—0,00007	0,0010—0,0024	0,0005	» »
Каннит с сильвинитом (с примесью терригенного материала 2,92%)	1	0,0020	0,0045	Не опр.	» »
Полигалит (с примесью терригенного материала 4—12%)	2	0,0010	0,0009—0,0032	» »	» »
Сильвин (с примесью галит-карналлита)	1	<0,0005	0,0084	<0,0002	» »

Минерал	Количество определений	Li	Rb	Cs	Литературный источник
Галит (нерастворимый остаток до 1%)	—	0,0001	0,0002	—	С. М. Корневский и др. 1968
Сильвинит	—	0,0003	0,0004	—	То же
Карналлит	—	0,0003	0,0110	—	» »
Галит-карналлит	—	0,0016	0,0130	—	» »

ная концентрация лития в солях обусловлена его вхождением в микровключения, является также наличие повышенных концентраций лития в солях разного состава и типа.

Распределение лития в минералах солей приведено в табл. 101. К сожалению, все проанализированные минералы хотя и в незначительном количестве имели посторонние примеси. Однако даже эти данные показывают, что концентрация лития в солях в общем незначительная.

Рубидий распределен в солях очень неравномерно. Наиболее низкое его содержание (2—9 г/т) характерно для галита, сильвина, эпсомита, сингенита; относительно высокие содержания (до 150 г/т) наблюдаются в карналлите. Кроме того, в породах, в которых отмечается карналлит, содержание рубидия также повышено (84—130 г/т). В группе минералов (каинит, лангбейнит, пикромерит и др.), представляющих собой кристаллогидраты двойных солей калия и магния или калия и кальция, содержание рубидия составляет 8—15 г/т. Такое распределение рубидия обуславливается, с одной стороны, особенностями изоморфных замещений калия, натрия и магния этим элементом, а с другой — ходом процесса кристаллизации в рапе. Такие минералы, как галит и сильвин, содержат незначительную примесь рубидия. Максимум концентрации рубидия в растворе достигается ко времени осаждения карналлита. Поэтому почти весь рубидий сосредоточивается в карналлите, а минералы, осаждающиеся позже (каинит, лангбейнит), содержат рубидий в ограниченном количестве.

Цезий в соленосных отложениях установлен лишь в минералах двойных солей, в которых его концентрация не превышает 0,3—5 г/т. Повышение концентраций цезия в солях чаще всего связано с их перекристаллизацией и наличием включений карналлита.

## Глава 5

### РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ В МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДАХ УКРАИНЫ

Поведение лития, рубидия и цезия в поверхностных и подземных водах определяется кристаллохимическими свойствами этих элементов: в первую очередь радиусами ионов, строением электронных оболочек и энергией гидратации, а также физико-химическими свойствами среды, в которой происходит их миграция. В водных растворах, как и в других геологических объектах, проявляется различие в поведении лития, с одной стороны, и рубидия и цезия, с другой.

Литий при разрушении горных пород попадает в водные растворы речных систем, в которых почти полностью сохраняется вплоть до бассейнов конечного стока. Это объясняется тем, что обладая высокой энергией гидратации, ион лития окружен оболочкой поляризованных молекул воды, что препятствует его активной сорбции коллоидными частицами. В противоположность этому рубидий и цезий, обладая большими радиусами ионов, легко поляризуются, вследствие чего интенсивно сорбируются из растворов глинистыми и органическими коллоидами.

В бассейнах конечного стока (если они представлены замкнутыми усыхающими водоемами) идет процесс концентрирования рассолов и выпадения из них солей, что приводит к накоплению в остаточных растворах (рассолах) редких щелочных элементов. Для образования повышенной концентрации рубидия и цезия в таких рассолах в последних не должно быть глинистых коллоидов. Если это условие выполняется, то содержание обоих элементов в остаточных растворах ко времени осаждения карналлита может достигать значительной концентрации — 15 мг/л рубидия и 2 мг/л цезия. Содержание лития почти независимо от наличия в растворах коллоидов увеличивается по мере увеличения концентрации растворов и выпадения из них солей. В период осаждения легкорастворимых солей — карналлита и сильвина, содержание лития в остаточном растворе может стать значительным. Так, в межкристалльных маточных рассолах оз. Сёрлз, по данным Т. Ф. Бойко (1963), содержания лития достигают 81 мг/л, а на калийных рудниках ГДР даже 3510 мг/л (Herrman, 1961).

При захоронении поверхностных минерализованных вод под слоем осадков создаются новые условия существования редких

щелочных элементов. Они выражаются в том, что на щелочные элементы усиливается действие процессов физической и химической сорбции со стороны глинистых и слоистых минералов вмещающих пород. Сила этого воздействия такова, что гидратные оболочки вокруг лития разрушаются и он так же, как рубидий и цезий, извлекается из растворов и переходит в структуры глинистых и слоистых минералов, где в октаэдрических позициях изоморфно замещает магний, алюминий или железо. Особенно интенсивно этот процесс осуществляется на низких ступенях минерализации подземных вод, когда вакантные позиции в глинистых слоистых минералах еще не полностью заняты более распространенными катионами. На контакте с высокоминерализованными водами глинистые минералы осолоняются и теряют способность активно сорбировать редкие щелочные элементы.

Несколько иной характер распространения редких щелочных элементов в углекислых водах, связанных с затухающим и грязевым вулканизмом. Эти воды, как правило, развиты в районах с недавней магматической и тектонической деятельностью (Крым, Карпаты, Кавказ, современные вулканы Камчатки и др.) и характеризуются относительно невысокой минерализацией (4—40 г/л) и постоянным наличием растворенной углекислоты (0,5—2,5 г/л). Из редких щелочных металлов в этом типе вод наиболее распространены литий и цезий. Содержание их может достигать значений, представляющих интерес для промышленности — лития до 100 мг/л, цезия — 6 мг/л и более (Крайнов, 1973). Иногда оба элемента сразу, иногда один из них образуют повышенные концентрации в водах источника. Содержание рубидия в этом типе вод обычно незначительное — меньше 0,5 мг/л, но иногда поднимается до 7,7 мг/л (Golding, 1961).

На территории Украины распространены оба типа минерализованных вод — образовавшихся в результате прогрессивного осолонения нормальных морских вод и связанных с недавним тектономагматизмом. Первые широко распространены в крупных артезианских бассейнах — Днепровско-Донецком и Предкарпатском, вторые — в Карпатах и на Керченском полуострове.

### ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКАЯ ВПАДИНА

Днепровско-Донецкая впадина в гидрогеологическом отношении входит в состав Днепровского артезианского бассейна (Бабинец, 1961), который, кроме того, включает склоны Украинского щита, Белорусского и Воронежского кристаллических массивов. Среди осадочных отложений, выполняющих территорию впадины, развито несколько водоносных комплексов (Терещенко, 1966; Застежко, 1966; и др.). Водоносные горизонты приурочены здесь к четвертичным отложениям, а также к отложениям неогена, палеогена, мела и верхней юры. Воды этих горизонтов, находясь в зоне активного водообмена, характеризуются высокой аэрацией и низкой минерализацией (обычно пресные). Газо-

вый состав их преимущественно кислородно-углекисло-азотный и углекисло-азотный. Химический состав в основном сульфатно-натриевый и гидрокарбонатно-натриевый.

Ниже по стратиграфическому разрезу в отложениях нижней и средней юры, а также триаса и верхней перми развиты воды, относимые к зоне замедленного водообмена. Эти воды характеризуются повышенной минерализацией (до 30—80 г/л), хлор-кальциевым составом и наличием азотно-углеводородных газов.

Еще ниже располагаются воды, относимые к зоне весьма затрудненного водообмена. Они обычно развиты в отложениях нижней перми, карбона и девона. Эти воды характеризуются высокой минерализацией (100—300 г/л), хлор-натрий-кальциевым составом, наличием азотно-углеводородных и углеводородных газов. Для них характерно повышенное  $Ne/Ar$ -отношение (5—9) и низкие коэффициенты  $r_{\frac{Na}{Cl}}$  и  $r_{\frac{SO_4}{Cl}}$ .

Во всех водносных комплексах отмечается закономерное увеличение минерализации подземных вод от склонов кристаллических массивов к осевой части впадины и вдоль оси ее с северо-запада на юго-восток. В этом же направлении сменяется химический состав вод — от пресных гидрокарбонатно-натриевых и сульфатно-натриевых к рассолам хлоридно-кальциевого, хлоридно-натриевого и хлоридно-кальциево-натриевого состава.

Хлоридно-кальциевые рассолы заполняют все глубокие водосносные горизонты. Наибольшая площадь их распространения наблюдается в нижнекаменноугольном водоносном комплексе (Терещенко, 1966). Глубина залегания таких рассолов с минерализацией больше 50 г/л изменяется от 1000—1200 до 500—700 м.

Водообильность горизонтов, содержащих высокоминерализованные воды, не изучена достаточно детально, так как в большинстве газо-нефтяных скважин они опробуются не на полную мощность. По данным А. П. Агишева и др. (1966), почти во всех скважинах, вскрывших горизонты палеозоя, статистические уровни устанавливаются ниже дневной поверхности.

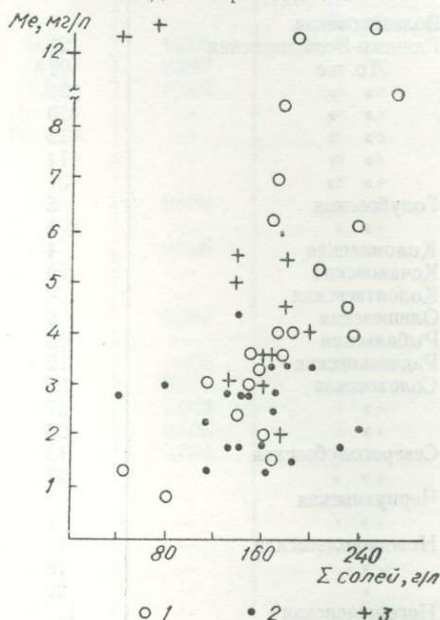


Рис. 11. Зависимость содержаний редких щелочных элементов ( $Me$ ) от минерализации подземных вод ДДВ:

1 — литий; 2 — рубидий ( $n \cdot 0,2$ ); 3 — цезий ( $n \cdot 0,02$ ).

## Содержание редких щелочных металлов в минерализованных водах Днепровско-Донец

кой впадины, мг/л

Площадь	Скважина	Глубина, м	Σ солей, г/л	Li	мг/л						Литературный источник
					$\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Rb	$\frac{Rb \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Cs	$\frac{Cs \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$		
Бельская	16	1548—1560	81,2	0,75	0,093	0,63	0,075	0,37	0,046	М. П. Елисева, Г. Г. Крыжко, 1970 г.	
Волвенковская	7	2062—2066	163,3	1,57	0,096	0,40	0,024	—	—	То же	
Глинско-Розбышевская	21	2481—2491	175,4	3,53	0,202	0,52	0,030	0,04	0,002	» »	
То же	21	2353—2365	141,0	2,40	0,170	0,37	0,026	0,10	0,007	» »	
» »	21	2170—2176	161,8	2,00	0,124	0,37	0,023	0,06	0,004	» »	
» »	10	2375—2385	117,2	2,60	0,222	0,44	0,036	He обн.	—	» »	
» »	12	2107—2112	185,0	2,30	0,124	0,30	0,016	He обн.	—	» »	
» »	14	2104—2405	151,6	3,00	0,198	0,56	0,037	» »	—	» »	
» »	31	2035—2045	160,4	3,33	0,207	0,43	0,027	» »	—	» »	
Голубовская	5	1197—1200	42,2	1,40	0,333	0,53	0,125	0,15	0,036	» »	
»	5	1303—1307	118,4	3,10	0,262	0,25	0,021	He обн.	—	» »	
Коломакская	4	1950—1977	140,7	1,00	0,071	0,37	0,026	0,11	0,008	» »	
Кочановская	22	1945—1949	152,8	3,66	0,240	0,57	0,037	He обн.	—	» »	
Колонтаевская	4	1938—2946	235,8	4,00	0,169	0,44	0,019	» »	—	» »	
Олишевская	6	2891—2897	208,0	5,36	0,257	0,66	0,032	0,07	0,003	» »	
Рыбальская	10	2929—2934	173,8	4,00	0,230	0,53	0,030	He обн.	—	» »	
Радченковская	12	1569—1572	130,8	3,00	0,229	0,52	0,040	0,06	0,005	» »	
Солоховская	27	2735—2750	173,6	3,12	0,180	0,32	0,018	0,09	0,005	» »	
»	27	3122—3127	162,6	2,80	0,172	0,26	0,016	0,07	0,004	» »	
»	28	3109—3115	181,9	4,00	0,229	0,67	0,037	0,11	0,006	» »	
Североголубовская	13	2135—2150	166,5	6,36	0,383	0,66	0,040	0,07	0,004	» »	
»	17	1831—1851	139,9	4,66	0,340	0,87	0,064	He обн.	—	» »	
Чернухинская	1	2388—2402	187,7	1,57	0,084	0,37	0,020	» »	—	» »	
»	1	2971—2973	229,0	3,33	0,145	0,35	0,015	» »	—	» »	
Новониколаевская	11	2908—2904	270,1	8,75	0,322	0,10	—	<0,05	—	—	
»	18	2705—2710	221,2	He обн.	—	0,10	—	<0,05	—	—	
»	20	2665—2717	143,9	8,75	0,607	0,10	—	<0,05	—	—	
Погарищенская	117	3776—3799	214,0	3,75	0,175	0,10	—	<0,05	—	—	
Решетняковская	2	2723—2730	234,8	4,50	0,191	0,10	—	<0,05	—	—	
Чернухинская	7	2968—2976	237,7	6,25	0,263	0,10	—	<0,05	—	—	
Солоховская	5	2972—2976	174,0	7,00	0,400	0,10	—	<0,05	—	—	
Белоцерковская	233	2260—2310	174,8	8,00	0,456	0,10	—	<0,05	—	—	
Рыбальская	40	3029—3037	95,0	—	—	0,10	—	<0,05	—	—	
Машевская	14	3848—3880	242,2	7,50	0,310	0,10	—	<0,05	—	—	
Петрицевская	5	2335—2370	250,0	7,00	0,280	0,10	—	<0,05	—	—	
Марьяновская	7	4630—4680	274,5	6,25	0,228	0,10	—	<0,05	—	—	
Кременовская	1	1215—1228	95,1	—	—	0,10	—	<0,05	—	—	
Голубовская	22	2070—2080	130,8	8,00	0,615	<0,10	—	<0,05	—	—	
Глинско-Розбышевская	125	Выброс	191,5	5,00	0,260	0,10	—	<0,05	—	—	
Кобзевская	4	4248—4440	214,3	7,50	0,350	0,10	—	<0,05	—	—	
Волоховская	6	1955—1965	147,3	3,00	0,203	0,10	—	<0,05	—	—	
»	2	3024—3034	172,2	8,75	0,506	0,10	—	<0,05	—	—	
Кристицевская	10	3096—3913	291,0	0,24	0,008	0,16	0,005	0,020	0,007	—	
Мелаховская	8	3912—3923	255,8	0,18	0,007	0,11	0,004	0,016	0,006	—	
Западнокрестицевская	12	3905—3125	313,2	5,00	0,159	<0,10	—	<0,05	—	—	
Тваньская	200	2652—2658	237,1	1,50	—	<0,10	—	<0,05	—	—	
Бубновская	19	3080—3083	241,3	3,00	—	0,10	—	<0,05	—	—	
»	19	3068—3073	271,6	1,50	—	0,10	—	<0,05	—	—	
»	12	3068—3073	271,4	1,50	—	0,40	—	<0,05	—	—	
Богдановская	16	3790—3795	251,8	3,00	—	<0,40	—	<0,05	—	—	

Площадь	Скважина	Глубина, м	Σ солей, г/л	Li
Леляковская	—	Смесь пластовых вод	158,6	1,75
Гнединцевская	—	То же	139,2	1,00
Седневская	310	1467—1485	92,6	1,00
»	310	1620—1625	105,2	0,50
»	310	1919—1957	102,5	1,00
Монастырская	5	2052—2062	155,2	1,75
Богдановская	17	3044—3057	—	1,50
Прилуцкое месторождение	—	Смесь пластовых вод	—	1,00
Богдановская	16	1995—2008	—	1,50
Прилуцкое месторождение	—	Смесь пластовых вод	—	1,75

Примечание. Метод определения (наши образцы) пламеннофотометрический, аналитик

Изучение редких щелочных металлов в высокоминерализованных водах Днепровско-Донецкой впадины проводилось в пробах, которые отбирались при бурении скважин на нефть и газ трестами «Харьковнефтегазразведка», «Полтаванефтегазразведка» и «Черниговнефтегазразведка». Всего проанализировано 60 проб, распределяющихся таким образом: девонские воды — 4, карбоновые — 40, пермские — 6, триасовые — 5, смесь пластовых вод — 5 проб.

Анализ фактического материала показывает, что из числа редких щелочных элементов постоянным компонентом высокоминерализованных вод Днепровско-Донецкой впадины является литий, который почти повсеместно встречается в количестве 1—8 мг/л. Рубидий и цезий отмечаются спорадически. Наиболее высокое содержание рубидия (0,87 мг/л) отмечено в скв. 17 Северо-Голубовской структуры. Обычное его содержание составляет 0,25—0,80 мг/л.

Содержание цезия изменяется в пределах 0,04—0,11 мг/л. В двух пробах, отобранных из скв. 16 Бельской структуры и скв. 5 Голубовской структуры, оно достигает 0,37 и 0,15 мг/л соответственно.

Учитывая зависимость содержания редких щелочных элементов от общей минерализации вод и наличия отдельных макрокомпонентов, можно сделать вывод, что с ростом общей минерализации намечается повышение лишь содержания лития (рис. 11). Что касается рубидия и цезия, то их количество независимо от концентрации солей остается примерно на одном уровне. Более того, самое высокое содержание цезия установлено в водах с относительно низкой минерализацией (табл. 102).

Такой характер распределения лития, рубидия и цезия указывает на то, что поведение отдельных редких щелочных элементов

$\frac{\text{Li} \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Rb	$\frac{\text{Rb} \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Cs	$\frac{\text{Cs} \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Литературный источник
—	<0,10	—	<0,05	—	—
—	<0,10	—	<0,05	—	—
—	<0,10	—	<0,05	—	—
—	<0,10	—	<0,05	—	—
—	<0,40	—	<0,05	—	—
—	<0,10	—	<0,05	—	—
—	<0,10	—	<0,05	—	—
—	0,10	—	<0,05	—	—
—	0,10	—	<0,05	—	—
—	0,10	—	<0,05	—	—

А. Ф. Петрусь.

в минеральных водах ДДВ характеризуется относительной самостоятельностью и независимостью. Особенно наглядно это проявляется при выявлении корреляционных связей между содержаниями

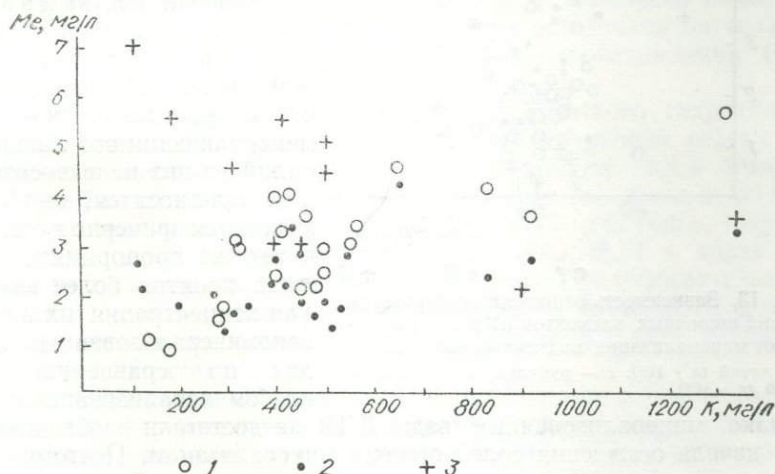


Рис. 12. Зависимость содержаний редких щелочных элементов (Me) от концентрации калия в минерализованных водах ДДВ:

1 — литий; 2 — рубидий ( $n = 0,2$ ); 3 — цезий ( $n = 0,02$ ).

указанных элементов и калия. Так, между содержанием калия, с одной стороны, и содержанием лития и рубидия, с другой, устанавливается четкая прямая корреляционная связь (рис. 12). Коэффициенты корреляции соответственно равны:  $r_{\text{Li-K}} = +0,4311$  при

$f = 20$  и  $r_{Rb-K} = +0,3521$  при  $f = 11$ . Из приведенных цифр и рисунка видно, что связь лития с калием более тесная, чем у калия с рубидием. Последнее обстоятельство объясняется тем, что калий в исследованных водах сам выступает как аксессуарный элемент; пути его миграции и поведение совпадают с таковыми лития. Поведение рубидия и цезия вследствие особенностей строения их атомов несколько другое. Эти элементы не накапливаются в значительных количествах в высокоминерализованных водах ДДВ. Еще большее различие наблюдается между поведением К и Cs. Корреляционная связь их содержаний обратная:  $r_{K-Cs} = -0,567$  при  $f = 10$ .

Анализируя причины такого распределения, можно прийти к выводу, что оно связано с условиями формирования вод и их химическими особенностями.

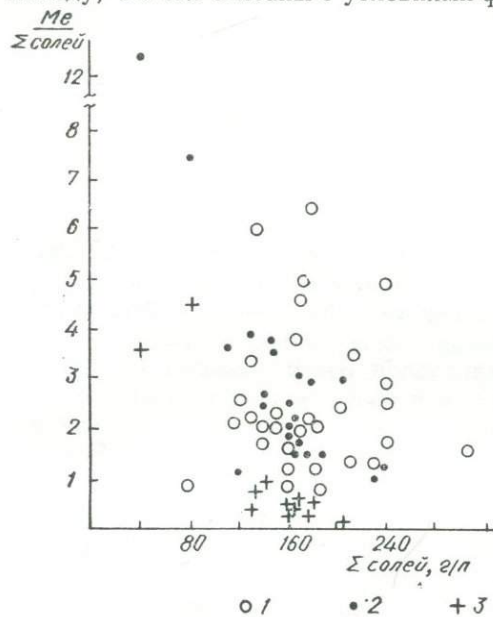


Рис. 13. Зависимость отношения содержаний редких щелочных элементов ( $Me$ ) к сумме солей от минерализации подземных вод ДДВ:

1 — литий ( $n \cdot 10^6$ ); 2 — рубидий ( $n \cdot 10^6$ ), 3 — цезий ( $n \cdot 10^6$ ).

Однако минерализованные воды ДДВ не достигали необходимой для начала осаждения солей степени минерализации. Поэтому содержание лития и калия в них оказалось невелико. Вероятно, более интересные воды, связанные с галогенными формациями девона и верхней перми, где возможна повышенная концентрация лития за счет удаления из рассолов солей натрия. Что касается рубидия и цезия, то отношение их содержания к сумме солей меняется в зависимости от общей минерализации рассола: чем больше минерализация вод, тем меньше это отношение. Последнее свидетельствует о том, что в процессе осолонения и метаморфизации вод они теряют

Показателен график, отражающий изменение отношения содержаний редких щелочных элементов к общей минерализации в зависимости от минерализации вод (рис. 13). Содержание лития и калия, отнесенное к единице минерализации как в низкоминерализованных, так и в высокоминерализованных водах, остается почти на одном уровне. Это означает, что в процессе увеличения минерализации вод литий и калий из них не выносятся и не привносятся, они сохраняются примерно в одних и тех же пропорциях. Отсюда понятна более высокая концентрация их в высокоминерализованных водах по сравнению со слабоминерализованными.

часть рубидия и цезия. Как показал в свое время Е. С. Бурксер (1948), рубидий и цезий захватываются из вод глинистыми минералами, органическим веществом и другими активными сорбентами. Поэтому трудно ожидать высоких содержаний рубидия и цезия в высокоминерализованных водах Днепровско-Донецкой впадины, даже в тех из них, которые связаны с соленосными отложениями.

### КРЫМСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

На территории Крыма распространены как подземные, так и поверхностные минеральные воды. Подземные минеральные воды (Агишев и др., 1966; Альбов, 1966; и др.) связаны с водоносными горизонтами, развитыми в нижне- и верхнемеловых и дат-палеоценовых отложениях, а также с водами грязевых вулканов; поверхностные — представлены водами осолоняющихся озер и лиманов.

Минерализация вод подземных водоносных горизонтов достигает 70 г/л. По данным И. А. Ходьковой и С. Д. Гемп (1970) и С. В. Альбова (1966), концентрация лития в них составляет 0,12—2,21 мг/л. Рубидий при чувствительности анализа 0,07 мг/л не установлен. Цезий при чувствительности анализа 0,05 мг/л обнаружен в одной пробе, где его содержание составляет 0,13 мг/л (табл. 103).

Поверхностные воды осолоняющихся озер и лиманов по составу минеральных компонентов и по характеру источников питания делятся на озера морского и континентального происхождения (Бойко, 1969).

Воды озер морского происхождения сульфатного гидрохимического состава характеризуются низкой концентрацией редких щелочных элементов. Содержание лития в них колеблется в пределах 0,17—3,73 мг/л, поднимаясь в испарительных бассейнах некоторых озер (Саки, Большой Отар-Мойнак) до 5—5,7 мг/л (табл. 104). Отношение  $Li \cdot 10^4$  к сумме солей равно 0,06—0,13 в водах озер и 0,02—0,2 в водах испарительных бассейнов. При чувствительности анализа 0,5 мг/л цезий нигде не установлен, рубидий содержится лишь в нескольких пробах, причем в довольно большом количестве (1,14 — 1,22 мг/л).

Воды озер континентального происхождения с поверхностным питанием характеризуются сульфатным химическим составом и низким содержанием редких щелочей (Бойко, 1969). Концентрация лития в них не превышает 0,6—3,8 мг/л. Рубидий из семи опробованных водоемов и питающих их источников определен лишь в водах оз. Марфовка в количестве 0,028 мг/л (табл. 105). Цезий не установлен. Следует отметить, что в литературе содержатся противоречивые данные о содержании редких щелочных металлов в одних и тех же объектах. Так, в водах оз. Марфовка, по данным Т. Ф. Бойко (1969), содержится 1 мг/л, а по данным Е. П. Сливко и О. И. Петриченко (1967), — 60 мг/л лития.

Содержание редких щелочных металлов в водах нефтяных площадей Крыма (по

Площадь	Скважина	Возраст	Σ солей, г/л
Заозерная	2	Караган-Чокрак	15,0
Приозерная	50	То же	18,2
»	46	» »	8,20
»	52	» »	16,9
Борзовская	6	» »	4,2
Глазовская	3	» »	8,7
Анастасиевско-Троицкая	533	Мэотис	22,1
Курчанская	27	»	14,5
Мошкаревская	Старая	Майкоп	9,0
»	111	Нижний мел	7,5

В водах водоемов континентального происхождения с подземным питанием содержание редких щелочных металлов несколько выше, чем в водоемах, питающихся лишь за счет поверхностных вод. К таким относится группа озер Перекопского района. Воды этих озер характеризуются ясно выраженным хлоридным составом; концентрация лития в них достигает 5,6—9,0 мг/л. Отношение  $Li \cdot 10^4$  к сумме солей составляет 0,17 — 0,27. Рубидий и цезий при чувствительности анализа 1 мг/л не установлены (Бойко, 1969).

Несколько иным распределением редких щелочных металлов характеризуются воды, связанные с грязевыми вулканами Керченско-Таманской области. По данным И. А. Ходьковой и С. Д. Гемп (1970), воды грязевых вулканов преимущественно хлоридно-натриевого и хлоридно-гидрокарбонатно-натриевого состава с минерализацией от 4,4 до 31 г/л. В них постоянно содержится литий в количестве 0,42—7,7 мг/л (табл. 106). Значение отношения  $Li \cdot 10^4$  к сумме солей меняется от 0,24 до 3,55. Особенно высокое содержание лития (5,01—7,7 мг/л) наблюдается в водах грязевых вулканов Шуго и Гладковский Таманского района; отношение содержаний  $Li \cdot 10^4$  к сумме солей равно 2,29—3,55.

Наиболее высокие содержания лития характерны для вод с минерализацией 17—22 г/л. Резкое увеличение концентрации лития в водах грязевых вулканов с повышенной минерализацией, сопровождающееся возрастанием значения отношений содержания лития к сумме солей, свидетельствует о привносе этого элемента.

Рубидий, в отличие от лития, в водах грязевых вулканов распространен меньше. В большинстве проб при чувствительности анализа 0,07 мг/л он не установлен. Лишь в породах Тарханского вулкана (грифоны 3 и 5) его содержание достигает соответственно 0,16 и 0,23 мг/л.

Цезий в большинстве проб при чувствительности анализа 0,05 мг/л также не установлен. Однако в водах грязевых вулканов Таманского района (г. Карабетова, вул. Гладковский) его содержание до-

данным И. А. Ходьковой и С. Д. Гемп, 1970), мг/л

Li	Rb	Cs	$\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	$\frac{Rb \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	$\frac{Cs \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$
0,12	<0,07	<0,13	0,080	<0,047	0,087
0,82	<0,07	<0,05	0,42	<0,038	<0,027
0,09	<0,07	<0,05	0,01	<0,09	<0,06
0,48	<0,07	<0,05	0,29	<0,04	<0,03
0,14	<0,07	<0,05	0,33	<0,17	<0,012
0,24	<0,07	<0,05	0,27	<0,06	<0,06
0,10	<0,07	<0,05	0,046	<0,032	<0,022
2,21	<0,07	<0,05	1,52	<0,05	<0,034
0,54	<0,07	<0,05	0,06	<0,08	<0,056
0,44	<0,07	<0,05	0,59	<0,09	<0,067

Таблица 104

Содержание редких щелочных металлов в водах морских осоложняющихся бассейнов Крыма (по данным Т. Ф. Бойко, 1969), мг/л

Источник	$\Sigma$ солей, %	Li	$\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Rb	$\frac{Rb \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Cs	$\frac{Cs \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$
Черное море у г. Евпатории	1,79	0,10	0,055	0,05	0,028	<0,05	<0,028
оз. Карлав	8,0	0,56	0,066	<1,00	<0,12	—	—
оз. Донузлав	9,0	0,56	0,062	<0,050	<0,05	<0,5	<0,05
оз. Бакал	10,6	0,70	0,05	<0,5	<0,05	<0,5	<0,05
оз. Сасык	11,0	0,70	0,063	<0,5	<0,04	<0,54	<0,04
оз. Сасык-Сиваш	9,4	0,58	0,062	<0,5	<0,05	<0,5	<0,05
оз. Сасык-Сиваш, испарительный бассейн № 1	16,0	1,0	0,062	—	—	—	—
оз. Сасык-Сиваш, испарительный бассейн № 2	28,0	3,24	0,11	—	—	—	—
оз. Большой Отар-Мойнак	14,0	1,02	0,07	<1	<0,07	<0,5	<0,04
То же	17,0	—	—	—	—	—	—
оз. Большой Отар-Мойнак, испарительный бассейн	30,5	5,0	0,16	—	—	—	—
оз. Саки	14,5	0,96	0,066	0,11	0,007	<0,05	<0,003
оз. Саки, испарительный бассейн № 1	24,0	1,50	0,062	—	—	—	—
оз. Саки, испарительный бассейн № 2	27,01	3,80	0,14	1,13	0,04	<0,5	<0,018
оз. Саки, испарительный бассейн № 3	28,00	5,70	0,2	1,22	0,043	<0,5	<0,018
Черное море у Керченского п-ова	1,84	0,12	0,064	0,05	0,027	<0,05	<0,027

Источник	$\Sigma$ солей, %	Li	$\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Rb	$\frac{Rb \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Cs	$\frac{Cs \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$
оз. Чурубаш	7,0	0,50	0,071	<0,5	<0,071	<0,5	<0,07
оз. Элькинское	27,8	3,73	0,13	1,14	0,04	<0,5	<0,018
Азовское море	1,07	—	—	—	—	—	—
Восточный Сиваш (южная часть)	11,8	0,74	0,063	<0,5	<0,04	<0,5	<0,04
То же	14,0	—	—	—	—	—	—
Западный Сиваш	29,0	2,93	0,1	—	—	—	—
»	22,0	2,0	0,09	<0,5	<0,02	<0,5	<0,02

Таблица 105

Содержание редких щелочных металлов в водах континентальных бассейнов Крыма (по данным Т. Ф. Бойко, 1969), мг/л

Источник	$\Sigma$ солей, %	Li	$\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Rb	$\frac{Rb \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Cs	$\frac{Cs \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$
Озеро с морским питанием Геничское	26	1,5	0,057	<1,0	<0,04	<1,0	<0,04
Озера с поверхностным питанием Акташское, Керченский п-ов	27	<3,3	<0,12	<1,0	<0,03	<1,0	<0,03
Тебечикское, Керченский п-ов	24	2,0	0,08	<1,0	<0,04	<1,0	<0,04
Марфовка	13,3	1,0	0,075	0,028	0,002	—	—
Керлеутское	28,7	3,8	0,13	—	—	—	—
Озера с подземным питанием Чокракское, Керченский п-ов	8,0	0,6	0,75	0,5	0,06	<0,5	<0,06
Айгульское	26,1	5,4	0,20	<1,0	<0,04	<1,0	<0,04
Киятское	28,0	6,1	0,21	<1,0	<0,04	<1,0	<0,04
Янгул	33,0	9,0	0,27	<1,0	<0,03	<1,0	<0,03
Старое	33,0	5,6	0,17	<1,0	<0,03	<1,0	<0,03
Красное	38,0	—	—	<1,0	<0,026	<1,0	<0,026

стигает 1,64—4,0 мг/л. При этом самое большое количество цезия установлено в водах тех источников, в которых обнаружена повышенная концентрация лития (табл. 107). Значение отношения  $Cs \cdot 10^4$  к сумме солей равно 0,71 — 1,21, что на один-два порядка выше, чем в водах других грязевых вулканов, а также в водах нефтяных месторождений и осолоняющихся озер.

Благодаря высокой концентрации цезия наряду с повышенным содержанием лития Керченско-Таманский район грязевого вулканизма выделяется в своеобразную провинцию. В водах этого рай-

Содержание редких щелочных металлов в водах грязевых вулканов (по данным И. А. Ходьковой и С. Д. Гемп, 1970), мг/л

Вулкан	$\Sigma$ солей, г/л	Li	$\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Rb	$\frac{Rb \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Cs	$\frac{Cs \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$
Владиславовский	10,8	0,68	0,63	<0,07	<0,065	<0,05	0,046
Хырсыз-Шибан	10,8	0,65	0,60	<0,07	<0,065	<0,05	0,046
Насырский	12,4	0,42	0,34	<0,07	<0,056	<0,05	0,040
Тарханский грифон 3	15,4	1,63	1,06	0,16	0,104	<0,05	0,032
Булганакский грифон 5	15,4	1,71	1,11	0,23	0,149	<0,05	0,032
Сопка Ольденбургско- го	31,9	2,57	0,81	<0,07	<0,022	<0,05	0,016
Сопка Павлова	10,8	1,51	1,40	<0,07	<0,065	<0,05	0,046
Сопка Центральная	10,5	1,86	1,77	<0,07	<0,066	<0,05	0,045
Сопка Трубецкого	9,1	1,86	2,05	<0,07	<0,077	<0,05	0,049
Еникальский	12,2	0,41	0,34	<0,07	<0,057	<0,05	0,041
Гора Карабетова	16,3	1,00	0,61	<0,07	<0,043	1,96	1,20
Гора Сенная	23,6	0,56	0,24	<0,07	<0,029	<0,05	0,021
Синяя Балка	11,1	0,43	0,39	<0,07	<0,063	<0,05	0,055
Южно-Бугазский	10,4	1,46	1,40	<0,07	<0,067	<0,05	0,048
Сопка Шуго северный грифон	17,1	6,06	3,55	<0,05	<0,041	<0,05	0,029
грифон 1	20,8	5,01	2,41	<0,07	<0,034	<0,07	0,034
грифон 3	22,3	5,10	2,29	<0,05	<0,031	<0,05	0,022
Гладковский грифон 5	21,1	6,3	2,98	0,27	0,128	1,65	0,78
грифон 2	20,3	6,1	3,00	0,36	0,177	1,43	0,71
грифон 9	21,4	6,3	2,94	0,23	0,107	2,60	1,21
грифон 4 <sup>a</sup>	—	7,7	—	0,28	—	4,00	—

Li, мг/л

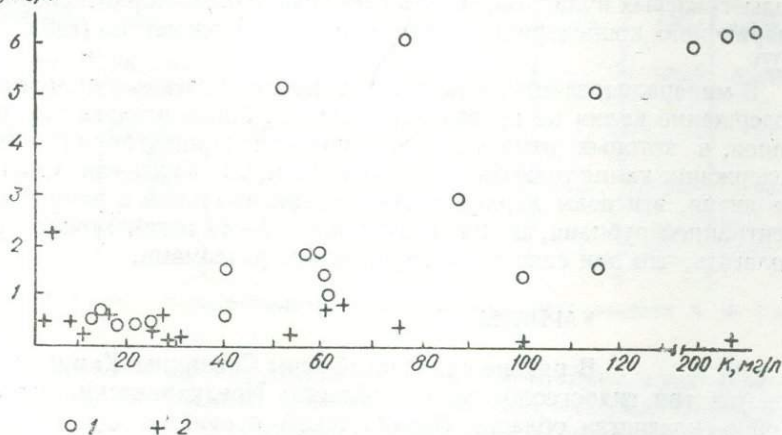


Рис. 14. Зависимость содержания лития от концентрации калия в минерализованных водах Крыма:

1 — воды грязевых вулканов; 2 — нефтяные воды.

она установлена также повышенная концентрация бора, калия, стронция, ртути и др. (Карасик, 1966; Ходькова и Гемп, 1970).

Кроме лития, рубидия и цезия в минерализованных водах Крымского п-ова широко распространен калий. В глубинных «нефтяных» водах его содержание колеблется в пределах 9—109 мг/л и иногда поднимается до 286 мг/л. Однако в «нефтяных» водах Крыма не наблюдаем тех закономерных и однонаправленных изменений концентрации лития и калия (рис. 14), которые характерны для минерализованных вод Днепровско-Донецкой впадины. Это указывает на то, что процесс осолонения не оказывал существенного влия-

Таблица 107

Содержание редких щелочных металлов в водах источников Керченско-Таманского района (по данным И. А. Ходьковой и С. Д. Гемп, 1970), мг/л

Источник	$\Sigma$ солей, г/л	Li	$\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Rb	$\frac{Rb \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Cs	$\frac{Cs \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$
Сероводородный у с. Глазовки	4,4	0,21	0,48	<0,07	<0,159	<0,05	<0,113
Сероводородный у подножия горы Джая-Тепс	4,9	0,40	0,82	<0,07	<0,142	<0,05	<0,102
У подножия г. Костенкова	15,4	0,52	0,33	<0,07	<0,045	<0,05	<0,042
У ст. Тамань	14,5	0,70	0,48	<0,07	<0,08	<0,05	<0,034
Каменская антиклиналь, западный грифон	14,1	0,34	0,24	<0,07	<0,050	<0,05	<0,035

ния на характер накопления редких щелочных металлов. Как и воды грязевых вулканов, «нефтяные» воды Крыма характеризуются «первичной» концентрацией редких щелочных элементов (табл. 103, 107).

В минерализованных водах, связанных с грязевыми вулканами, содержание калия не превышает 125 мг/л. Лишь в водах тех вулканов, в которых отмечается повышенная концентрация лития, содержание калия тоже больше (200—240 мг/л). Учитывая, что кроме лития, эти воды характеризуются максимальной в районе концентрацией рубидия, цезия и стронция (17—44 мг/л), можно предполагать, что они связаны с глубинными разломами.

## КАРПАТЫ

В районе складчатой зоны Советских Карпат выделяются три гидрогеологические области: Предкарпатский прогиб, Горно-складчатая область, Закарпатский прогиб.

В Предкарпатском прогибе выделяют Внутреннюю и Внешнюю зоны. Во Внешней зоне наиболее водообильны отложения верхнего мела. Минерализация вод в них составляет 0,5—11 г/л. В водах

Таблица 108

Содержание редких щелочных металлов в углекислых водах Карпат и Закарпатья (коллекция В. А. Маруса), мг/л

Место-нахождение	Источник	Σ солей, г/л	Li	$\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Rb	$\frac{Rb \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Cs	$\frac{Cs \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$
с. Соль	Скважина	7,2	3,20	4,4	0,40	0,55	0,11	0,153
с. Заричево	»	9,8	1,35	1,38	—	—	—	—
с. Дубриничи	Родник	15,0	1,70	1,13	—	—	0,23	0,153
с. Оленево	Колодец	4,4	1,00	2,27	—	—	0,084	0,190
с. Говерла	Родник 1	28,0	9,24	3,30	1,54	0,55	0,32	0,114
То же	Родник 2	4,0	0,44	1,10	—	—	—	—
с. Кобылецкая поляна	Родник 1	33,0	12,20	3,60	—	—	—	—
То же	Родник 2	1,2	Следы	1	—	—	—	—
» »	Родник 3	3,0	3,63	12,10	Не обн.	—	Не обн.	—
» »	Родник 4	3,7	0,61	1,65	—	—	—	—
с. Красный Плес	Родник	1,2	0,75	6,25	—	—	—	—
с. Климец	»	6,2	1,38	2,22	—	—	0,031	0,05
с. Заньки	»	1,2	Следы	—	—	—	—	—
с. Соймы	Скважина	6,8	1,51	2,22	—	—	0,102	0,150
с. Быстрый	Родник	8,2	0,91	1,11	—	—	Не обн.	—
с. Ольшаны	»	3,9	0,86	2,20	Не обн.	—	То же	—
с. Драгово	»	6,7	1,49	2,23	—	—	» »	—
с. Усть-Чорна	»	43,0	23,65	5,50	Не обн.	—	» »	—
с. Пасика	Скважина 1-к	22,8	3,76	1,65	—	—	0,342	0,150
руч. Квасной	Родник	2,6	1,44	5,55	—	—	0,013	0,05
с. Говерла	Родник 1	21,6	7,78	3,60	Не обн.	—	0,324	0,150
То же	Родник 3	28,1	10,12	3,60	—	—	0,420	0,150
с. Майдан	Скважина	10,3	10,00	10,00	—	—	—	—
с. Плаское	Скважина	5,7	0,57	1,00	—	—	—	—
г. Ужгород	Скважина 3	—	0,25	—	<0,4	—	<0,05	—
с. Усть-Чорна	Родник 1	—	25,50	—	Не обн.	—	0,81	—

Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

палеозойских и юрских отложений она значительно выше (120—170 г/л). Во Внутренней зоне воды с высокой минерализацией (до 300 г/л) связаны с соленосными отложениями олигоцена и миоцена. Дебит скважин и источников не превышает 10 м<sup>3</sup>/сутки.

В Горно-складчатой области Карпат распространены воды невысокой минерализации (0,5—11 г/л), гидрокарбонатные и

гидрокарбонатно-натриевые. Эти воды, как правило, углекислые и приурочены к зонам тектонических нарушений. Содержание углекислоты в них 600—1300 мл/л.

В Закарпатском прогибе наибольший интерес представляют углекислые воды, связанные с мезозойскими отложениями, и высокоминерализованные воды миоцена. Источники и скважины с углекислыми водами, как правило, приурочены к флишевым и вулканогенным отложениям мела и палеогена и тяготеют к тектоническим нарушениям. Водообильность их незначительна, а минерализация

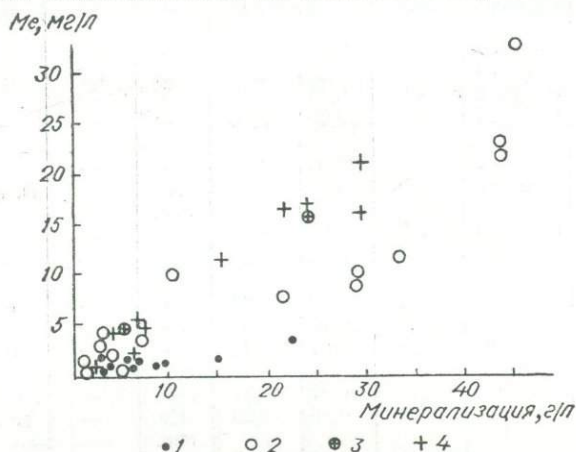


Рис. 15. Зависимость содержаний редких щелочных элементов (Me) от минерализации углекислых вод Карпат:

1 — литий (I тип вод); 2 — литий (II тип вод); 3 — рубидий ( $n \cdot 0,1$ ); 4 — цезий ( $n \cdot 0,01$ ).

составляет 4—30 г/л. Состав вод гидрокарбонатно-хлоридно-кальциево-натриевый, содержание углекислоты 386—2420 мл/л.

С отложениями неогена в Закарпатском прогибе связан водоносный горизонт, минерализация вод которого достигает 300 г/л (Агичев и др., 1966).

По распространенности редких щелочных металлов все воды Карпатского региона подразделяются на две большие группы: содовые воды, содержащие углекислоту и характеризующиеся повышенной концентрацией этих элементов, и высокоминерализованные «нефтяные» воды с низким содержанием лития, рубидия и цезия.

Содовые воды, как уже отмечалось, распространены во флише Карпат и Закарпатья и приурочены к зонам тектонических разломов. По данным В. А. Маруса (1973), в них постоянно содержится литий в количестве 0,5—3,76 мг/л (табл. 108). В отдельных источниках и скважинах (села Усть-Чорна, Говерла, Кобылецкая поляна, г. Ужгород и др.) содержание лития поднимается до 25 мг/л. Дебит таких источников обычно не превышает 10 м<sup>3</sup>/сутки.

Характерной особенностью распределения лития в углекислых содовых водах является закономерное повышение его содержания в связи с ростом общей минерализации (рис. 15). Значение отношения  $Li \cdot 10^4$  к сумме солей изменяется от 1,11 до 12,10. По величине этого отношения углекислые воды Карпат делятся на два типа — со значениями 0,11—2,23 и 3,38—12,10. Первый тип характеризуется низкой концентрацией лития (0,5 — 3,76 мг/л), второй —

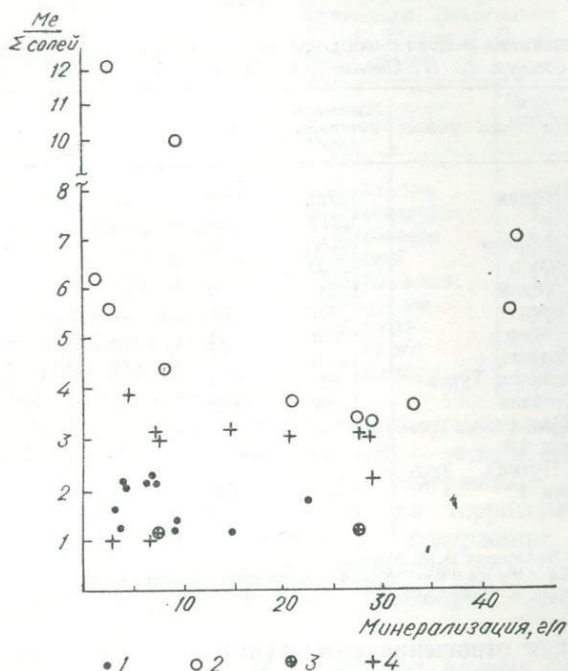


Рис. 16. Зависимость отношения содержаний лития, рубидия и цезия к сумме солей от минерализации углекислых вод Карпат:

1 — литий (I тип вод); 2 — литий (II тип вод) ( $n \cdot 10^4$ ), 3 — рубидий ( $0,5 n \cdot 10^4$ ), 4 — цезий ( $0,5 n \cdot 10^4$ ).

более высокой (до 33,74 мг/л). В первом типе зависимость содержания лития от общей минерализации вод выражена слабо, во втором — наблюдается почти прямая функциональная связь. Такое различие, очевидно, указывает на то, что углекислые воды Карпат имеют разный генезис. Воды первого типа, вероятно, представляют собой минерализованные воды седиментационного происхождения, обогащенные углекислотой в результате фильтрации через карбонатные породы. Воды второго типа, по-видимому, являются ювенильными, первично высокоминерализованными. На пути к земной поверхности они разбавляются пресными водами и их минерализация падает. Уменьшается в связи с этим содержание редких щелочных элементов, однако первичное соотношение между

ними, несмотря на различную степень разбавления, сохраняется. Последнее отражается в сохранении значения отношения содержаний рубидия и цезия к сумме солей (рис. 16).

Характерная особенность углекислых вод Карпат — повышенные концентрации цезия (0,031—0,42 мг/л). Содержание его, так же как и лития, связано с общей минерализацией вод. Цезий отмечается в водах как с повышенной концентрацией лития и высо-

Таблица 109

Содержание лития в водах соляных источников Предкарпатья (по данным Е. П. Сливко и О. И. Петриченко, 1967), мг/л

Место отбора пробы	Плотность раствора, г/см <sup>3</sup>	Li	Rb	Cs
с. Стебник	1,002	0,17	—	—
То же	1,213	1,37	—	—
с. Домброво	1,275	0,56	—	—
с. Калуш	1,260	1,28	—	—
с. Стебник	1,201	0,76	—	—
с. Солец	1,201	0,86	—	—
с. Колпец	1,199	1,95	—	—
с. Модрыч	1,202	0,51	—	—
с. Великая Турья	1,001	0,66	—	—
с. Стебник	1,190	0,90	—	—
с. Голошино, родник 1*	—	12,50	<0,4	1,30
с. Путила, родник 1*	—	4,00	<0,4	0,43

\* Коллекция В. А. Маруса.  
Примечание. Метод определения пламеннофотометрический, аналитик А. Ф. Петрусь.

ким значением отношения содержания лития к сумме солей, так и с низкой концентрацией лития и низким значением этого отношения. При этом отношение содержания цезия к сумме солей имеет почти постоянное значение — 0,153. Последнее позволяет считать, что наличие цезия в углекислых водах обусловили одни и те же процессы, а различная его концентрация вызвана разной степенью разбавления.

Рубидий установлен в двух пробах (0,40 и 1,54 мг/л). Отношение его содержания к сумме солей, как и у цезия, постоянно (0,55). Судя по этим двум пробам, его концентрация в более высокоминерализованных водах должна быть выше, чем в низкоминерализованных. Часто рубидия в углекислых водах нет, что пока не объяснимо. В травертинах, развивающихся вблизи углекислых источников (коллекция В. И. Маруса), рубидий и цезий также не обнаружены. Литий содержится в количестве от 0,0013 до 0,0056% (при среднем 0,0026%).

В высокоминерализованных «нефтяных» водах Карпат распределение редких щелочных элементов несколько иное, чем в углекис-

лых водах. Они характеризуются относительно низкой концентрацией лития (0,04—1,95 мг/л); рубидий в них не установлен (табл. 109).

В стоящих близко к «нефтяным» водам маточных рассолах (с минерализацией 400 г/л), связанных с соленосными отложениями Предкарпатья, по данным Е. П. Сливко и О. И. Петриченко (1967), концентрация лития достигает 17,4, рубидия 6 и цезия 3 мг/л (табл. 110, 111).

\* \* \*

Изложенный материал показывает, что на территории Украины развиты два типа подземных минерализованных вод, в которых отмечается повышенное содержание редких щелочных металлов. Первый тип представлен метаморфизованными седиментационными водами крупных артезианских бассейнов (Днепро-Донецкая и Причерноморская впадины, а также Предкарпатский прогиб), второй тип — углекислыми водами Карпат и Керчи. Воды первого типа, содержащие до 10 мг/л лития, относительно хорошо изучены на территории Днепро-Донецкой впадины. Повышенное содержание лития в них в значительной степени обусловлено его кристаллохимическими свойствами. В водных растворах литий может

Таблица 110

Содержание лития в водах соляных источников Закарпатья (по данным Е. П. Сливко и О. И. Петриченко, 1967), мг/л

Место отбора пробы	Плотность раствора, г/см <sup>3</sup>	Li
с. Ольхучик	1,068	0,22
с. Новоселица	1,108	0,27
с. Нересница	1,191	0,48
с. Ганичи	1,135	0,31
с. Добрянское	1,001	0,05
с. Округлое	1,017	0,08
с. Теревля	1,072	0,66
То же	1,126	0,27
г. Солотвино	1,006	0,04

Таблица 111

Содержание редких щелочных металлов в маточных рассолах Стебниковского месторождения (по данным Е. П. Сливко, О. И. Петриченко, 1967), мг/л

Место отбора пробы	$\Sigma$ солей, г/л	Li	$\frac{Li \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Rb	$\frac{Rb \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$	Cs	$\frac{Cs \cdot 10^4}{\Sigma \text{ солей}}$
Квершлаг 2а, горизонт 3	400,7	17,0	0,42	6,0	0,15	3,0	0,07
Штрек 620, горизонт 3	404,1	41,0	1,02	6,0	0,15	3,0	0,07
То же	398,1	57,0	1,43	5,0	0,13	3,0	0,08
Квершлаг 2а, горизонт 3	410,4	21,0	0,51	6,0	0,13	3,0	0,07

находиться в виде иона, радиус которого равен 0,68 Å (Бойкий, 1959). Однако в такой форме он наблюдается очень редко, так как в силу высокого положительного заряда (энергия гидратации в условных единицах, по К. П. Мищенко (1952), равна 121) постоянно окружен в растворах оболочкой поляризованных молекул воды. В результате образуется своеобразная мицелла, радиус которой достигает 10Å (Бойко, 1963). Относительно боль-

шой размер мицеллы и слабый электростатический заряд препятствуют его поглощению коллоидными веществами, а следовательно, вхождению иона лития в решетку вновь образующихся минералов. В результате литий накапливается в растворах, что и приводит в процессе прогрессирующего осолонения последних к появлению его повышенных концентраций. Большой интерес представляют поиски на территории Днепровско-Донецкой впадины остаточных рассолов девонского и пермского солеродных бассейнов. Именно остаточных рассолов, а не просто вод с повышенной минерализацией, часто образующихся за счет выщелачивания компонентов из соленосных отложений. Остаточные рассолы должны содержать повышенные концентрации лития, в водах же, выщелачивающих соли, обычно его нет. Для поисков таких вод необходима постановка специальных гидрогеохимических работ.

Перспективы нахождения повышенных концентраций рубидия и цезия в минерализованных седиментационных водах Украины слабые. В отличие от лития, рубидий и цезий характеризуются большими радиусами ионов, энергия их гидратации — 74 и 63. Они легко подвергаются поляризации и, как следствие этого, активно поглощаются из растворов органическими и неорганическими сорбентами. Они входят легко и в структуру вновь образующихся минералов (некоторых галогенов, слоистых алюмосиликатов и др.), замещая ион калия и магния. Поэтому рубидий и цезий, как правило, не дают повышенных концентраций в водах рассматриваемого типа. Для их образования необходимы специфические условия существования солеродного бассейна — отсутствие в водах коллоидов, прохождение определенных этапов галогенеза и т. д.

Из сказанного следует, что минерализованные седиментационные воды и, особенно, остаточные рассолы могут представлять определенный интерес лишь в отношении лития.

Со вторым типом вод — углекислыми водами районов недавнего тектоно-магматизма (Карпаты, Керченский п-ов) — связана повышенная концентрация лития и цезия. В настоящее время трудно объяснить, чем вызвано постоянное наличие этих элементов в данном типе вод, поскольку и само их происхождение вызывает дискуссии. Одни считают, что образование содовых вод обусловлено воздействием горячих водных растворов на осадочные карбонатные породы; другие связывают их происхождение с процессами тектоно-магматической деятельности. Не обсуждая этого вопроса, отметим, что фактические данные свидетельствуют о следующем: данный тип вод обычно приурочен к разрывным структурам глубокого заложения и к районам недавнего магматизма. Кроме того, в водах этого типа в повышенных количествах, помимо лития и цезия, часто содержатся ртуть, бериллий, а иногда и рубидий. Кроме Карпат и Крыма, углекислые воды известны в пределах Украинского щита, где они также приурочены к разрывным нарушениям.

## Глава 6

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ВЕДУЩИЕ К НАКОПЛЕНИЮ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОСАДОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ

Изучение распределения лития, рубидия и цезия в осадочных образованиях Украины позволяет выделить два типа геохимических процессов, ведущих к их накоплению. Процессы первого типа связаны с различными этапами осадкообразования, второго — с проявлениями эндогенной деятельности.

С циклом осадкообразования связана повышенная концентрация редких щелочных элементов в минерализованных водах и солях. Эти элементы накапливаются в результате испарения в замкнутых водоемах — лагунах, озерах и т. д. Однако в силу различия кристаллохимических свойств атомов пути лития в этом процессе, с одной стороны, и рубидия и цезия, с другой, несколько расходятся. Литий, вследствие гидратации ионов, накапливается в растворах, а рубидий и цезий увлекаются сорбентами и рассеиваются в глинистых осадках.

Для появления в водах усыхающих водоемов высокой концентрации рубидия и цезия необходимо соблюдение двух условий: отсутствия в них коллоидов и взвесей, а также органического и глинистого вещества; отсутствие непосредственного контакта этих вод с песчано-глинистыми осадками.

Соблюдение первого условия определяется физико-географическим положением бассейнов. Второе условие связано с процессом выпадения солей натрия и калия и образованием пластов соли.

При соблюдении этих двух условий содержание в рапе лития, рубидия и цезия увеличивается. Но если накопление лития продолжается на всех этапах галогенеза, то накопление рубидия и цезия прекращается при осаждении карналлита. Рубидий и цезий изоморфно входят в структуру осаждающегося карналлита и концентрация их в рапе понижается.

Содержание лития в межкристалльной рапе может достигать 350 мг/л и служить объектом промышленной разработки (оз. Сёрлс, США).

Рубидий же и цезий переходят из рапы в карналлит, который и является одним из важных видов сырья для получения этих элементов (месторождения Страсфуртское, Соликамское и др.).

На территории Украины известны слабые проявления редких щелочных металлов, связанные с процессами осадкообразования. Среди соленосных отложений карналлит распространен незначительно. Минерализованные воды широко представлены водами, выщелачивающими соленосные отложения, и незначительно — остаточными водами солеродных бассейнов. Однако приведенные данные позволяют предполагать возможность их выявления среди осадочных образований на территории республики.

Проявления минерализации редких щелочных металлов, связанной с эндогенными процессами, представлены на Украине углекислыми термальными водами и метасоматически измененными осадочными породами.

Углекислые, часто термальные воды, содержащие повышенное количество лития (до 35 мг/л) и цезия (до 4 мг/л) формируются в тектонически активных районах или в районах с недавней магматической деятельностью. Для них характерна приуроченность к зонам глубинных разломов и, особенно, к местам их пересечения. Условия образования этих вод до сих пор являются предметом дискуссий (Крайнов, 1973; Арсанова, 1974). Кроме лития и цезия, воды содержат повышенное количество германия, ртути, бериллия, стронция и др.

Метасоматически измененные породы, содержащие повышенные количества лития и цезия, формируются при воздействии на осадочные породы кислых газо-гидротерм. Образуются так называемые аргиллизиты, состоящие в основном из глинистых минералов. В направлении от центра к периферии в аргиллизированных породах выделяются каолининовая, хлоритовая и гидрослюдистая зоны. С зоной хлорита связана повышенная концентрация лития (до 985 г/т), а с зоной гидрослюд — рубидия (до 244 г/т) и цезия (до 48 г/т). Источником лития, рубидия и цезия во внешних зонах аргиллизитов являются внутренние зоны, откуда элементы выносятся под действием кислых газо-гидротерм. Добавочным источником редких щелочей, по-видимому, служат глубинные растворы. При проникновении их в осадочные породы формируются также жильные глинистые минералы, содержащие литий, — донбассит и кукцит. Метасоматические процессы, ведущие к появлению минерализации редких щелочных металлов, в настоящее время известны в Донбассе, но проявление их возможно также в Карпатах и Крыму.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе устанавливается характер распределения редких щелочных металлов в кристаллических и осадочных образованиях Украины, а также направленность геохимических процессов, ведущих к их накоплению. Распределение лития, рубидия и цезия в породах Украинского щита определяется их генезисом, условиями образования и вещественным составом.

Наиболее ярко это прослеживается в гранитах. Геосинклинальные их типы обеднены редкими щелочными элементами, в то время как платформенные относительно обогащены ими. Большое влияние при этом оказывает глубинность образования, поскольку этим фактором определяется тип кристаллической структуры минералов, способных связывать редкие щелочные металлы. Граниты, образованные в условиях гранулитовой фации метаморфизма, обычно содержат в два раза меньше лития и рубидия, чем их аналоги, образованные в условиях амфиболитовой фации. Наиболее высокая концентрация редких щелочных металлов характерна для гранитоидов средних и малых глубин. Концентрация Li, Rb и Cs в гранитах обусловлена особенностями минерального и химического составов пород, которые определяют как общий уровень их содержания, так и преимущественное накопление отдельных их представителей. К таким особенностям относятся суммарное содержание Na и K, их соотношение, содержание Mg, Ca, Fe, Al, количество летучих компонентов и состав последних.

Граниты натриевого ряда (чарнокиты, собиты), отличающиеся повышенной основностью при общем низком уровне содержания редких щелочных металлов, характеризуются преимущественным накоплением лития. Граниты калиевого ряда в целом относительно обогащены рубидием, распределение редких щелочных элементов определяется их железистостью, кальциевостью и глиноземистостью.

Субкальциевые граниты (верблужско-боковянские, долиньские, росинские) обеднены литием и несколько обогащены рубидием; глиноземистые разновидности (кировоградско-житомирские и др.) обогащены обоими элементами.

В субщелочных платформенных гранитах, относящихся к калиевому ряду и обогащенных редкими щелочными металлами, на-

блюдается тенденция роста концентрации последних от ранних фаз к более поздним, что обусловило возможность отделения метасоматических и пегматитовых растворов и образования собственных акцессорных минералов редких щелочных металлов.

Накопление лития, рубидия и цезия в образованиях Украинского щита связано с завершающим этапом магматического процесса и с постмагматическим изменением пород. Продуктами этих процессов являются пегматиты и грейзены.

Среди пегматитов Украинского щита редкие щелочные металлы накапливаются только в тех, которые по условиям образования могут быть отнесены к пегматитам малых и средних глубин. Циннвальдит-топазовые пегматиты связаны с платформенными гранитами и образуют камерные и жильные тела; характеризуются накоплением лития и рубидия и образованием собственных минералов — циннвальдита, лепидолита и рубидиевого амазонита. Однако вследствие малого размера тел и невысокого содержания перечисленных минералов эти пегматиты в отношении редких щелочных металлов представляют лишь геохимический и минералогический интерес.

Наиболее высокой концентрацией редких щелочных элементов характеризуются натриевые пегматиты альбит-сподуменового состава, связанные с глубинными разломами в древних подвижных зонах. Они представляют собой специфические образования, перекристаллизация и редкометальная минерализация которых обусловлены метасоматическими преобразованиями под влиянием растворов, обогащенных летучими и редкими щелочными металлами. Эти пегматиты на щите представляют наибольший интерес.

Среди метасоматитов максимальной концентрацией лития, рубидия и цезия характеризуются образования грейзеновой формации. В кварц-мусковитовых их разностях, сформировавшихся по кислым породам, накапливаются литий и рубидий, а в биотитовых и флогопитовых, образовавшихся по базитам и ультрабазитам, — цезий.

Таким образом, конечным продуктом грейзенизации, концентрирующим редкие щелочные металлы, во всех случаях являются слюдистые образования мусковитового, биотитового, сидерофиллитового и флогопитового составов.

Относительное накопление редких щелочных элементов происходит также в метасоматитах апогранитовой формации, связанных с субщелочными гранитами малых глубин в зонах разломов. При этом литий и цезий концентрируются в слюдистых образованиях, а рубидий — в мономинеральных полевошпатовых метасоматитах.

В образованиях остальных метасоматических формаций накопление редких щелочных металлов либо вовсе не происходит, либо происходит только в слюдистых разностях. К таким относятся биотитовые сиениты щелочно-сиенитовой формации; ослодевленные и хлоритизированные альбититы и фениты, зоны с зелеными слюдами и хлоритом среди образований гумбеитовой формации.

Наиболее характерная черта обогащенных редкими щелочными элементами пегматитов и метасоматитов — приуроченность их к зонам глубинных разломов, что является одним из главных их поисковых критериев. К числу последних относится также повышенное содержание лития, рубидия и цезия во вмещающих породах, слодах и полевых шпатах, а также резкое уменьшение значения калий-рубидиевого отношения до 100—60.

Накопление редких щелочных металлов в осадочных породах Украины обусловлено процессами гидротермальной аргиллизации. К наиболее интересным образованиям этого типа относятся метасоматически измененные осадочные породы Донбасса, развитые на территории Никитовского ртутно-сурьмяного месторождения и вблизи тел некоторых магматических пород. Они характеризуются зональным строением и повышенным содержанием лития и цезия. Литий в них концентрируется в метасоматическом хлорите, развитом в виде цемента песчаников, а также в гидрослюдах. Цезий приурочен к гидрослюдисто-слюдистым минералам измененных алевролитов и аргиллитов. Характер распределения новообразованных минералов позволяет считать, что при явлениях гидротермальной аргиллизации редкие щелочные элементы выносятся из внутренних частей метасоматических зон и отлагаются во внешних.

Соленосные породы и соли в пределах республики характеризуются уровнем содержания редких щелочных элементов, обычным для этого типа отложений.

Некоторые перспективы открываются на Украине в связи с изучением минерализованных седиментационных и углекислых вод. В большинстве седиментационных вод республики наблюдаются низкие концентрации редких щелочных металлов. Накопление их происходит лишь при выпадении из растворов солей натрия и калия. Поэтому среди вод этого типа заслуживают внимания остаточные воды древних солеродных бассейнов, которые могут быть значительно обогащены литием. Перспективы на поиски этого типа вод открываются в Предкарпаты, Днепровско-Донецкой и Причерноморской впадинах.

Особую группу среди минерализованных вод составляют углекислые воды складчатых областей Украины, характеризующиеся повышенным содержанием лития и цезия. Развитые в Крыму и Карпатах, они заслуживают самого пристального внимания.

Кроме того, редкие щелочные металлы являются чрезвычайно чувствительными индикаторами геологических и геохимических процессов. Изучение их распределения в породах Украинского щита позволяет получить дополнительные доказательства того, что многие граниты, долгое время считавшиеся магматическими, являются метаморфогенными образованиями. Изучение распределения редких щелочных металлов в значительной мере способствует выявлению формационной принадлежности пород, решению петрологических, тектонических и других вопросов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Абрамович Ю. М.* Матеріали по геохімії рідких елементів гранітних пегматитів Волині.— Геол. журн. АН УРСР, 1936, т. 3.
- Абрамович Ю. М.* О содержании рубидия, цезия, галия в полевых шпатах.— Уч. зап. Свердловск. гос. ун-та, 1937, вып. 1.
- Агишев А. П. и др.* Перспективы использования термальных вод Украины.— В кн.: Вопросы развития газовой промышленности Украинской ССР. М., «Недра», 1966.
- Айнберг Л. Ф.* Роговые обманки из Мариупольского щелочного массива.— Изв. Гл. геол.-разв. упр., 1930, т. XIX, № 5.
- Айнберг Л. Ф.* Приазовский щелочный массив.— Тр. ВГРО, 1933, вып. 196.
- Академику Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности. М., Изд-во АН СССР, 1936.
- Альбов С. В.* К вопросу о боре в подземных водах Крыма.— Геохимия, 1957, № 1.
- Арсанова Г. И.* Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. Новосибирск, «Наука», 1974.
- Бабинец А. Е.* Подземные воды юго-запада Русской платформы. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
- Бабинова А. Е., Радько Н. И.* Микроэлементы в минеральных водах южного склона Советских Карпат.— Геол. журн., 1956, вып. 2, № 16.
- Баженова Л. Н.* О микроклине из пегматитов Западного Приазовья.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1955, № 9.
- Байраков В. В.* Літійвміщуючі біотити з контактної зони пегматиту та вміщуючих порід.— ДАН УРСР, 1968, № 3.
- Байраков В. В.* Перша знахідка власне холмквіститової породи в СРСР.— ДАН УРСР, 19686, № 4.
- Байраков В. В.* Мінералогічна характеристика слюд, збагачених на рідкісні луги.— ДАН УРСР, 1973, № 7.
- Бартошевский В. И.* Щелочные породы Волини и их связь с рапакиви. Изд-во Киевск. гос. ун-та, 1955.
- Безбородько М. І.* Терен мігматизації на лівобережжі України та ортитовий граніт с. Салтичії на Миріупольщині.— Тр. УНДГІН, 1928, т. II.
- Безбородько Н. И.* Граниты Волини и их пегматиты.— Вісн. укр. від. Геол. ком., 1929, вип. 13.
- Белезцев Я. Н. и др.* Металлогеническая карта Украины и Молдавии.— Геол. журн., 1971, № 6.
- Бернадская Л. Г. и др.* Магматические формации Украинского щита.— В кн.: Петрология и формационное деление докембрия Русской платформы. Киев, «Наукова думка», 1966.
- Бернадская Л. Г. и др.* Магматизм Украинского щита.— В кн.: Материалы IV Всесоюз. петрографич. совещания. Баку, Изд-во АН АзССР, 1969.
- Беспалько Н. А.* Амазонит в пержанском граните.— В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 1, Киев, «Наукова думка», 1967.
- Беспалько Н. А.* Петрологія і акцесорні мінерали гранітів та метасоматитів Північної Волині. Київ, «Наукова думка», 1970.

- Беспалько Н. А. и др.* Геохимическая специализация и формационное деление гранитоидных образований УЩ.— В кн.: Междунар. геохим. конгресс (Тез. докл.), т. II. М., 1971.
- Беус А. А.* К геохимии лития в процессах послемагматического метасоматоза.— Тр. ИМГРЭ АН СССР, вып. 7, 1961.
- Беус А. А., Соболев Б. П.* О галоидном переносе элементов в эндогенных процессах.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Беус А. А. и др.* Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Бойко Т. Ф.* Озеро Серлс и его литиеносные и вольфрамоносные рассолы.— Тр. ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 17.
- Бойко Т. Ф.* Редкие щелочи в зоне гипергенеза.— В кн.: Редкие элементы в осадочных и метаморфических породах. М., «Наука», 1964.
- Бойко Т. Ф.* Металлоносность поверхностных вод и рассолов. М., «Наука», 1969.
- Болдырева А. К.* К описанию песчаников карбона и девона Донецкого бассейна.— Материалы ЦНИГРИ, сб. № 2 (петрография и минералогия), 1933.
- Бурксер Е. С.* Солоні озера та лимани України. Київ, 1928.
- Бурксер Е. С.* Редкие элементы в соликамских карналлитах. — В кн.: Соликамские карналлиты. М., Изд. ОНТИ, 1935.
- Бубнов С. Н.* Основные проблемы геологии. М., Изд. ОНТИ, 1934.
- Бурьянова Е. З.* Минералогия гранитных пегматитов Коростенского плутона на Волыни и исследование железистых биотитов.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1940, ч. 69, № 4.
- Бутурлинов Н. В.* Базит-гипербазитовый магматизм и минералогия юго-восточной Европейской платформы. М., «Недра», 1973.
- Бутурлинов Н. В., Панов Б. С.* Об изверженных породах и рудной минерализации Донецкого бассейна.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1959, ч. 88, вып. 4.
- Вальтер А. А., Ерьоменко І. К.* Про неспорядкований калішпат Покрово-Кіреевського лужного масиву.— ДАН УРСР, 1965, № 1.
- Виноградов А. П.* Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
- Власов К. А.* Принципы классификации гранитных пегматитов и их текстурно-парагенетические типы.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1961, № 1.
- Волков В. П., Савинова Е. Н.* О распределении рудиты и калий-рубидиевого отношения в породах Ловозерского щелочного массива.— Геохимия, 1959, № 6.
- Гаврусевич Б. А.* К минералогии топазовых пегматитов Волыни.— ДАН СССР, сер. геол., 1937, № 7.
- Гаврусевич Б. О., Зінченко О. В., Колоцька Л. С.* Особливості розподілу рідкісних лужних елементів у гранітах Коростенського плутону.— Вісн. Київськ. ун-ту, сер. геол. та геогр., 1967, № 8.
- Галецкий Л. С.* Новая бериллиеносная формация.— Разведка и охрана недр, 1968, № 2.
- Галецкий Л. С.* Метасоматические процессы редкометального рудообразования в докембрии.— В кн.: Междунар. геохим. конгресс (тез. докл.), т. II. М., 1971.
- Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР, т. I. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 1—3. М., «Наука», 1964.
- Гамарник Е. А.* Донбассит — диоктаэдрический хлорит из цемента софиевских песчаников Никитовского рудного поля (Донбасс).— В кн.: Стратиграфия, условия формирования, состав и свойства осадочных пород УССР. Киев, «Наукова думка», 1973.
- Гинзбург А. И.* О литиевом хлорите — кукеите.— ДАН СССР, 1953, т. 90, № 5.
- Гинзбург А. И.* Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах.— Тр. Мин. музея АН СССР, 1957, вып. 8.
- Гинзбург А. И.* Некоторые проблемы образования эндогенных редкометальных месторождений.— Геология рудных месторождений, 1967, т. IX, вып. 5.
- Гинзбург А. И., Берхин С. И.* О составе и химической конструкции литиевых слюд.— Тр. Мин. музея АН СССР, 1953, вып. 5.

- Гладкий В. Н.* Порфириновые граниты Каменных Могил и Екатериновки на Приазовье.— В кн.: Геология СССР, т. V. М., Госгеолтехиздат, 1958.
- Гольдшмидт В. М. и др.* Геохимия щелочных металлов.— В кн.: Сборник статей по геохимии редких элементов. М.—Л., ГОНТИ КТП, 1938.
- Горошников Б. И., Юрьев Л. Д.* Гранитоидные породы Западного Приазовья.— В кн.: Гранитоидные породы Приазовья и перспективы их использования в керамическом и стекольном производствах. Киев, «Наукова думка», 1964.
- Гречишниковка З. М.* Щелочные метасоматиты Садковской зоны разлома (Северо-запад Украинского щита).— Геол. журн., т. 30, № 4, 1970.
- Гуцушвили В. И.* О метасоматических формациях Аджарии.— Тр. Ин-та геологии АН ГССР, новая серия, 1973, вып. 38.
- Дриц В. А., Лазаренко Е. К.* Структурно-минералогическая характеристика донбасситов.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1967, вып. 1, № 21.
- Дриц В. А., Александрова В. А.* Структура минерала из группы донбасситов — диоктаэдрического хлорита с Новой Земли.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1968, вып. 2, № 22.
- Дубинский А. Я.* Большедонбасская-Предкавказская складчатая область и эпипалеозойская платформа юга европейской части СССР.— В кн.: Геологическое строение СССР, т. 3. М., Госгеолтехиздат, 1958.
- Елисеев Н. А., Кушев В. Г., Виноградов Д. Л.* Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья. М., «Недра», 1965.
- Елисеев Н. А., Никольский А. П.* Метасоматиты докембрийских железистых кварцитов Украины.— Вест. ЛГУ, сер. геол. и геогр., 1960, № 4.
- Елисеев Н. А. и др.* Метасоматиты Криворожского рудного пояса. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1961.
- Еременко Г. К., Вальтер А. А.* Об акцессорном тайниолите из щелочных метасоматитов Приазовья.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, ч. 92, вып. 5, 1963.
- Жемчужников Ю. А. и др.* Строение и условия накопления основных угленосных свит и угольных пластов среднего карбона Донецкого бассейна. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Зарицкий А. И., Бутурлинов Н. В., Латыш И. К.* К вопросу о фтороносности Донбасса и Восточного Приазовья.— В кн.: Геохимия и рудообразование, № 3, Киев, «Наукова думка», 1974.
- Зарицкий А. И., Стремоуский А. М., Юрченко В. Ф.* О докарбонном возрасте щелочных санидин-анортозитовых габброидов Восточного Приазовья (Покрово-Киреевская структура).— Изв. АН СССР, сер. геол., 1966, вып. 9.
- Застежко Ю. С.* Гидрогеологические условия Шебелинского газоносного района.— В кн.: Вопросы развития газовой промышленности Украинской ССР. М., «Недра», 1966.
- Зацеха Б. В., Бойчук М. Д., Бочков А. А.* До умов утворення акцессорного холмквітиту Приазов'я.— Геол. журн. АН УРСР, 1969, т. 29, № 2.
- Зацеха Б. В., Лавриненко Л. Ф.* Генетические особенности минералообразования Сорокинской тектонической зоны (Приазовье).— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1970, вып. 1, № 24.
- Заяц А. П.* Распределение акцессорного лития и рубидия в гранитоидах Боквянского и Верблюжского массивов УКЩ.— В кн.: Материалы III конф. молодых геологов ИГН АН УССР. Киев, 1963.
- Заяц А. П.* Особенности распределения редких щелочных элементов в уманских гранитах.— В кн.: Материалы IV конф. молод. геол. Украины. Киев, «Наукова думка», 1966.
- Заяц А. П.* Распределение лития и рубидия в чудново-бердичевских гранитах.— В кн.: Геохимия и рудообразование, № 2. Киев, «Наукова думка», 1972.
- Заяць А. П., Щербак І. Б.* Про розподіл літію і рубідію в гранітах Уманського масиву.— Геол. журн., т. XXVII, вип. 5, 1967.
- Звягин Б. Б., Нефедов Е. И.* О кукенте.— ДАН СССР, 1954, т. 95, № 6.
- Зинченко О. В.* Поведение щелочных породообразующих и акцессорных элементов в щелочных породах Суцано-Пержанской зоны.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1965, вып. 2, № 19.

- Зинченко О. В.* Щелочные элементы и таллий в некоторых породах северо-западной оконечности Украинского кристаллического массива.— В кн.: Морфология и генезис минералов. Киев, «Наукова думка», 1965б.
- Зинченко О. В.* Редкие щелочи в породах северо-западной части Украинского кристаллического щита.— В кн.: Полезные ископаемые Украины. Киев, «Наукова думка», 1966а.
- Зинченко О. В.* Особливості розподілу лужних елементів у гранітоїдах осницького комплексу Волині.— Вісн. Київськ. ун-ту, сер. геол. та геогр., 1966б, № 7.
- Зинченко О. В.* Акцессорные литий, рубидий и цезий в породообразующих минералах пород Суцаю-Пержанской тектонической зоны.— В кн.: Материалы по геологии, геофизике и геохимии Украины, Казахстана, Забайкалья, № 3. Изд-во Киевск. ун-та, 1967.
- Зинченко О. В.* Литий-рубидиевое отношение в слюдах как индикатор режима кислотности — щелочности постагматических процессов.— В кн.: Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. Киев, «Наукова думка», 1970а.
- Зинченко О. В.* К геохимии рубидия в процессах гибридызма гранитной магмы.— Сб. науч. работ науч.-исслед. сектора Киевск. ун-та, 1970б, № 5.
- Иванов В. В. и др.* Средние содержания элементов-примесей в минералах. М., «Недра», 1973.
- Ивантишин М. М.* Акцесорні рідкісні мінерали та розсіяні елементи в гранітах і пегматитах Українського кристалічного щита. Київ, Вид-во АН УРСР, 1960.
- Ивантишин М. М.* Геохімічна характеристика породоутворюючих елементів докембрійських інтрузивних порід УКЩ. Київ, Вид-во АН УРСР, 1961.
- Ивантишин М. М., Заець А. П., Куц В. П.* Акцесорні рідкісні мінерали та розсіяні елементи в метаморфічних породах УКЩ. Київ, «Наукова думка», 1965.
- Ивантишин М. М., Кульська О. А.* Методика кількісного спектрального визначення і геохімічні риси літію, рубідію, цезію (Український кристалічний щит).— Геол. журн., 1959, т. XIX, вип. 1.
- Ивантишин М. Н. и др.* Пегматиты Волини. Киев, Изд-во АН УССР, 1957.
- Казыцын Ю. В.* О необходимости выделения оксепалитов — новой формации оклорудных метасоматитов.— В кн.: Проблемы метасоматизма. М., «Недра», 1970.
- Калита Е. Д.* Особенности распределения редких щелочных металлов в камерных пегматитах как возможный критерий для поисков флюорита и пьезокварца.— Сов. геология, 1963, № 3.
- Калита Е. Д., Чернышкова Л. П.* Распределение редких щелочных металлов в топазо-морионовых пегматитах как критерий их продуктивности.— В кн.: Минералогия и генезис пегматитов (МГК, док. сов. геол., проблема 6). М., «Недра», 1965.
- Каляев Г. И., Комаров А. М.* Разрывные структуры Кировоградского блока (Центральная часть Украинского щита).— Геол. журн., 1971, т. 31, вып. 3.
- Карасик М. А.* О некоторых особенностях геохимии грязевого вулканизма Керченско-Таманской провинции и возможной генетической связи с ними нефтяных месторождений и рудопроявлений ртути в Крыму.— Тез. докл. III науч.-техн. конф. по изучению Керченских и др. осад. жел. руд УССР. Киев, «Наукова думка», 1966.
- Карпова Г. В.* Об эпигенетических хлоритах в терригенных породах Донецкого карбона.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1965, вып. 3, № 19.
- Карпова Г. В.* Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М., «Недра», 1972.
- Каневский А. Л., Фомин А. Б.* Хромитоносные гипербазиты Среднего Побужья.— Сов. геология, 1973, № 12.
- Коган Б. И., Названова В. А., Солодов Н. А.* Рубидий и цезий. М., «Наука», 1971.
- Козловская А. Н. и др.* Геологическая карта кристаллического основания северо-западной и центральной части Украинского щита. 1966.

- Кононов Ю. В. Габрові масиви Українського щита. Київ, «Наукова думка», 1966.
- Кононов Ю. В. Метасоматиты центральной части Украинского щита. Киев, «Наукова думка», 1969.
- Корневский С. М. и др. Галогенные формации северо-западного Донбасса и Днепровско-Донецкой впадины. М., «Недра», 1968.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1965.
- Крайнов С. Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М., «Недра», 1973.
- Крайнов С. Р., Волков Г. А., Королькова М. Х. Особенности распространения и формы миграции микроэлементов (Zn, Cu, Hg, Li, Rb, Cs, As, Ge) в углекислых водах Эльбрусского вулканического района.— Геохимия, 1966, № 2.
- Крайнов С. Р. и др. Распространение лития в подземных водах.— Бюл. науч.-тех. информ. ИГ ИОН, 1960, № 4 (28).
- Кузьменко М. В. О роли слюд в процессе концентрации тантала.— ДАН СССР, 1961, т. 140, № 6.
- Кульська О. А. та ін. Акцесорні рідкі та розсіяні елементи в торфях України.— В кн.: Питання геохімії, мінералогії та петрографії. Київ, Вид-во АН УРСР, 1963.
- Куц В. П. Акцесорний рубідій та калій-рубідієві відношення в гранітах Приазов'я.— В кн.: Питання геохімії, мінералогії та петрографії. Київ, Вид-во АН УРСР, 1963.
- Куц В. П. Акцесорні літій та рубідій в мінералах пегматитів Центрального і Східного Приазов'я.— Геол. журн., 1964, т. XXIV, вип. 5.
- Куц В. П. К вопросу о причине окраски амазонитов.— В кн.: Хим. состав и внутреннее строение минералов. Киев, «Наукова думка», 1964б.
- Куц В. П., Беліченко В. Б. Редкие щелочные металлы в минералах из щелочных пород Приазовья.— В кн.: Теоретические и генетические вопросы минералогии и геохимии. Киев, Изд-во АН УССР, 1963.
- Куц В. П., Беліченко В. П., Дубицька Н. Д. Акцесорні рубідій і літій в породах Жовтневого лужного масиву.— В кн.: Питання геохімії, мінералогії та петрографії. Київ, Вид-во АН УРСР, 1963.
- Куц В. П., Котько А. Г. Особливості розподілу акцесорного цезію в гранітоїдах Приазов'я.— ДАН УРСР, 1972, № 11.
- Куц В. П., Мищенко В. С. Функции распределения содержащий лития, рубидия и их некоторых минералов-носителей в гранитах Каменных Могили и Екатериновки.— Геохимия, 1963, № 12.
- Куц В. П., Фомін О. Б., Цибкін І. П. Особливості поведінки літію та рубідію в деяких осадових породах України.— ДАН УРСР, 1965, № 2.
- Кушев В. Г. Сподуменовые пегматиты в Криворожье.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1960, № 14.
- Кушев В. Г. Сподуменовые пегматиты Украины.— ДАН СССР, 1961, т. 138, № 4.
- Кушев В. Г. Щелочные метасоматиты в докембрии Украинского щита.— В кн.: Проблемы метасоматизма. М., «Недра», 1970.
- Кушев В. Г., Терентьева М. В. Особенности минералообразования в редкометалльных пегматитах из верхнеархейских метаморфических пород и некоторые черты их генезиса.— В кн.: Геология и геохронология докембрия. М.—Л., «Наука», 1964.
- Лавриненко Л. Ф., Мищенко В. С. Геохимия колумбитоносных гранитов Стародубовского массива (Приазовье)— Геохимия, 1969, № 7.
- Лазаренко Е. К. О донбасситах — новой группе минералов из Донецкого бассейна.— ДАН СССР, 1940, т. 26, № 6.
- Лазаренко Е. К. Минералогическая характеристика донбасситов.— ДАН СССР, 1950, т. 72, № 4.
- Лазаренко Е. К. О донбасситах из Березовска на Урале.— ДАН СССР, 1952, т. 84, № 4.
- Лазаренко Е. К., Мельник Ю. М., Мельников В. С. Некоторые кристаллохимические и генетические особенности смешанных слоистых силикатов.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1967, вып. 4, № 21.

- Лазаренко Е. К. и др. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волини. Львов, «Вища школа», 1973.
- Латыш В. Т. и др. О некоторых петрографических и геохимических чертах гранитов, вмещающих камерные пегматиты (Волинь).— Вест. Киевск. ун-та, сер. геол., 1969, № 11.
- Латыш И. К., Зарицкий А. И., Корниенко Т. Г. Акцессорный сподумен в Западном Приазовье.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1968, вып. 3, № 22.
- Літвін О. Л. Про літєво-залізисті слюди з пегматитів Волині.— Наук. зап. Київськ. ун-ту, 1956, т. XV, вип. 2.
- Літвін О. Л. Зелені слюди з пегматитів Коростенського плутону.— Геол. журн., 1961, т. XXI, вип. 3.
- Літвін О. Л. Про вивітрювання цинвальдиту.— Геол. журн., 1962, т. XXII, вип. 3.
- Литовченко К. І. Розподіл акцессорного літію в мінералах пегматитів Західного Приазов'я.— В кн.: Матеріали з петрографії та мінералогії Українського кристалічного шита. Київ, Вид-во АН УРСР, 1963.
- Литовченко Е. И. Акцессорный тапиолит из пегматитов Украинского щита.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1966а, вып. 1.
- Литовченко Е. И. О находке акцессорных литневых минералов в пегматитах Украины.— Тез. IV конф. молод. геол. ИГН АН УССР. Киев, «Наукова думка», 1966б.
- Литовченко Е. И., Куц В. П. К геохимии рубидия в пегматитах Западного Приазовья.— Тез. докл. III конф. молод. геол. ИГН АН УССР. Киев, «Наукова думка», 1964.
- Личак И. Л. Коростенский магматический комплекс.— В кн.: Геология СССР, т. V. М., Госнаучтехиздат, 1958.
- Личак И. Л. и др. Гранитоидные формации Украинского щита.— В кн.: Петрография докембрия Русской платформы. Киев, «Наукова думка», 1970.
- Логвиненко Н. В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. М., «Наука», 1968.
- Логвиненко Н. В., Карпова Г. В. Стадии изменения каменноугольных отложений Большого Донбасса.— Междунар. угольный конгресс (докл. сов. геологов). М., Изд-во АН СССР, 1967.
- Логвиненко Н. В., Карпова Г. В. Стадии постдиагенетических изменений пород угленосных формаций.— МГК (докл. к XXIII сессии). М., «Наука», 1968.
- Луцицкий В. И. Сравнительная характеристика основных и ультраосновных пород Украины и их металлогения.— Тр. Московск. геол.-разв. ин-та, 1940, № 20.
- Луцицкий В. И., Лебедев Б. И. Петрография Украины. Изд-во АН СССР, 1934.
- Ляхович В. В. Акцессорные минералы в гранитоидах Советского Союза, М., «Наука», 1967.
- Ляхович В. В. Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов. М., «Недра», 1972.
- Ляшкевич З. М. Метасоматиты Восточного Приазовья. Киев, «Наукова думка», 1971.
- Ляшкевич З. М., Зациха Б. В. Метасоматическая зональность в гранитах Каменных Могил Приазовья.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1965, вып. 2, № 19.
- Марфуни А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Мельников В. С., Жулид В. А. Акцессорный кукцит в гидротермальных жилах Северного Донбасса.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1970, вып. 3, № 24.
- Металиди С. В. Критерии прогноза редкометального оруденения в северо-западной части Украинского щита.— В кн.: Основы научн. прогноза месторождений рудных и нерудных полезных ископаемых. Л., «Наука», 1971.
- Металлогения Украины и Молдавии. Киев, «Наукова думка», 1974.
- Морозевич И. А. О литологическом составе южно-русской кристаллической площади в пределах Мариупольского уезда.— Изв. Геол. ком., 1898, т. XVII.
- Морозевич И. А. О некоторых жильных породах Таганрогского округа.— Тр. Геол. комитета, новая серия, 1903, вып. 8.

- Никитин В. Д.* Современное состояние учения о процессах и условиях формирования пегматитов.— Зап. Ленинградск. горн. ин-та, 1959, т. 40.
- Никольский И. Л.* Геология рудных месторождений Центрального района Донецкого бассейна. Сталино, 1959.
- Омельяненко Б. И.* Некоторые особенности процессов низкотемпературных окислительных изменений и попытка их систематизации.— В кн.: Проблемы метасоматизма. М., «Недра», 1970.
- Павлишин В. И., Вовк П. Н.* Использование камерных пегматитов для оценки продуктивности пегматитовых тел.— Геол. журн., 1970, т. 30, № 6.
- Павлишин В. И., Вовк П. К.* Редкие щелочные элементы в минералах камерных пегматитов.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1971, № 25.
- Пампура В. Д., Труфанова Л. Г.* Литий и цезий в зонах аргиллизации Балейского золоторудного месторождения (Восточное Забайкалье).—Геохимия, 1968, № 8.
- Панов Б. С.* Флюорит в Донецком бассейне. Изд-во Харьковск. ун-та, 1965.
- Пилипенко П. П.* О совместном нахождении лития и бора в глауконите. — Уч. зап. Саратовск. у-та, 1934, т. 12, вып. 1.
- Плющев В. Б., Степина Б. Д.* Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М., «Химия», 1970.
- Половко Н. И.* Баланс вещества при образовании щелочных метасоматитов Криворожско-Кременчугской зоны. Киев, «Наукова думка», 1970.
- Полужков Н. С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М., «Химия», 1967.
- Попов В. С.* Донецкий бассейн. Тектоника.— В кн.: Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР, т. 1. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Порфирьев В. Б.* Метаморфизм ископаемых углей. Изд-во Львовск. ун-та, 1948.
- Пятенко И. К., Ситниш А. А., Лавриненко Л. Ф.* Геохимические особенности метасоматически измененных гранитов Приазовья. — Сов. геология, 1966, № 12.
- Раген Э.* Плутонические породы (Петрография и геологическое положение). М., «Мир», 1972.
- Раздорожный В. Ф.* О формах вхождения некоторых рассеянных элементов в вещество углей и пород Донбасса.— Геол. журн., 1971, т. XXXI, вып. 2.
- Раздорожный В. Ф.* Редкие и рассеянные элементы в покровных отложениях Украинского щита.— В кн.: Геохимия и рудообразование, вып. 3, Киев. «Наукова думка», 1974.
- Раздорожный В. Ф., Петрусь А. Ф.* Редкие щелочи в углях Донецкого и Днепровского бассейнов.— В кн.: Геохимия и рудообразование, вып. 3, Киев, «Наукова думка», 1974.
- Розанов К. И., Лавриненко Л. Ф., Джунь В. С.* Редкометалльные пегматиты Украинны.— Тр. ИМГРЭ, 1971, вып. 2.
- Розанов К. И., Минеев Д. А.* Геохимическая характеристика докембрийских гранитоидов Приазовья.— Геохимия, 1973, № 2.
- Ронов А. Б. и др.* Геохимия лития в осадочном цикле.— Геохимия, 1970, № 2.
- Ротай А. П.* Донецкий бассейн. Каменноугольная система.— В кн.: Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР, т. 1. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Рябчиков Д. И., Соловьева Б. А.* К геохимии рубидия и лития в слюдоносных пегматитах Северной Карелии.— Геохимия, 1961, № 4.
- Самойлов Я. В.* Минералогия жильных месторождений Нагольного Кряжа.— В кн.: Материалы для геологии России, т. XXIII. 1908.
- Сахама Т. Г.* Рассеянные элементы в породах южной Финской Лапландии.— В кн.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М. ИЛ., 1952.
- Семененко М. П.* Гранітні пегматити України.— Геол. журн., 1939, т. VI, вып. 4.
- Семененко Н. П.* Альбититы Украины.— В кн.: Физ.-хим. проблемы формирования пород и руд. Изд-во АН СССР, 1963.
- Семененко Н. П.* Радиогеохронология докембрия Украинского щита и принципы возрастной корреляции кристаллических образований.— В кн.: Геология, формационный анализ, петрология и металлогеническая специализация кристаллических образований Русской платформы (тезисы II петрографич. сов. по Европейск. части СССР). Воронеж, 1972.

- Семенов Е. И.* Литиевые и другие слюды и гидрослюды в щелочных пегматитах Кольского полуострова.— Тр. Мин. музея АН СССР, 1959, вып. 9.
- Сливко Е. Н., Петриченко О. И.* Аксессуарные литий, рубидий и цезий в соленосных отложениях Украины. Киев, «Наукова думка», 1967.
- Соболев В. С.* Петрология восточной части сложного Коростенского плутона.— Уч. зап. Львовск. ун-та, сер. геол., 1947, т. XI, вып. 5.
- Солодов Н. А.* Главные промышленные типы редкометальных пегматитов.— Тр. ИМГРЭ, 1961, вып. 5.
- Солодов Н. А.* Внутреннее строение и геохимия редкометальных гранитоидных пегматитов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Солодов Н. А.* О генезисе сподумена в гранитных пегматитах.— В кн.: Новые данные по геологии, геохимии и генезису пегматитов. М., «Наука», 1965.
- Ставров О. Д.* Основные черты геохимии лития, рубидия и цезия в процессе становления гранитных интрузивов и связанных с ними пегматитов.— В кн.: Геология месторождений редких элементов, вып. 21. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Ставров О. Д., Быкова Т. А.* Особенности распределения редких и летучих элементов в породах и пегматитах Коростенского плутона.— Геохимия, 1961, № 4.
- Стадник В. А., Стрёмовский А. М.* Гидротермально-метасоматические процессы в породах зоны сочленения УЩ и Донбасса.— В кн.: Геохимия и рудообразование, вып. 3. Киев, «Наукова думка», 1974.
- Стратиграфия УРСР, т. 1. Докембрий. Київ, «Наукова думка», 1972.
- Стрыгин А. И.* Вопросы систематики, генезиса и рудоносности альбититов.— Геол. журн., 1970, т. 30, вып. 2.
- Стрыгин А. И.* Источники рудных элементов в метасоматитах.— В кн.: Междунар. геохим. конгресс (тез. докл.), т. II. М., 1971.
- Танатар И. И.* Геохимическая характеристика полиметаллических месторождений Нагольного Кряжа в Донбассе.— Проблемы советской геологии, 1934, № 4.
- Таусон Л. В.* К вопросу об энергетике гетеровалентного изоморфизма в силикатах.— ДАН СССР, 1950, т. 72, № 2.
- Таусон Л. В.* Влияние структуры минералов на изоморфные замещения в силикатах изверженных горных пород.— Геохимия, 1958, № 8.
- Таусон Л. В.* Геохимия редких элементов в гранитоидах. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Тепицкий В. Е., Литвин А. Л.* Структура и генезис зеленых слюд из пегматитов Волыни.— В кн.: Химический состав и внутреннее строение минералов. Киев, «Наукова думка», 1964.
- Терещенко В. А.* Основные черты гидрогеологии северо-западной и средней частей Днепровско-Донецкой впадины в связи с выявлением закономерностей размещения месторождений газа и нефти.— В кн.: Вопросы развития газовой промышленности Украинской ССР. М., «Недра», 1966.
- Тихомирова Р. П.* Фениты Хибинского массива.— В кн.: Редкометальные метасоматиты щелочных массивов. М., «Наука», 1967.
- Толстой М. И., Остафийчук И. М., Моляко В. Г.* Геохимические особенности гранитоидов Коростенского интрузивного комплекса Украинского щита.— Геохимия, 1973, № 11.
- Усенко И. С.* О генезисе древних гранитоидов Украинского кристаллического щита.— ДАН СССР, 1955, т. 104, № 6.
- Усенко И. С.* Основные и ультраосновные породы бассейна Южного Буга. Киев, Изд-во АН УССР, 1958.
- Усенко И. С.* Основные и ультраосновные породы Западного Приазовья. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
- Усенко І. С., Заець А. П., Щербаков І. Б.* Літій і рубідій в біотитах гранітоїдів Українського щита.— ДАН УРСР, 1971, вып. 6.
- Усенко И. С., Щербаков И. Б.* Об эколитоподобных породах Побужья.— В кн.: Петрология и формационное деление докембрия Русской платформы. Киев, «Наукова думка», 1966.

- Усенко И. С., Щербаков И. Б. Об эколитоподобных основных породах Украинского щита.— В кн.: Петрография докембрия Русской платформы. Киев, «Наукова думка», 1970.
- Усенко И. С., Щербаков И. Б., Заяц А. П. Об унаследованном характере состава биотитов гранитоидов и его петрогенетическом значении.— Геол. журн., 1971, т. XXXI, вып. 4.
- Усенко И. С., Щербаков И. Б., Заяц А. П. Биотиты докембрия. Киев, «Наукова думка», 1972.
- Усенко И. С. и др. О метаморфизме Украинского щита.— Геол. журн., 1971, 31, № 2.
- Усенко И. С. и др. Петрология, геология и формационное расчленение гранитоидов раннего докембрия Украинского щита.— В кн.: Геология, формационный анализ, петрология и металлогеническая специализация кристаллических образований Русской платформы (тез. II Всесоюз. петрогр. совещ. по Европ. части СССР). Воронеж, 1972а.
- Усенко И. С. и др. Раннедокембрийские гранитоиды.— В кн.: Геология, формационный анализ, петрология и металлогеническая специализация кристаллических образований Русской платформы (тез. II Всесоюз. петрогр. совещ. по Европ. части СССР). Воронеж, 1972б.
- Усенко И. С. и др. Главные черты геологического строения и формационный анализ метаморфических и магматических образований докембрия Украинского щита.— В кн.: Геология, формационный анализ, петрология и металлогеническая специализация кристаллических образований Русской платф. (тез. II Всесоюз. петрогр. совещ. по Европ. части СССР). Воронеж, 1972в.
- Ферман А. Е. Пегматиты, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1940.
- Фомин А. Б. Геохимические критерии выделения в Среднем Побужье гипербазитовой формации.— ДАН УССР, 1971, № 12.
- Фомін О. Б., Донської О. М., Орлова Л. О. До геохімії ультраосновних і основних порід Жовтневого масиву (Приазов'я).— ДАН УРСР, сер. Б., 1974, № 1.
- Фомин А. Б., Козак С. А. Распределение хрома, кобальта и никеля в ультраосновных породах Среднего Побужья.— Геохимия, 1971, № 12.
- Фомин А. Б., Слынько П. И., Никулина Э. А. Ультрабазиты бассейна рек Рось и Тетерев.— Геол. журн., 1973, т. 33, вып. 3.
- Хатунцева А. Я., Орса В. І. Природа метасоматичних утворень пержанського граніту.— В кн.: Питання геохімії, мінералогії і петрографії. Київ, Вид-во АН УРСР, 1963.
- Ходькова И. А., Гемп С. Д. Распределение лития, рубидия и цезия в водах и твердых выбросах грязевых вулканов Керченско-Таманской области.— Геохимия, 1970, № 12.
- Хорстман Э. Л. Распределение лития, рубидия и цезия в изверженных и осадочных породах.— В кн.: Геохимия редких элементов. М., ИЛ, 1959.
- Хрущов Д. П. Літологія і калієносність соляних відкладів Дніпровсько-Донецької западини. Київ, «Наукова думка», 1971.
- Царовський І. Д. Маріуполіти і зв'язані з ними пегматити.— Геол. журн., 1939, т. VI, вип. 4.
- Царовський І. Д. Про диференціацію, зв'язану з пегматитовим процесом нефелінових сієнітів.— ДАН УРСР, 1956, № 3.
- Царовский И. Д. Приазовский сиенитовый комплекс пород.— В кн.: Геология СССР, т. V. М., Госгеолтехиздат, 1958а.
- Царовский И. Д. Приазовский сиенитовый комплекс пород и связанные с ними нефелиновые сиениты.— В кн.: Геология СССР, т. V. М., Госгеолтехиздат, 1958б.
- Царовский И. Д. О зональности в маріуполітизованих щелочных породах.— ДАН СССР, 1960, т. 130, № 6.
- Царовский И. Д. Палеозойские малиньиты зоны сочленения Приазовья с Донбассом.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1961, № 7.
- Цыганов Е. М. О литивых слюдах из пегматитов Волыни.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1954, вып. 4.
- Чернышкова Л. П. Геохимические особенности пегматитов Волыни, их морфология и внутреннее строение.— Тр. ВНИИП, 1957, т. 1, вып. 1.

- Чирвинский В. Н.* Ксенолиты, эруптивные брекчии и явления ассимиляции в докембрийских породах Киевской губернии и прилегающих частей Подолии.— *Вісн. Укр. від. Геол. ком.*, 1930, вып. 14.
- Широков А. З.* Большой Донбасс. М., Углетехиздат, 1957.
- Щербак Н. П., Бортницкий Е. Н., Орса В. И.* Возрастные соотношения гранитов Вольно-Подолии и Среднего Приднепровья Украинского щита.— *Изв. АН СССР, сер. геол.*, 1966, № 11.
- Щербаков И. Б.* О фациальных особенностях породообразующих минералов Среднего Побужья.— В кн.: Конституция и свойства минералов, вып. 1. Киев, «Наукова думка», 1966.
- Щербаков И. Б.* О стратиграфическом положении росинско-тикичской серии.— *Геол. журн.*, 1972, вып. 1.
- Юрк Ю. Ю.* Золоторудне родовище «Гострий бугор» в Донбасі. Київ, Вид-во АН УРСР, 1939.
- Юрк Ю. Ю.* Гранітні пегматити Приазов'я та їх рідкі елементи. Київ, Вид-во АН УРСР, 1941.
- Юрк Ю. Ю.* Граниты и пегматиты Украинского кристаллического щита. Киев, Изд-во АН УССР, 1956.
- Юрк Ю. Ю., Марченко Є. Я., Чашка О. І.* Про заміщення сподумену галуазитом.— *ДАН УРСР, сер. Б*, 1970, № 4.
- Якшин А. А.* Геологическое строение и некоторые вопросы минерализации Нагольного Кряжа.— *Тр. АН СССР*, 1953, вып. 65.
- Golding R. M., Speer Mory J.* Alkali ion analysis of thermal waters in New Zealand.— *N. Zealand J. Sci.*, 1961, v. 4. N 2.
- Heier K. S. and Adams I. A. S.* The geochemistry of the alkali metals.— *Phis. Chem. Earth*, v. 5, 1964.
- Heemann A. G.* Zur Geochemie des Strontiums in der Salinaren Zechsteinablagerrungen der Stapfurt Serie des Südharzbezirkes.— *Chemie der Erde*, 1961, 21, N 2.
- Horstman E. L.* The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks.— *Geochim et Cosmochim. Acta*, v. 12, 1957.
- Kraft M. u. a.* Daten zur Geochemie der Elemente — Zentralen Geologischen Institut, Berlin, 1969.
- Nicholls G. D., Loring D. H.* The geochemistry of some British carboniferous sediments.— *Geochim et Cosmochim. Acta*, 1962, 26.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>ПРЕ ИСЛОВИЕ</i> .....	3
Редкие щелочные металлы в породах и минералах Украинского щита . .	5
<i>Глава 1.</i> Содержание редких щелочных металлов в породах Украинского щита	5
Ультраосновные породы . . . . .	5
Основные породы . . . . .	6
Средние породы . . . . .	9
Щелочные породы . . . . .	12
Кислые породы . . . . .	17
Метаморфические породы . . . . .	49
Среднее содержание редких щелочных металлов в породах Украинского щита . . . . .	63
Пегматиты . . . . .	69
Метасоматиты . . . . .	92
<i>Глава 2.</i> Формы нахождения редких щелочных металлов в породах Украинского щита . . . . .	131
Собственные минералы редких щелочных металлов . . . . .	131
Минералы-носители редких щелочных металлов . . . . .	141
<i>Глава 3.</i> Геохимические процессы, ведущие к накоплению редких щелочных металлов в породах Украинского щита . . . . .	153
<i>РЕДКИЕ ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОСАДОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ УКРАИНЫ</i>	157
<i>Глава 1.</i> Редкие щелочные металлы в покровных отложениях Украинского щита . . . . .	157
<i>Глава 2.</i> Редкие щелочные металлы в породах Донбасса . . . . .	160
Содержание редких щелочных элементов в породах Донбасса	162
Формы нахождения редких щелочных металлов в породах Донбасса . . . . .	178
Геохимические процессы, ведущие к накоплению редких щелочных металлов в породах Донбасса . . . . .	185
<i>Глава 3.</i> Редкие щелочные металлы в каменных и бурых углях . . . . .	190
<i>Глава 4.</i> Редкие щелочные металлы в соленосных отложениях . . . . .	192
<i>Глава 5.</i> Редкие щелочные металлы в минерализованных водах Украины	197
Днепроовско-Донецкая впадина . . . . .	198
Крымский полуостров . . . . .	205
Карпаты . . . . .	210
<i>Глава 6.</i> Геохимические процессы, ведущие к накоплению редких щелочных металлов в осадочных образованиях . . . . .	217
<i>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</i>	219
<i>Литература</i>	222

1671

•EAYKOSA ANIKKA•