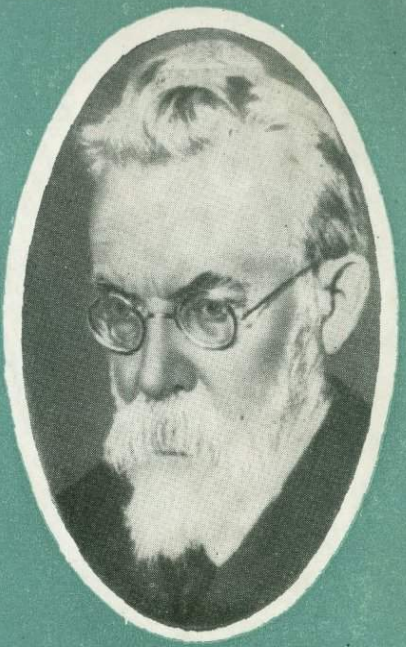


ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Тезисы докладов

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ,
ПОСВЯЩЕННАЯ
СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
ВЛАДИМИРА ИВАНОВИЧА ВЕРНАДСКОГО

14—19 марта 1963 г.



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

550.4 (063)

ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ,
ПОСВЯЩЕННАЯ
СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
ВЛАДИМИРА ИВАНОВИЧА ВЕРНАДСКОГО

14—19 марта 1963 г.

1241

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ НА КОНФЕРЕНЦИЮ

Институт Геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР
Библиотека

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва 1963

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
академик А. П. ВИНОГРАДОВ

ГАЗОВЫЙ РЕЖИМ ЗЕМЛИ

А. П. Виноградов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Рассматриваются экспериментальные данные по химическому и изотопному составу газов метеоритов, паров и газов вулканов и горных пород Земли с целью определения космической составляющей атмосферы Земли.

2. Исходя из первичного допущения о том, что веществом недифференцированной планеты было вещество метеоритов, появление на поверхности Земли паров и газов объясняется процессом выплавления и дегазации мантии. С этой целью приводятся экспериментальные данные по выплавлению и дегазации метеоритов и пород Земли и обнаружению пересыщения газами пород земной коры.

3. Рассматривается характер процесса дегазации силикатных систем, скорость потери разных газов при разных температурах в зависимости от размеров их молекул и атомов и состава расплавов. Газы, диффундирующие вместе с H_2O, и газы, дегазирующиеся независимо от нее. Дифференциация легколетучей фазы в пределах земной коры.

4. Выясняется роль теплоты гравитационного сжатия Земли и радиоактивного тепла в ходе выплавления и дегазации Земли. Делаются попытки представить этапы эволюции состава газовой оболочки планеты во времени.

ИСТОЧНИКИ ВНУТРИПЛАНЕТНОГО ТЕПЛА

Е. А. Любимова

Институт физики Земли АН СССР

В настоящее время, когда ставится вопрос об использовании глубинного тепла Земли, рассмотрение энергетического баланса планеты выходит за рамки чисто познавательной проблемы.

Источником тектонической деятельности, преображающей лик Земли, является в конечном счете теплота Земли. Исследования тепловой истории Земли опираются сейчас в основном на эффект естественной радиоактивности «долгоживущих» изотопов. В соответствии с современными моделями распределения радиоактивных источников тепла полная энергия, генерируемая в Земле в процессе радиоактивного распада, должна составлять величину порядка $1{,}5 \cdot 10^{38}$ *эрг*. Теплосодержание планеты, находящейся вблизи температуры плавления, лимитирует в какой-то степени содержание радиоактивных элементов в Земле. Выбор детальной модели распределения радиоактивных источников в Земле связан с вопросом о химическом составе планет, который сейчас пересматривается на основе уравнения состояния твердых тел под влиянием высокого давления.

Энергия радиогенного происхождения является ведущим источником внутрипланетного тепла.

Выделение тепла «короткоживущими» изотопами могло быть приурочено только к небольшим первоначальным зародышам планет земного типа. При формировании внешних областей планет радиоактивность короткоживущих изотопов уже практически затухла.

Значительная часть гравитационной энергии, освобождавшейся в процессе конденсации Земли, могла превратиться в энергию упругой деформации, и лишь малая доля непосредственно — в тепло.

Если ядро Земли железное, то выделение гравитационной энергии путем дифференциации должно служить дополнительным источником тепла, который в процессе эволюции Земли может вызвать повышение температуры на одну-две тысячи градусов.

Выделение тепла за счет приливного трения в десять раз меньше эффекта радиоактивности.

В процессе тепловой эволюции Земли под влиянием радиоактивного распада накапливались значительные термоупругие напряжения, которые способны были обусловить тектоническую и сейсмическую активность.

ЯВЛЕНИЯ ВУЛКАНИЗМА И ВЕРХНЯЯ МАНТИЯ

Г. С. Горшков

Лаборатория вулканологии АН СССР

1. Петрохимическое изучение вулканических пород по методу А. Н. Заварицкого в масштабах всего земного шара показало, что существуют два класса этих пород, отличающихся наклоном вариационных кривых к координатным осям. Один из этих классов

развит преимущественно на внутриокеанических островах, другой — на континентах. Соответственно эти классы названы океаническим и континентальным. Породы вулканов островных дуг принадлежат к континентальному классу. Лавы вулканов Срединно-Атлантического и Восточно-Тихоокеанского подводных хребтов сходны с лавами континентального класса, к этому же классу относятся все траппы.

2. Намечается пространственная связь между породами указанных классов и соответствующим типом земной коры. Вместе с тем петрохимические особенности отдельных типов континентального класса не зависят от конкретной геологической обстановки и даже от мощности земной коры. Во многих случаях вулканические цепи островных дуг развиваются прямо на океанической коре.

3. Указанные особенности позволяют считать, что: а) очаги питания вулканов лежат за пределами земной коры в верхней мантии; возможно, состав верхней мантии под океанами и континентами несколько различен и два класса вулканических пород отображают это различие; б) роль ассимиляции на пути магмы вверх, как правило, очень ограничена, и все различия пород обусловлены свойствами самой магмы, ведущим процессом является дифференциация магмы в вулканическом канале; в) в мантии под океаническими хребтами имеют место процессы, в какой-то мере сходные с таковыми под островными дугами, что вызывает близкий характер петрохимии вулканизма.

Таким образом, петрохимия вулканических пород отображает процессы, идущие в верхней мантии, и вулканизм может рассматриваться в известной мере как индикатор этих процессов и как индикатор состава верхней мантии.

ПРИНЦИП ЗОННОЙ ПЛАВКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ РЕШЕНИИ НЕКОТОРЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ВОПРОСОВ

А. А. Ярошевский

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Механизм кристаллизационной дифференциации в силу общего значения кристаллизации (равновесия жидкость — кристалл) в природе крайне привлекателен для объяснения многих геохимических процессов разделения вещества, особенно в магматических явлениях. Можно указать три аспекта этого механизма, имеющих геохимическое значение: фракционирование кристаллов, направленная кристаллизация и зонная плавка. В докладе подробно рассмотрена последняя модель.

Если на столбике вещества расплавить узкую поперечную зону и затем перемещать нагреватель вдоль столбика, то расплав постепенно пройдет через весь столбик таким образом, что по мере движения впереди зоны вещество будет целиком плавиться, а в тыловой части кристаллизоваться, причем все компоненты в соответствии со своими термодинамическими (кристаллохимическими) свойствами распределятся между расплавом и вновь образующимися кристаллами с коэффициентом распределения, отличающимся в общем случае от 1. В результате многократного повторения процесса можно добиться существенного разделения вещества с накоплением в последней зоне (в конце столбика) компонентов, понижающих температуру плавления кристаллизующейся фазы. Происходит как бы экстракция этих компонентов проходящей жидкостью, причем по мере движения состав последней непрерывно изменяется.

На возможную аналогию с этим механизмом некоторых природных процессов разделения обратил внимание А. П. Виноградов. Принцип зонной плавки снимает ряд трудностей, указываемых обычно при критике гипотез кристаллизационной дифференциации: не требуется, чтобы весь объем вещества, участвующего в процессе разделения, был расплавлен; не требуется механического разделения фаз; механизм выравнивания состава в объеме расплава может быть диффузионным и конвекционным. Особенно этот механизм кажется применимым к объяснению глубинных процессов дифференциации вещества Земли и земной коры (выплавление земной коры из мантии; эволюция магматизма, наблюдаемая в геосинклинальных зонах, и т. п.).

2. Применение зонной плавки в экспериментальных условиях позволяет моделировать процесс кристаллизационной дифференциации в некоторых силикатных системах.

В простых системах с одной кристаллизующейся фазой распределение изоморфных примесей по столбику после опыта дает возможность оценить коэффициенты распределения этих примесей между кристаллами и жидкостью данного состава. Проведенные эксперименты по зонной плавке искусственных смесей $MgSiO_3$ с добавкой Ni, $CaMgSi_2O_6$ — Sr, $CaAl_2Si_2O_8$ — Sr, $CaMgSi_2O_6$ — Sc и Al показали, что поведение указанных примесей при кристаллизации соответствующих фаз не противоречит данным об эволюции отношений изоморфно замещающих друг друга элементов в магматических сериях, но не позволили рассчитать точно значения коэффициентов распределения. Полученные результаты кратко рассмотрены в термодинамическом и кристаллохимическом аспектах.

При зонной плавке систем с двумя или более кристаллизующимися фазами появляется новое явление — ритмичность в распределении этих фаз вдоль столбика. Возникновение ритмичности связано с действием закона эвтектики и с тем, что объем жид-

кости, в которой происходит накопление второго (не избыточного по отношению к эвтектике) компонента, составляет только часть всего объема вещества, подвергающегося разделению. При определенных ограничениях (затрудненность выравнивания состава жидкости по всему объему) подобные условия могут возникнуть в процессе направленной кристаллизации. Данный механизм может объяснить возникновение некоторых ритмических структур в природе. Подробно применение этой гипотезы к расшифровке генезиса ритмической полосчатости Ловозерского плутона рассмотрено в докладе В. П. Волкова и Л. Н. Когарко.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОЙ РОЛИ ГРАВИТАЦИИ ПРИ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ МАГМ В ГОМОГЕННОМ СОСТОЯНИИ

А. А. Кадик

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Проведен термодинамический расчет по влиянию поля тяготения на химические равновесия в расплавах систем диопсид — анортит — альбит и диопсид — лейцит — кремнезем ($T = 1500°$ С). Показано, что установление в расплавах гравитационного равновесия приводит к дифференциации их вещества по высоте, общей тенденцией которой является обогащение верхних частей расплава SiO_2, K_2O, Na_2O, а нижних частей расплава CaO, MgO.

Распределение Al_2O_3 носит двойственный характер. При содержании в расплаве SiO_2 меньше 60—70% молекулярное количество Al_2O_3 к верхним частям расплава растет. При содержании SiO_2 больше 60—70% молекулярное количество Al_2O_3 с высотой начинает убывать. Экстраполяция результатов расчетов на магму с температурой 800—1000° С и содержанием растворенной воды около 3% весовых показывает, что в грубом приближении для дифференциации магмы на базальт и риолит необходима высота столба магмы около 20—30 *км*, на базальт и андезит — 12—20 *км*, на андезит и риолит — 8—12 *км*.

По мнению автора, тенденция и порядок процесса, получающиеся по приближенным расчетам, позволяют считать поле тяготения одной из вероятных причин магматической дифференциации в очагах большой вертикальной протяженности.

ВОЗМОЖНЫЕ СВЯЗИ МАГМ СО СТРОЕНИЕМ ВНЕШНИХ ОБОЛОЧЕК ЗЕМЛИ

Ю. М. Шейнманн

Институт физики земли АН СССР

1. Состав магм, поскольку мы в состоянии судить о нем, позволяет выделить при их классификации по меньшей мере три соподчиненных таксонометрических единицы:

а) магматические типы, не связанные непосредственно, кроме кислых магм, с определенным типом структур; главный химический признак — содержание кремнезема. Кислые, основные и ультраосновные магмы;

б) классы магм тесно связаны со структурой коры и состоянием подкорового вещества, в пределах соответствующих структур распространены по всей планете; главные химические признаки — соотношения суммы щелочей и суммы оснований, образующих фемические минералы. Примеры: среди основных магм — толеитовая, оливин-базальтовая, андезит-базальтовая и т. д., среди ультраосновных — щелочно-ультраосновная и перидотитовая;

в) виды магм связаны с своеобразием какого-либо географического района, распространены локально и отсутствуют в соседних районах того же строения; отличаются по второстепенным признакам. Примеры: обогащенные глиноземом магмы Саяна — Кузнецкого Алатау, калиевая ультраосновная магма Буфумбиры.

2. При петрохимическом анализе классов магм возможно применение упрощенных пересчетов анализов, определяющих только характерные для различения классов величины. При изучении видов магм необходим учет максимального количества величин и желательно применение пересчетов по методу А. Н. Заварицкого.

3. Наблюдается отчетливая приуроченность классов магм к определенным типам земной коры. Эта связь является не причинной, а парагенетической, поскольку оба явления связаны с одним и тем же состоянием подкоровых областей.

В целом констатируется, что чем основней магмы, тем более существенные смены в структуре коры определяют смену одного класса на другой: смена классов кислых магм происходит в пределах единого типа коры и они практически вне этого типа не встречаются; смена основных магм имеет место в связи с любым типом коры и, наконец, смена ульраосновных магм — только при переходе от континентальной или океанической коры к коре островных дуг и геосинклиналей.

4. Самый разнообразный набор магм приурочен к геосинклинальным областям. Для этих областей известна наибольшая глубина тектонического процесса и намечаются наибольшие аномалии

в верхах мантии (уменьшение ее плотности). По-видимому, повышенная мощность процесса ведет к наибольшей возможной кислотности выплавок из мантии (андезит-базальты), к подъему этой выплавки с больших глубин и в результате к понижению плотности мантии, к максимальному развитию движений в коре и появлению кислых магм (палингенных).

5. Хотя отличия между классами магм одного типа количественно очень невелики, закономерность в распределении этих магм показывает, что они не случайные отклонения от среднего. Геолог может показать эти закономерности; объяснить их, применяя законы химии и физико-химии, должен геохимик.

СТРОЕНИЕ ЗЕМЛИ В СВЕТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

С. М. Стишов

Институт кристаллографии АН СССР

1. В Земле, главным образом по сейсмическим данным, выделяются следующие зоны, отличающиеся по физическим свойствам: A (земная кора), B (верхняя мантия), C (переходный слой), D (нижняя мантия), E (внешнее ядро), F (переходная зона), G (внутреннее ядро). Ниже обсуждается природа некоторых зон и разделяющих их границ.

2. Вопрос о природе границы между зонами A и B, обычно называемой границей Мохоровичича, представляет большой геологический и геофизический интерес. Ряд авторов полагают, что граница Мохоровичича является границей химической, отделяющей ультраосновные породы мантии от менее основных пород коры. Другие считают, что эта граница имеет физическую природу и вызвана переходом открытых каркасных структур полевых шпатов в плотноупакованные структуры пироксенов и гранатов. Последние эксперименты по исследованию стабильности полевых шпатов при высоких давлениях и температурах, а также новейшие геофизические данные заставляют автора предполагать, что граница Мохоровичича имеет различный характер на океанах и на континентах. На континентальной границе Мохоровичича, по всей вероятности, имеют место фазовые переходы. В океанических областях граница Мохоровичича, наиболее вероятно, обусловлена разделом между базальтами и ультраосновными породами.

3. Слой C (переходный слой) представляет собой область с аномально быстрым возрастанием скоростей сейсмических волн, резким увеличением электропроводности и является связующим звеном между верхней и нижней мантией. Анализ Ф. Берча показал,

что слой C не является гомогенным и в нем происходят физические и, возможно, химические изменения. В настоящее время получены шпинелеподобные модификации ортосиликатов железа и никеля и определена возможная область давлений для подобного же перехода в ортосиликате магния. Кроме того, недавно синтезирована рутилоподобная модификация кремнезема, что подтвердило более ранние высказывания о возможности перехода кремния в шестерную координацию.

Все это показывает, что зона C является областью, в которой имеет место серия фазовых переходов, осложненных явлениями изоморфизма.

Нет сомнений в том, что в результате всех трансформаций, происходящих в зоне C, мы имеем в зоне D плотнейшую упаковку кислорода с магнием, железом и кремнием, заполняющими октаэдрические положения.

Вопрос состоит лишь в том, находится ли в зоне D механическая смесь простых и сложных окислов со структурами периклаза, корунда, ильменита, рутила или гомогенное вещество. Последнее представляется нам более вероятным и может быть представлено, например, в виде дефектной структуры типа NaCl (примерами могут служить структуры $Fe_{1-x}O$, Mg_6MnO_8 и т. д.).

Следует подчеркнуть, что отношение атомного количества кислорода к сумме атомных количеств металлических элементов в веществе, слагающем землю, по крайней мере, первоначально было больше единицы, а это значит, что при построении любой структурной модели мантии часть октаэдрических положений плотнейшей упаковки будет вакантной. Последнее весьма невыгодно с объемной точки зрения. По всей вероятности, такая система может явиться источником свободного кислорода в условиях очень высоких давлений. Это могло бы привести к его выделению на земную поверхность, если бы вся толща вышележащих пород была бы в какой-то степени проницаемой для кислорода. Кроме того, в результате этого гипотетического процесса все металлическое железо, могущее присутствовать в мантии, оказалось бы окисленным и было бы естественным образом включено в октаэдрические положения кислородной упаковки. Другими словами, мы переходим в предельном случае от окисных структур с вакантными октаэдрическими положениями, в состав которых входит кремнезем, к окисным структурам с полностью занятыми октаэдрическими положениями на основе низшего окисла кремния — SiO.

4. Граница мантии и ядра характеризуется резким падением скоростей продольных сейсмических волн и полным затуханием поперечных волн. В настоящее время принято считать, что внешнее ядро является жидким и имеет плотность приблизительно на 70% большую, чем нижняя мантия. Большинство исследователей считают, хотя и без достаточных оснований, что ядро состоит

главным образом из железа. Другие предполагают, что материал ядра не отличается по составу от материала нижней мантии, но находится в металлическом состоянии. Наша структурная модель нижней мантии допускает возможность перестройки в еще более компактную структуру, и мы полагаем, что такая структурная перестройка, сопровождающаяся переходом в металлическое состояние, происходит на границе земного ядра. Наиболее вероятной металлической структурой для состава AB или $A_{1-x}B$, по всей вероятности, является структура типа CsCl, все атомы которой занимают места тетрагонально деформированной кубической плотнейшей упаковки, причем вследствие несколько различных размеров атомов A и B, последняя обладает бо́льшим коэффициентом заполнения пространства, чем недеформированная плотнейшая упаковка.

Ранее автор показал, что в случае металлического перехода на границе ядра диаграмма состояния вещества Земли должна иметь специфический вид. А именно: кривая плавления неметаллического вещества мантии должна иметь максимум. Возможность подобного рода диаграмм была показана нами совместно с Н. А. Тихомировой на примере теллура. На основе предложенной диаграммы состояния вещества Земли находит свое объяснение природа D''-зоны, где сильно уменьшаются градиенты скоростей сейсмических волн. Это объяснение вытекает из приближенной прямо пропорциональной зависимости между квадратами скоростей упругих волн в веществе и температурой его плавления. Второй возможный вариант объяснения сводится к явлениям предплавления, которые несомненно могут наблюдаться при плавлении земного вещества.

5. Из изложенного выше следует, что уже сейчас можно построить модель строения внутренних частей Земли, исходя почти исключительно из представлений о фазовых переходах, имеющих место на важнейших границах раздела внутри Земного шара.

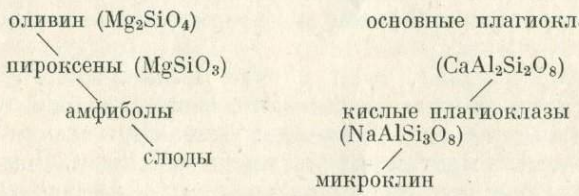
ОСНОВНОЙ МАГМАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС В СВЕТЕ КРИСТАЛЛОХИМИИ

Н. В. Белов

Институт кристаллографии АН СССР

Попытка связать порядок выделения силикатов из магматического расплава с «энергией кристаллической решетки» соответствующих соединений не была удачна, и в 1958 г. автор предложил подход, который казался феноменологическим. Имея кларки 10 более обильно представленных в земной коре элементов, справляемся, какие из соединений данных элементов характеризуются

особо высокими температурами плавления. Два таких соединения: известь CaO и периклаз MgO (точка плавления 2580° С и соответственно 2800°) — и должны быть первовыделениями из остывающей магмы, хотя их содержание в земной коре ~4% каждого. Кристаллизуются эти окислы независимо и по-разному из-за большой разницы в размерах двух катионов. Весьма скоро в кристаллизацию вмешиваются — по закону действующих масс — более обильно представленные в магме компоненты, в первую очередь Al_2O_3 (16%) и SiO_2 (60%), и, исходя из CaO и MgO, создаются два основных ряда породообразующих минералов с возрастающим содержанием SiO_2 по схеме-вилке Розенбуша — Боуена:



С этим подходом согласуется «не руководящая» роль в кристаллизации более обильных в магме глинозема Al_2O_3 (точка плавления 2015° С), кремнезема SiO_2 (1470° С), а также и TiO_2 (1750° С).

Теперь ставим вопрос, почему все же не на первом месте (не имеет соответствующей точки плавления) глинозем Al_2O_3 с максимальной теплотой образования (399 *ккал*, или ~ 200 *ккал* на 1Al против CaO — 151,7 *ккал*, MgO — 145,8 *ккал*). Тот же вопрос относится к SiO_2 — 201,3 *ккал* и TiO_2 — 217,4 *ккал*.

Это зависит от того, что громадное большинство химических реакций осуществляется и завершается в растворах (corpora non agunt nisi soluta), где и освобождаются главные калории (H_2SO_4 + + H_2O), которые фигурируют в энергетическом балансе кристаллической решетки. На выделение же создавшегося (в жидкой фазе) соединения в твердом виде требуется относительно небольшое количество энергии, измеряющееся малыми калориями, против примерно того же порядка числа больших калорий, измеряющих «энергию» кристаллической решетки — теплоту образования химического соединения. Это количество малых калорий непостоянно и изменяется в зависимости от термодинамических условий (формулы Клапейрона) и других, в частности кристаллохимических.

У нас нет сомнений в чисто координационной природе кристаллов как CaO, так и MgO, в которых каждый ион окружен шестью ионами противоположного знака на совершенно одинаковых расстояниях. Не менее уверенно, однако, мы говорим и о газообразном состоянии NaCl, CaO и MgO, где буквально прочитываемыми формулами обозначаются реальные двуатомные молекулы. Эти же молекулы мы должны представлять себе в жидких фазах

(как обратный результат «равновесной электролитической диссоциации»: $Ca^{\cdot\cdot} + O'' = CaO$), в частности в растворах с CaO и MgO, и видеть большую разницу между «молекулярным состоянием» CaO и MgO и их координационным состоянием в извести и периклазе.

Не то мы имеем в случае Al_2O_3. В распространенном изображении структуры корунда резко выделены именно дискретные молекулы Al_2O_3 в виде тригональных бипирамид с экватором — тройкой атомов O и атомами Al в двух вершинах бипирамиды. Хотя в результате самого «небольшого уточнения» структуры мы становимся перед фактом, что расстояния двух Al до каждого O из центральной кислородной тройки значительно б о л ь ш е, чем до чужих O, якобы принадлежащих соседним молекулам, и тем самым координационный принцип превалирует и в структуре корунда, тем не менее обычная картина структуры корунда убедительно говорит, что «память» о молекуле в кристалле сохранена достаточно сильно, и превращение «координационной» модификации Al_2O_3 в «молекулярную» весьма просто, связано с несложными смещениями атомов. Разница между двумя состояниями — кристаллическим и жидкостным — мала, и этому соответствует по сравнению с CaO и MgO низкая температура плавления Al_2O_3. Еще раз подчеркнем, что речь идет о малых калориях; большие калории, определяющие энергию соединения Al_2O_3 при переходе *т — ж* и обратно, остаются почти незатронутыми.

Таково же положение с двуокисью титана TiO_2-рутилом, в структуре которого четко выражены кислородные октаэдры вокруг Ti, но два расстояния Ti — O отличны от четырех прочих, т. е. сохранена память о линейных молекулах TiO_2, которым легче вырваться из решетки, чем громоздкой бипирамиде Al_2O_3 из корунда. Этому соответствует более низкая температура плавления TiO_2 (1750° C), хотя приведенные числа больших калорий почти одинаковы.

Вопиющим парадоксом с точки зрения «энергий кристаллической решетки» нужно считать еще более низкую температуру плавления кремнезема (кварц 1470° C). Но как раз структуру кварца (сплошь из тетраэдров SiO_4) геометрически просто разбить на молекулы SiO_2 уголкового типа с углом O — Si — O, равным 109°, т. е. как раз тем углом, о котором так много говорят квантовые химики. Кварц SiO_2 несомненно координационное соединение, но с хорошо запечатленной памятью о молекулах, что позволяет SiO_2 легко переходить в «молекулярное» состояние[1] (кварцевое стекло.)

В работах автора, посвященных «2-й главе кристаллохимии силикатов», часто упоминается об инертности кремнезема SiO_2,

---

[1] Точнее, такое, в котором достаточно большое число атомов Si образует с 2 атомами O дискретные трехатомные «молекулы» SiO_2.

о характерной для него «неохоте» вступать в химические соединения, свойствах хорошо известных в аналитической химии кремния. Если же силикатные кристаллы образовались, то в них резко выступает другая особенность кремнезема, связанная с «инертностью»: отсутствие у SiO_2 стремления строить собственные структурные мотивы и их подчинение архитектурным композициям, создаваемым другими катионами.

В этом освещении костяком структуры, например пироксенов, нужно считать тянущиеся вдоль оси *c* колонки из Mg-октаэдров, к которым и пристраиваются тетраэдры SiO_4, сцепляющиеся далее в «согласующуюся» с Mg-колонками метасиликатную цепочку $[SiO_3]_\infty$.

Представление о достаточно выраженной молекулярной природе кремнезема в жидкой фазе позволяет дать рациональное объяснение «иррациональной» инертности кремнезема. При укладке Mg-октаэдров в колонку из их кислородных вершин возникает ряд — линия из (полунасыщенных) атомов O с расстоянием между ними в 2,6—2,7 Å (ребро Mg-октаэдров, а также пустых октаэдров между заселенными), но такова же (почти) длина и ребра Si-тетраэдра. К ряду из O-атомов с таким расстоянием и пристраиваются (в перпендикулярной ориентировке или наклонно) выделившиеся из жидкой фазы уголковые «молекулы» SiO_2, и это геометрически весьма естественное приспособление «молекул» SiO_2 к основному стержню структуры сразу создает тетраэдры SiO_4, а далее и всю пироксеновую цепочку «на базе» шеренги из Mg-октаэдров.

Эта простая картина приспособления кремнезема к основному мотиву из других катионов кажется лежащей в основании факта, что более 35% минерального содержания пород приходится на пироксены и близко связанные амфиболы. Многочисленные примеры приспособления кремнезема к готовым мотивам из других катионов рассмотрены в ряде работ автора.

В свете развиваемых положений мы должны представить себе структуру стекла, как обычно, в виде конгломерата из более или менее крупных эмбрионов силикатных соединений, близких к тем, которые намечаются фигуративной точкой в соответствующей системе. Тетраэдры SiO_4 сохраняют основную значимость силикатных кирпичей, но различные эмбрионы тесно связаны между собой непрерывно отрывающимися вновь прилипающими нейтральными уголковыми молекулами SiO_2. Именно таким образом сохраняется сплошность стеклянной массы. Дискретные молекулы SiO_2 ответственны за все связи между жидким стеклом и «равновесными» формами кристаллического и газообразного состояния. Помимо отрывающихся молекул SiO_2 следует учитывать их соскальзывание вдоль более стойких образований, например вдоль колонок из катионных октаэдров. Было показано, что на коэффициенты, подобные, например, коэффициенту удлинения, процентное со-

держание в стекле SiO_2 не оказывает влияния; играют роль лишь прочие составные части: представление о непрерывно соскальзывающих вдоль направления растяжения молекулах делает этот факт вполне понятным, и его нужно положить в основание вопросов, связанных со стеклянными нитями. Эта возможность соскальзывания является веским аргументом в пользу «бродячих» свойств, именно нейтральных уголковых молекул SiO_2 в отличие от заряженных (с малой возможностью оторваться) крупных тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ с размазанным отрицательным зарядом, или одиночных катионов Si^{4+}, небольших, но с концентрированным положительным зарядом, которые в последние годы фигурируют в подобной роли в силикатных теориях эбердинской школы (Тейлор и его сотрудники).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА, СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ И ПОРЯДКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БАЗАЛЬТОВ И АНДЕЗИТОВ

Е. Ф. Осборн (E. F. Osborn)

Пенсильванский государственный университет (США)

Основополагающие работы В. И. Вернадского, В. М. Гольдшмидта, Н. Л. Боуэна и их современников переросли в широчайшую всемирную программу исследований проблемы распределения элементов в земной коре. Одним из путей разрешения этой проблемы, особенно в отношении широкораспространенных элементов, явилось изучение фазовых равновесий в системах окислов.

Тщательные исследования двух-, трех- и четырехкомпонентных силикатных систем значительно продвинули вперед наше представление о природе реакций при повышенных температурах и давлениях. Это дало возможность лучше понять сущность процессов кристаллизации, плавления и твердофазовых реакций в природных системах — процессов, на которые ложится основная доля ответственности за концентрацию и рассеяние элементов на земле. В последних работах, проведенных в наших лабораториях, давление кислорода было выбрано в качестве переменной в таких системах. Полученные данные позволяют сделать заключение, что фракционная кристаллизация базальтовой магмы может привести к сильно различающимся остаточным жидкостям в зависимости от способа изменения давления кислорода в течение кристаллизации. Возникает мысль о том, что следует преобразовать Боуэновский реакционный ряд в две группы реакционных рядов, одна из которых приводит к остаточной жидкости с высоким содержанием кремнезема, а другая — к обогащенной железом остаточной жидкости.

Это изучение относительно простых систем недавно было дополнено в качестве естественного продолжения исследованиями базальтов и андезитов, проведенных с целью выяснения возможности получения сведений о связи между давлением кислорода, температурой и составом, в особенности содержанием воды в этих гораздо более сложных системах.

В этой работе приняли участие мои коллеги: Р. Ф. Фудали, Д. Л. Гамильтон, А. Муан, Дж. В. Грейг, Дж. Дж. Фосетт и К. В. Бёрнхэм.

Была разработана специальная техника. Например, чтобы избежать захвата стенками тигля заметных количеств железа из расплавов, находящихся при низком давлении кислорода, были применены серебряно-палладиевые тигли; смеси CO_2 и H_2 были использованы для регулирования парциального давления кислорода при одной атмосфере, а при высоких давлениях воды, чтобы регулировать давление кислорода, использовались специальные буферы.

Оказалось, что парциальные давления кислорода базальтов и андезитов при 1200° С находятся в пределах от 10^{-8} до 10^{-6} *атм*. Была определена зависимость растворимости воды в базальтовом и андезитовом расплавах от давления воды при 1100° С. В более богатых кремнеземом расплавах растворимость определялась при более низких температурах. После внесения поправки на изменение растворимости с температурой путем умножения на соответствующий коэффициент растворимость воды в базальтах и в более кремнеземистых расплавах оказывается почти одинаковой.

Добавление воды к базальту при постоянном давлении кислорода существенно влияет на кристаллизацию. Температуры ликвидуса понижаются, и порядок кристаллизации может измениться. Так, в Колумбия Ривэр базальтах трехпроцентное содержание воды (1 *КЛБ* давления воды) приводит вследствие того, что температура появления плагиоклаза понижается на 110° С, а пироксена только на 50° С, к пироксен-плагиоклазовому порядку кристаллизации, обратному порядку кристаллизации сухой магмы.

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ЕЕ НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Р. Дж. Бёрнс, Р. Х. Кларк и В. С. Файф
(R. G. Burns, R. H. Clark, W. S. Fyfe)

Калифорнийский университет, Беркли (США)

Свыше 40% земного вещества состоит из элементов первой серии переходных металлов, именно: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu[1], которые характеризуются частичным заполнением элект-

[1] Примечание переводчика: Cu не входит в 1-й ряд переходных металлов.

ронного уровня $3d$. В эту серию входят как широко распространенные, так и редкие элементы. Сведения о стабильности, форме нахождения и основных свойствах многих минералов зависят от знания химических и физических свойств этих элементов.

На протяжении последних лет химия переходных элементов была в значительной мере систематизирована на основе теории кристаллического поля, первоначально предложенной Бете (1929) и впервые примененной для решения химических проблем Ван Флеком (1932). Указанная теория рассматривает снятие существенного вырождения уровня $3d$ в ионе переходного металла, если этот ион поместить в электростатическое поле. Это положение было с большим успехом использовано для решения ряда вопросов, связанных с кристаллохимией, кинетикой и механизмом реакций, магнитными и оптическими свойствами и термодинамическими функциями соединений переходных металлов. Эта теория, очевидно, имеет важные геохимические приложения, поскольку во многих отношениях свойства ионов переходных металлов существенно отличаются от свойств ионов непереходных металлов сходного размера и заряда.

Будут обсуждены следующие вопросы.

1. Общая теория и следствия, относительные энергии различных ионов в различных полях.
2. Окраска в твердых телах и ее интерпретация. Определение энергий стабилизации кристаллического поля.
3. Аналитическое определение состояний окисления в твердых телах.
4. Преимущественное вхождение в решетку ионов переходных или непереходных металлов. Проявление действия кристаллического поля при явлениях полиморфизма и упорядоченного — неупорядоченного распределения.
5. Влияние стабилизации кристаллического поля на теплоты взаимодействия и плавления минералов, содержащих переходные металлы.
6. Фракционирование рассеянных элементов в магматических и метаморфических процессах в зависимости от стабилизации кристаллического поля.
7. Образование комплексных ионов, энергии гидратации и окисление — восстановление в связи с процессами переноса рудного вещества и осадкообразования.

Институт Геологических Наук АН Армянской ССР Библиотека

СЕРИЯ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Х. Куно (H. Kuno)

Геологический институт Токио (Япония)

Термин «серии изверженных пород» используется здесь для группы изверженных пород, включая плутонические, гипабиссальные и вулканические, которые произошли из единой первичной магмы в ходе определенного физико-химического процесса или процессов главным образом фракционной кристаллизации и подчиненной контаминации.

Тремя главными типами первичной базальтовой магмы считаются толеитовая, богатая алюминием базальтовая и щелочная оливино-базальтовая. Фракционная кристаллизация этих магм приводит к образованию соответственно толеитовых серий, богатых алюминием базальтовых серий и серий щелочных пород. Каждая из первых двух серий может быть разделена на две подсерии в соответствии со степенью обогащения железом на средней и поздней стадиях фракционирования, хотя между двумя подсериями может существовать постепенный переход. Эта степень обогащения может зависеть главным образом от парциального давления кислорода в магме в процессе фракционирования, которое в свою очередь контролируется содержанием воды.

Если любая из этих первичных магм контаминирует гранитные или кремнистые осадочные породы, а затем подвергается фракционированию, образуются известково-щелочные серии пород. В этой серии не наблюдается никакого обогащения железом. Высокое содержание воды в магме также характерно для этой серии, что приводит к низкой температуре кристаллизации и образованию роговой обманки и биотита.

Эти четыре серии хорошо различаются между собой как химически, так и минералогически. В одном и том же вулканическом очаге может присутствовать больше чем одна серия, так, как например в Гавайских и Японских вулканах. Следовательно, необходимо быть очень внимательным, чтобы различить различные серии, прослеживая изменения химического и минералогического состава в каждой индивидуальной серии.

Нужно также подчеркнуть, что простые петрографические термины, такие, как «андезит», «дацит» и «риолит», еще не являются свидетельством того, что эти породы обязательно относятся к известково-щелочной серии, как полагалось ранее.

ТЕОРИЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Д. С. Коржинский

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР

Экстремальные состояния изучались преимущественно в свя-и с процессами перегонки жидких смесей (азеотропные смеси). В данной работе внимание обращается на значение экстремаль-ых состояний для кристаллических минеральных систем.

Большая часть статьи посвящена общей теории экстремальных остояний, которая развивается методом обобщенных параметров. Такой метод был применен автором к экстремальным состояниям же ранее, но здесь получены дальнейшие общие выводы. Метод обобщенных параметров в особенности полезен в применении к гео-имическим системам, в которых химические потенциалы более одвижных компонентов могут играть совершенно такую же роль нешних условий, как температура и давление при изотермо-изо-арических процессах (системы с вполне подвижными компонен-ами).

Система проходит через экстремальное состояние тогда, когда анг r_A матрицы, составленной из q экстенсивных параметров в ϕ азах, становится меньше одновременно и q и ϕ (линейная связь ежду q удельными параметрами ϕ фаз). При моновариантном рохождении через экстремальное состояние каждый интенсивный араметр системы, не сопряженный с экстенсивными параметрами атрицы, достигает максимума или минимума. В экстремальном остоянии становится возможной реакция между фазами с сохра-ением величины q валовых экстенсивных параметров системы. Число степеней свободы f системы, изменяющейся с сохранением кстремального состояния, равно $f = k + 2 - \phi - (q - r_A)$ $\phi - r_A)$ («правило фаз с учетом экстремальных состояний»). Эти зменения подчиняются уравнению смещенного равновесия экст-емальной реакции. По числу независимых экстремальных реак-ий можно говорить об экстремальных состояниях первого, вто-ого, третьего порядка. Указываются примеры таких экстрему-ов и минимальные числа компонентов в системах, в которых они тановятся возможными. Дается обзор всех возможных соотно-ений между ϕ, q и r_A в системах различного типа.

Более подробно рассматриваются закономерности двухфазовых кстремальных состояний и вопрос об уравнениях коннод в связи экстремумами в двухфазовых системах. Показывается, что ре-шающее значение имеет правильный выбор единичных мольных оличеств компонентов, так как изоморфные смеси могут быть деальны только в отношении одного определенного выбора моль-ых количеств. Исследование уравнения реакции между членами

двух изоморфных серий показывает, что при идеальности этих смесей экстремальные соотношения составов имеют место, если степень уравнения константы равновесия выше двух.

Наконец, рассматриваются примеры экстремальных соотношений составов в парагенезисах оливина с ортопироксеном, нефелина с щелочным полевым шпатом, биотита с гиперстеном, плагиоклаза с нефелином и диопсидом. Экстремальные соотношения состава в минеральных системах должны быть достаточно обычны, и их изучение имеет большое значение как в связи с проблемой установления условий природного минералообразования, так и в связи с проблемами кристаллохимии.

ЭКСТРЕМУМЫ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ В СВЯЗИ С ГЕОХИМИЧЕСКИМ РЕЖИМОМ МЕТАМОРФИЗМА И МЕТАСОМАТОЗА

А. А. Маракушев

Дальневосточный филиал АН СССР

1. При геохимических исследованиях большое значение имеют термодинамические методы, что неоднократно подчеркивалось В. И. Вернадским и другими основоположниками геохимии. В этом докладе разбираются вопросы геохимии процессов метаморфизма и метасоматоза с использованием теоремы экстремумов. Теорема экстремумов температуры и давлении была рассмотрена Гиббсом, Коноваловым, Сорелем и др. для закрытых систем. Дальнейшее развитие эта теорема получила в работах Д. С. Коржинского, в которых она была обобщена на случаи экстремумов не только температуры и давления, но и химических потенциалов компонентов. В таком виде теорема экстремумов стала приложима к изучению геохимии гипогенных процессов. Основным методом при этом является анализ равновесий между минералами переменного состава.

2. Влияние геохимических условий на температуру и температурные экстремумы рассматривается для минеральных равновесий оливин — гиперстен, диопсид — гиперстен, гиперстен — куммингтонит, мусковит — ортоклаз, биотит — гиперстен и плагиоклаз — скаполит. Оно особенно существенно в случаях минералов сложного состава. Так, при изучении впервые отмеченного Д. С. Коржинским экстремума в равновесии биотит — гиперстен в условиях инертного и вполне подвижного поведения калия обнаруживается влияние на него целого ряда геохимических факторов. Например, с повышением титанистости температурный минимум этого равновесия возрастает и смещается в область более железистых составов. Повышение щелочности, наоборот, способ-

ствует понижению температурного минимума и смещению его в область магнезиальных составов.

3. Изучению режима давления (глубинности) при метаморфизме способствует выявление экстремальных состояний в равновесиях между силикатами с существенно различной плотностью. Наиболее интересно среди них равновесие гранат — кардиерит, минимум давления которого имеет место только в восстановительных условиях при железистости 84—90. Он достигает в некоторых областях молодого вулканизма (Япония, Курильские острова).

4. Экстремумы химических потенциалов вполне подвижных компонентов, экстремумы кислотности (pH) и окислительного потенциала (*Eh*) имеют большое значение при изучении геохимического режима гидротермальных процессов. Они рассматриваются на примерах моновариантных равновесий с участием магнетита и людвигита. Экстремальным состояниям этих равновесий соответствует одинаковое отношение окисного и закисного железа в магнетите и людвигите.

5. Учет экстремальных состояний позволяет ближе подойти к пониманию термодинамических и геохимических условий образования различных парагенезисов и расшифровке нередко сложных и противоречивых соотношений составов минералов, находящихся в равновесии.

ПРИЛОЖЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ К МЕТАМОРФИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

П. Д. Вилли (P. J. Wyllie)

Отделение минералогии Пенсильванского государственного университета (США)

Экспериментальные данные строго применимы только к метаморфическим процессам, протекающим при точно определенных условиях, но в редком случае условия метаморфизма могут быть точно определены. Система PT, представляющая реакции, предположительно идущие при метаморфизме без учета других переменных может быть названа метаморфической системой. Каждая PT диаграмма, полученная для специфических условий, может быть названа экспериментальной системой. Термин петрогенетической системы должен быть предназначен для условий, определенных Боуэном, т. е. для моновариантной системы с декарбонитизацией, дегидратацией и реакцией твердое — твердое, происходящих в присутствии «чистой» паровой фазы, и с давлением пара (P_f), равным общему давлению (P_s). Тремя важнейшими переменными при метаморфизме в случае $P_f = P_s$ являются P, T и изменения состава порового флюида между H_2O и CO_2. Это может быть про-

иллюстрировано трехмерной петрогенетической моделью, одна грань которой является плоскостью PT для реакций, протекающих с чистым H_2O, а противоположная грань является подобной плоскостью для реакции с чистой CO_2; они разделяются между собой осью для состава порового флюида, имеющегося между H_2O и CO_2. Реакции внутри модели представлены двувариантными поверхностями, которые могут встречаться вдоль моновариантных линий.

Петрогенетическая модель представляет собой удобную основу для большого числа экспериментальных данных. В настоящее время имеются результаты для нескольких реакций в системе CaO—MgO — SiO_2 — CO_2 — H_2O, все они указывают на различное направление метаморфизма кремнистых доломитов в присутствии жидкого порового флюида. При определенных условиях эти породы могут быть частично расплавлены на контакте с интрузиями.

Для изображения метаморфических и метасоматических процессов, включающих миграцию иных, чем CO_2 и H_2O компонентов, могут быть использованы диаграммы химических потенциалов Коржинского. Экспериментальные данные, включая градиенты химических потенциалов, интересны для сравнения с этими диаграммами.

Знание метаморфических процессов является предварительным требованием для успешного применения экспериментальных данных к метаморфическим реакциям.

Различия в точках зрения, касающихся метаморфических процессов, сводятся главным образом к объяснению роли порового флюида. По-видимому, существуют две основные точки зрения: первая — $P_f = P_s$ и вторая — $P_f < P_s$. Различия между этими двумя точками зрения важны, если мы должны раскрыть причины метаморфизма, и существенны, если необходимо применить экспериментальные данные к метаморфическим реакциям. Реакции твердое — твердое относительно не зависимы от P_f, но реакции дегидратации и декарбонатизации могут быть сдвинуты в положении больше чем на 200° С при изменении условий между $P_f = P_s$ и $P_f < P_s$. Метаморфические диаграммы для этих условий будут таким образом очень различны. Сравнение метаморфических систем с экспериментальными может указать на условия, получаемые при процессах метаморфизма. Давления и температуры в различных частях метаморфической системы могут быть затем непосредственно прочтены из соответствующих экспериментальных систем. Сравнение метаморфических систем с сечениями через петрогенетическую модель может представить данные о составе порового флюида и подвижности CO_2 и H_2O. Диаграммы химических потенциалов Коржинского дают информацию о подвижности других компонентов.

О РОЛИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ПРИ МЕТАМОРФИЗМЕ

В. И. Лебедев

Институт земной коры при Ленинградском государственном университете имени А. А. Жданова

1. В настоящее время в геологической литературе широко распространено представление, что причиной образования граната и ряда других плотных или минус-минералов — кианита, жадеита, глаукофана и т. п.— является влияние высоких давлений. Для оценки значений давлений используются экспериментальные данные по синтезу соответствующих минералов, например, для альмандино-пироповых гранатов эклогитов принимается давление 15—17 тыс. *атм* при 700° С.

2. В геологической же литературе имеется ряд указаний, что «эклогиты и другие родственные породы образовались на сравнительно небольших глубинах» и что «с давления нужно снять покров его мистического могущества и признать за ним лишь малую роль. Температура и состав являются наиболее важными переменными для метаморфизма горных пород».

3. Произведенное химико-минералогическое исследование гранатов пород Ладожской формации, претерпевших в различных своих частях различные степени метаморфизма, показало, что сам факт появления граната, начиная от слабометаморфизованных и несомненно не находившихся на больших глубинах и под большими давлениями микросланцев до глубокометаморфизованных и несомненно погружавшихся на много большие глубины и испытавших много большие давления гнейсов и мигматитов, не зависит от условий давления. Однако на составе гранатов условия давления несомненно сказываются.

4. Анализ как экспериментальных исследований по синтезу минералов высокой плотности, так и известных природных условий их образования (условий синтеза и генезиса различных гранатов, кианита, жадеита и др.) в свете основных термодинамических закономерностей, определяющих любые процессы образования химических соединений, в частности соотношения $\Delta Z = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V$, показывает, что решающим фактором является изменение термодинамического потенциала ΔZ. Последний же определяется в первую очередь исходным энергетическим состоянием системы (значением ΔH° и S° компонентов) и только во вторую очередь температурой и давлением, причем влияние температуры на соединения в кристаллическом и даже расплавленном состоянии (на их теплосодержание и энтропию) значительно более эффективно, чем влияние давления.

Исходные вещества по значению ΔH° могут отличаться на десятки килокалорий (например, разность $\Delta H^\circ \alpha Al_2O_3$ и γAl_2O_3 составляет 14,25 *ккал*) при близости значений S°. Влияние дав-

лений при реальном изменении объемов минералов $p\Delta V$ на каждую 1000 *атм* обычно составляет менее 1 *ккал/г·моль*.

5. Роль давления в пределах земной коры определяется, по-видимому, тем, что способствует полиморфным превращениям или вообще течению реакций, идущим под действием возрастающей температуры с ростом теплосодержания, которое в условиях низких давлений неминуемо ведет к явлению плавления.

Возможность роста теплосодержания без явления плавления осуществляется увеличением межатомных расстояний, требуемых возрастающей кинетической энергией колеблющихся атомов. Последнее происходит с увеличением координационного числа (к. ч.) особенно от к. ч. 4 к 6. Но это явление, в частности для такого важного элемента, как алюминий, всегда ведет к образованию более плотных соединений (силлиманит — кианитовый парадокс, нефелин → жадеит и т. п.).

6. Образование в природе соединений с высокой плотностью (гранатов, дистена, жадеита и др.), содержащих Al в шестерной координации, может происходить без воздействия особо высоких давлений таких, как 20—30 тыс. *атм*, равных нагрузке столба пород в 75—100 *км*, могущих иметь место лишь в верхней мантии, по двум причинам: а) образование этих соединений происходит за счет других, имеющих Al в к. ч. 6 и обладающих поэтому более высоким энергетическим уровнем, чем соединения с Al с к. ч. 4; *б) образование этих соединений происходит под воздействием* среды, несущей в себе значительные запасы энергии и главным образом растворов.

Первый случай наиболее типичен для кристаллических сланцев и гнейсов. Второй — для метасоматических экзоконтактовых тел.

Обычный парагенезис типичных минус-минералов (гранатов, жадеита) с плюс-минералами (полевыми шпатами, кордиеритом и т. д.) является доказательством выше сказанному и противоречит *представлению об определяющей роли давления*.

7. В закономерностях, формулируемых второй главой кристаллохимии силикатов, объясняющих причины различной плотности минералов, не заложен фактор давления.

Влияние же давления на состав гранатов, в частности замещение железа и марганца магнием в более высокотемпературных и глубинных гранатах, определяется особенностями кристаллической решетки гранатов — *координационным числом катионов* Fe, Mn, Mg, равным 4 + 4, и эффективностью изменений радиусов ионов этих элементов с ростом температуры и давлений, определяемых их атомными весами.

———

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ИЗВЕРЖЕННЫХ И МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

И. А. Петерсилье

Геологический институт Кольского филиала АН СССР

Возможность природного неорганического синтеза углеводородных газов и высокомолекулярных органических тел является одним из интереснейших вопросов естествознания.

Исследование органических веществ в изверженных и метаморфических породах до последнего времени почти не проводилось. С 1958 г. нами проводится исследование газов и битумов в изверженных и метаморфических породах Кольского полуострова.

В результате проведенных исследований было выяснено, что горные породы величайших в мире щелочных массивов — Хибинского и Ловозерского — содержат большое количество углеводородных газов. Газы содержатся в межминеральных поровых каналах и микротрещинах, а также в полостях минералов. Состав горючих газов, содержащихся в порах пород и в свободной фазе, идентичен. Газы состоят на 70—90% из углеводородов и 3—10% водорода. В составе углеводородных газов, кроме преобладающего метана, присутствуют его гомологи: этан, пропан, изо-бутан, н-бутан, иногда пары пентана. Максимальное содержание углеводородов в газах свободной фазы составляет 76,09%, в газах, содержащихся в закрытых порах горных пород,— 243 $см^3/кг$ породы. Негорючие газы — азот + р. г. и двуокись углерода присутствуют в небольших количествах (0,5—8%). По своему составу газы Хибинского и Ловозерского массивов не отличаются от природных газов газовых и газо-нефтяных месторождений. Различные породы и породообразующие минералы этих массивов отличаются друг от друга по количеству содержащихся в них углеводородных газов. Сходство составов газов, содержащихся в породах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов, свидетельствует о единстве процессов их образования.

Ультраосновные и основные породы, слагающие другие массивы Кольского полуострова, а также щелочные породы сравнительно мелких массивов ультраосновных-щелочных пород (Гремяха-Вырмес, Ковдорский, Африкандский) практически не содержат углеводородных газов. Количество метана в этих породах обычно колеблется от 0,0 до 0,5 $см^3/кг$ породы, углеводороды C_2 — C_4 отсутствуют. Характерной особенностью щелочных пород массивов Гремяха-Вырмес (протерозой?), Ковдорского и Африкандского (палеозой) является то, что они по количеству и составу газов не отличаются от ультраосновных пород этих массивов. Близость газовой составляющей щелочных пород этих массивов к ультраосновным, в сопоставлении с другими геологическими и геохимическими факторами, позволило нам присоединиться к некоторым

исследователям, высказавшим мнение, что эти породы обязаны своим происхождением метасоматозу ультраосновных пород.

Во всех интрузивных и метаморфических породах Кольского полуострова обнаружены битуминозные вещества и органический углерод. В щелочных массивах — Хибинском и Ловозерском,— где горные породы содержат углеводородные газы, присутствует битуминозное вещество нефтяного ряда. Битумы этих пород по своему элементарному и групповому составам почти не отличаются от рассеянных битумов осадочных пород нефтегазоносных провинций. В них содержится свыше 30% углеводородов, в составе которых преобладают парафиновые, в значительно меньших количествах встречаются нафтеновые и в некоторых образцах присутствуют ароматические улеводороды. Порфирины в битуме отсутствуют.

Битумы, извлеченные из ультраосновных и щелочных пород ультраосновных-щелочных массивов и метаморфических пород отличаются от битумов Хибинского и Ловозерского массивов как по своему элементарному, так и по групповому составам. Они содержат меньшее количество углерода и водорода, носят более окисленный характер. Исследование методом инфракрасной спектроскопии показало, что полосы поглощения углеводородных структур в них отсутствуют или отмечаются только их следы. В битумах этих пород присутствуют сложные эфиры карбоновых кислот и другие органические соединения.

Во всех изученных образцах содержится в небольшом количестве органический углерод.

ВЫВОДЫ

1. В изверженных и метаморфических породах Кольского полуострова содержатся небольшие количества $C_{орг}$ и рассеянного высокомолекулярного органического вещества. В составе битумов всех изученных образцов присутствуют сложные эфиры карбоновых кислот и другие органические соединения.

2. В породах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов содержится большое количество углеводородных газов и битумы нефтяного ряда.

3. Геологические условия нахождения углеводородных газов и битумов в породах Кольского полуострова свидетельствуют о неорганическом пути их образования.

4. Углеводородные газы и битумы Кольского полуострова не являются проявлением потока газов движущегося от магматического очага к поверхности, они образовались в процессе формирования горных пород.

5. Битумы нефтяного ряда присутствуют только в тех породах, в которых содержится значительное количество углеводородных газов, что свидетельствует о их генетической связи с последними.

6. Наблюдаемый в природе неорганический синтез углеводородных газов и битумов, связанных с изверженными и метаморфическими горными породами, подтверждает возможность абиогенного происхождения органических веществ и неорганического происхождения нефти.

ВЕДУЩАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ГРАНИТОВ

(на примере докембрийских гранитов восточной части Балтийского щита)

А. А. Полканов, *В. А. Масленников*, *К. А. Шуркин*

Лаборатория геологии докембрия АН СССР

1. Комплексные геолого-петрологические и радиохимические исследования Лаборатории геологии докембрия АН СССР в восточной части Балтийского щита (Кольский полуостров и Карелия) позволили выяснить новые закономерности в развитии кислого магматизма указанной территории. В рамках раннего докембрия (до готских и рифейских формаций) установлено существование не менее 6 разновозрастных эпох магматической деятельности, относящихся к нижнему катархею (3590—3100 млн. лет), верхнему катархею (3100—2710 млн. лет), нижнему архею (2700—2200 млн. лет), верхнему архею (2140—1900 млн. лет), нижнему и верхнему карелию (1880—1640 млн. лет).

2. Внутри каждого геохронологического подразделения выделяются различные группы гранитов, отличающиеся по геолого-структурному положению и петрологическим особенностям. По условиям образования граниты могут быть разделены на два генетических типа: интрузивные или аллохтонные; параинтрузивные или автохтонные.

3. Вычисление нормативных количественно-минералогических составов более 200 анализированных различных гранитов и последующее нанесение их сиалической части (составляющей более 80%) на треугольную диаграмму «кислый плагиоклаз-калиевый полевой шпат — кварц» показало закономерное расположение фигуративных точек в области анхиэвтектических составов двойной (Pl — Q) и тройной эвтектик и вдоль котектических линий между ними. Такая закономерность позволяет утверждать, что образование рассматриваемых пород контролируется физико-химическими законами, управляющими фазовыми отношениями в данной системе.

4. Физико-химическое рассмотрение путей кристаллизации различных изученных гранитных тел и их серий свидетельствует

о выдержанной направленности эволюции сиалической части естественного ряда последовательно образованных гранитоидов: кварцевые диориты → гранодиориты → существенно плагиоклазовые граниты → существенно микроклиновые граниты. В процессе кристаллизации пород этого ряда выделяются следующие стадии: кристаллизация надэвтектического плагиоклаза → котектическая кристаллизация плагиоклаз + кварц → кристаллизация тройной эвтектики плагиоклаз + калиевый полевой шпат + кварц. Собственно граниты являются конечным членом указанного естественного ряда, и, соответственно, знаменуют конечную стадию эволюции-кристаллизации родоначальной гранодиоритовой — гранитной магмы.

5. Количественно-минералогические составы метасоматических гранитоподобных пород (например, Беломорья) на фазовой диаграмме отчетливо отклоняются от области анхиэвтектических составов.

6. Геологические и петрологические исследования эпигенетических нисходящих естественных рядов интрузивных и экструзивных пород эпохи хогландия-иотния Балтийского щита (Полканов, 1953—1956) установили, что важнейшими процессами образования щелочноземельных рядов магм-пород платформенных областей являются процессы палингенеза, ассимиляции и кристаллизационной дифференциации.

7. Точный количественно-минералогический состав пород семейства гранитоидов должен служить не только для целей классификации, но и иметь глубокое генетическое значение согласно достижениям современных физико-химических экспериментов. Как показано исследованиями ЛАГЕД АН СССР, образование анхиэвтектических гранитов происходит на протяжении всего огромного интервала ранней истории Земной коры от 3600 до 1600 млн. лет, свидетельствуя о ведущей роли для всех известных геологических эпох — магматических процессов, обусловливающих появление расплавов анхиэвтектического гранитного состава.

МЕХАНИЗМ ПОВЕДЕНИЯ ВОДЫ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ СИЛИКАТОВ

Ж. Виар (J. Wyart)

Франция

Хорошо известно, что вода по отношению кремнезема и тектосиликатов обладает значительной растворяющей способностью при повышении температуры и давления. В этих условиях силикатные стекла раскристаллизовываются; метастабильные формы

эволюционируют до равновесных форм; осадки метаморфизуются и, возможно, гранитизируются; обмен ионов, наблюдаемый в полевых шпатах, весьма отличается от обмена, полученного при повышенной температуре в сухих системах.

Чтобы определить механизм этих реакций с участием воды, можно маркировать определенные молекулы воды и, таким образом, проследить их поведение в реакциях с силикатами.

Именно это мы осуществили, использовав воду, обогащенную O^{18}. Нам удалось оценить проникновение этой воды в твердую фазу и показать, что обмен кислорода воды с кислородом силикатов был тем более существенным, чем более было проявлено (проявило себя) изменение фазы, например раскристаллизация стекла или расплавление смеси силикатов.

БЫСТРЫЙ АНАЛИЗ ПОРОД ПРИ ПОМОЩИ КВАНТОМЕТРА. ПРИЛОЖЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ К НЕСКОЛЬКИМ ГРАНИТНЫМ МАССИВАМ ФРАНЦИИ

М. Рубо (M. Roubault)

Франция

1. Автор излагает существенные особенности Исследовательского центра в Нанси, которым он руководит: Исследовательский центр по петрографии и геохимии — организация, зависящая от Национального Центра научных исследований; и центры радиогеологических исследований, созданные в результате сотрудничества между университетом в Нанси и Комиссариатом Атомной энергии.

Он кратко оценивает их лаборатории и оборудование и, в частности, настаивает на употреблении спектрографа с диффракционной решеткой с прямой регистрацией, или квантометра.

Этот аппарат, используемый в течение нескольких лет в металлургической промышленности, впервые для анализа горных пород (главные элементы — примеси) был использован в Нанси.

Излагается описание метода и трудностей, встретившихся при употреблении аппарата для плотных, не электропроводных пород.

Автор обращает внимание на достигнутую чувствительность (точность) определений и показывает, как группа исследователей Нанси провела реализацию стандарта, состав которого был с успехом представлен на рассмотрение многочисленным европейским лабораториям.

Квантометр оказал помощь во многих случаях, которые описаны во второй части сообщения.

Отдельные исследования северного обрамления гранита Лис (Пиренеи) и его связь (контакты) с палеозойским обрамлением.

Общие исследования некоторых гранитов Бретани и Вогезов — исследования локализации урана в некоторых гранитных массивах Вандеи и Фореза (Центральный массив).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ САЯНА

Ю. С. Слепнев

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов МГ и ОН СССР

1. Редкометальные гранитные пегматиты формировались в два этапа: собственно пегматитовый (включая автометасоматоз) и более поздний по времени (наложенный), подразделенный на пневматолито-гидротермальную и гидротермальную стадии. Интенсивное развитие наложенных процессов замещения в пегматитах обусловлено неспокойными тектоническими условиями в период их формирования.

2. На различных этапах и стадиях процесса минералообразования происходит выделение определенных парагенетических ассоциаций минералов. Минералы каждой ассоциации характеризуются своими содержаниями типоморфных элементов (Rb, Ta, Nb, Mn, Sc, Sr и др.) и их индикаторными отношениями.

3. В редкометальных гранитных пегматитах химическими методами, фотометрией пламени, количественно-спектральными и спектральными анализами к настоящему времени установлено 43 химических элемента, играющих различную роль в строении пегматитов. Различные сочетания и соотношения этих элементов и обусловливают все разнообразие химико-минералогического состава редкометальных пегматитов. Поведение каждого элемента в процессах минералообразования зависит от изменения физико-химических условий и в первую очередь концентрации элемента, а также способности элементов изоморфно замещать друг друга в различных кристаллических постройках. Изменение физико-химических свойств среды происходит в ходе кристаллизации вещества, а также в процессе метасоматоза и грейзенизации.

4. На основании данных по среднему минералогическому составу редкометальных пегматитов и результатов полных химических анализов большинства минералов вычислен средний химический состав пегматитов (главные компоненты) и установлена степень концентрации и рассеяния некоторых элементов по сравнению со средним содержанием этих же элементов в материнских гранитах. По содержанию кремния, алюминия и натрия редкометаль-

ные пегматиты и материнские граниты практически не различаются. В отличие от гранитов пегматиты обогащены литием, рубидием, бериллием, цезием, ниобием, танталом и другими редкими элементами. В то же время в отличие от пегматитов граниты содержат в 1,5 раза больше калия и в 3—4 раза больше кальция.

5. На ранних стадиях развития пегматитового процесса рубидий, таллий, галлий рассеиваются в кристаллической структуре микроклина и раннего мусковита. Ниобий и тантал образуют танталит-колумбит (незначительное количество) или рассеиваются в кристаллической структуре касситерита, микроклина и мусковита (сотые, тысячные доли процента). Основное количество скандия рассеивается в раннем касситерите, гранате и танталит-колумбите.

6. На заключительных стадиях пегматитового процесса происходит накопление тантала по отношению к ниобию, накапливается также рубидий, галлий, таллий. Содержание скандия заметно уменьшается.

Особенно значительная концентрация тантала (Mn-ниоботанталит) и некоторых других редких элементов происходит в центральной зоне отчетливо зональных пегматитов. Количество рассеянного галлия на поздних стадиях процесса заметно возрастает в мусковите и турмалине поздней генерации. Содержание таллия также резко возрастает (в 4 раза) в мусковите и турмалине поздней генерации.

7. В процессе поздней наложенной альбитизации происходит вынос лития, рубидия, цезия и калия. Эти элементы частично накапливаются в акцессорном холмквистите и биотите вмещающих пород. Содержание галлия и таллия в процессе альбитизации практически не изменяется. Содержание ниобия и тантала увеличивается в 4 раза по сравнению с участками незамещенного пегматита. Ореол рассеяния редких щелочных элементов в процессе интенсивной альбитизации редкометальных гранитных пегматитов достигает нескольких десятков метров.

8. В процессе грейзенизации редкометальных гранитных пегматитов происходит накопление олова (касситерит). Тантал и ниобий рассеиваются в основном в кристаллической структуре касситерита и мусковита, чем объясняется отсутствие в интенсивно грейзенизированных пегматитах минералов группы колумбит — танталита.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АГПАИТОВЫХ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

В. И. Герасимовский

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Агпаитовые нефелиновые сиениты характеризуются.

1. Содержанием большого количества щелочей, причем натрий (10,00% Na_2O) значительно преобладает над калием (5,16% K_2O).

2. Избытком щелочей над алюминием (коэффициент агпаитности около 1,18; среднее из 156 анализов). Этот избыток в расплаве, из которого происходило образование агпаитовых пород обусловил образование не только полевых шпатов и нефелина, но также и ряда других минералов, имеющих в своем составе щелочи (главным образом, натрий) — содалита, эгирина, арфведсонита и разнообразных цирконо- и титаносиликатов (ломоносовит, эвдиалит и др.).

3. Высоким содержанием железа (6,97% Fe_2O_3+FeO), титана (1,03% TiO_2), марганца (0,33% $MnO)\cdot Fe_2O_3 > FeO$. Основная масса железа и титана связана с минералами, богатыми натрием — эгирином, арфведсонитом и титаносиликатами.

4. Значительной концентрацией редких и рассеянных элементов (Nb, Ta, Zr, Hf, TR, Be, B, U и др.). Особенно разнообразны титано- и цирконосиликаты, содержащие натрий (ломоносовит, мурманит, рамзаит, лампрофиллит, эвдиалит, ловозерит и др.).

5. Малой ролью кальция. Типоморфные минералы миаскитовых пород, содержащие кальций (апатит, сфен, флюорит, кальцит) в агпаитовых породах обычно отсутствуют.

Отмеченные выше особенности агпаитовых нефелиновых сиенитов, и в первую очередь избыток щелочей над алюминием, обусловливают своеобразие минералогического состава и парагенетических ассоциаций элементов в минералах названных пород. Данное положение хорошо можно иллюстрировать примерами из геохимии фтора и фосфора. В агпаитовых нефелиновых сиенитах для этих элементов характерна ассоциация с натрием. Фтор входит в состав виллиомита (NaF), арфведсонита и титаносиликатов, содержащих натрий (лампрофиллит, ринколит и др.), а фосфор в состав ломоносовита ($Na_2Ti_2Si_2O_9\cdot Na_3PO_4$). В миаскитовых породах названные элементы обычно ассоциируют не с натрием, а с кальцием: в них вместо виллиомита и ломоносовита появляются флюорит (CaF_2) и апатит $Ca_{10}(PO_4)_6(F, OH)_2$.

Агпаитовые нефелиновые сиениты отличаются от миаскитовых более высоким содержанием щелочей, железа, марганца, титана, редких и рассеянных элементов (Nb, Ta, Zr, Hf, TR, Ga, Be, Li, U), а также Cr, Ni, V, Zn и Cl, но меньшим количеством кремнезема, алюминия, кальция и углекислоты.

Концентрация большинства редких, рассеянных элементов (Nb, Ta, Zr, Hf, TR, Ga, Be, Th, U) и ряда других (Mn, Zn, Cl) в агпаитовых нефелиновых сиенитах выше, чем в иных типах магматических пород. По содержанию редких и ряда других элементов агпаитовые породы больше сходны с кислыми, чем с ультраосновными и основными породами.

Закономерности распределения редких и рассеянных элементов в нефелиновых сиенитах обусловлены геохимической историей петрогенных элементов. Например, в Ловозерском массиве содержание редких элементов коррелируется с рядом петрохимических параметров. В нем от пород первой интрузивной фазы к третьей с уменьшением значения величин параметров «$-Q$» и «a» при одновременном увеличении «$\bar{c}$», «S» и коэффициента агпаитности наблюдается возрастание количества редких, рассеянных (Nb, Ta, Zr, Hf, TR, Ga, Rb, Li, Cs, U), а также и некоторых других (Zn, Pb, Cr, Ni, V, B, Cl) элементов. В породах одной и той же интрузивной фазы отмеченная закономерность проявляется не всегда.

Особенности геохимии и минералогии агпаитовых пород в первую очередь определяются соотношением щелочей и алюминия, поэтому из петрохимических параметров (a, b, $\bar{c}$, $-Q$ и др.) наиболее полно их отражает коэффициент агпаитности.

ПОВЕДЕНИЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ И НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

А. С. Павленко

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Для выяснения происхождения щелочных пород и особенностей распределения и поведения в них породообразующих и некоторых редких элементов (TR, Y, Th, U, Nb) привлекаются принцип кислотно-основного взаимодействия компонентов в силикатных расплавах, кристаллизующихся при различных значениях μ_{K_2O} и μ_{Na_2O}, а также представления о диффузионно-магматическом взаимодействии интрузий с вмещающими породами (десиликация и контаминация).

2. Выделение серий различной щелочности проводится при помощи диаграммы парагенезисов гранитоидных пород в зависимости от μ_{K_2O} и μ_{Na_2O} Д. С. Коржинского и аналогичной вновь рассчитанной диаграммы для нефелиновых сиенитов. Последняя включает следующие поля в порядке повышения потенциалов щелочей: мариуполитов (V_H), миаскитов (I_H),

дитроита — роговообманкового миаскита ($II_н$), фойяита — эссекситa ($III_н$), лаурдалита — шонкинита ($IV_н$).

3. Анализ изменения состава серий различной щелочности в отношении виртуальных инертных компонентов (Al_2O_3, (Mg, Fe) O и CaO — для гранитоидных пород, SiO_2, (Mg, Fe) O и CaO — для нефелиновых сиенитов) проводится при помощи треугольных диаграмм в координатах этих компонентов.

Проведенные по роям точек составов гранитоидных и нефелинсиенитовых пород различных фаций щелочности среднепалеозойского комплекса Восточной Тувы схематические линии кристаллизации, указывают на расширение полей кристаллизации щелочных шпатов и в меньшей степени кальций-содержащих темноцветных со смещением эвтектических точек в сторону обогащения (Mg, Fe) O в направлении от I, $V_н$ — $1_н$ фаций к высокощелочным фациям IV, $IV_н$.

4. Анализ петрохимической эволюции серий различной щелочности в отношении SiO_2, Al_2O_3, K_2O, Na_2O, CaO, MgO, ΣFeO проводится при помощи треугольных 7-компонентных диаграмм Л. В. Лодочникова. На основании составов пород щелочно-гранитоидной формации Восточной Тувы и щелочно-габброидных формаций Минусы и Южной Армении установлено, что в дифференцированных сериях различной щелочности по мере повышения кремнекислотности содержания породообразующих компонентов изменяются неодинаково. В серии I поля при неизменном содержании Al_2O_3 и слабом изменении $K_2O + Na_2O$ и ΣFeO резко уменьшаются CaO и MgO. В сериях II — $II_н$ и III — $III_н$ полей, напротив, происходит резкое уменьшение Al_2O_3 и в меньшей степени 1- и 2-валентных оснований при возрастании ΣFeO. Уменьшение отношений $\frac{CaO}{MgO}$, $\frac{MgO}{FeO}$ и $\frac{FeO}{Fe_2O_3}$ к конечным членам дифференциации также усиливается при переходе от I к IV полям.

5. Сумма геологических, петрографических и петрохимических данных по вышеуказанным регионам позволяет выделить следующие генетические типы магматических серий щелочных пород: а) щелочно-габброидный, возникающий из исходных магм базальтового состава в условиях высокой щелочности III — $III_н$ полей с образованием фельдшпатоидных и сиенитовых разностей на ранних стадиях дифференциации; б) дифференцированный, или расщепленный, тип возникает из исходных магм повышенной кремнекислотности гранодиоритового или гранитного состава при резком локальном возрастании щелочности до уровня III — $III_н$, IV — $IV_н$ полей в результате инфильтрационно-магматического взаимодействия с вмещающими породами основного и карбонатного состава. При этом возникают 2 ветви пород: сиенитов и нефелиновых сиенитов, с одной стороны, и грано-сиенитов — щелочных гранитов — с другой.

На 7-компонентных диаграммах серии расщепленного типа характеризуются резким изгибом комплементарных линий; в) десилицированный тип образуется путем отдачи кремнекислоты во вмещающие карбонатные породы с образованием «низкощелочных» нефелиновых сиенитов V_H и I_H полей (мариуполиты, миаскиты).

6. Анализ абсолютных и относительных содержаний индивидуальных TR, Y, ΣTR и Th в гранитоидах и щелочных породах Восточной Тувы показывает их однозначную зависимость от условий щелочности; именно при переходе от низкощелочных полей I, Iн, Vн к высокощелочным IV—IV_H происходит накопление основных TR, ΣTR и Th, а также возрастание отношений типа Ce/Nd. Зависимость поведения элементов переменных валентностей (U, Nb) от щелочности является весьма сложной, однако их содержания в фациях различной щелочности полностью коррелируется между собой.

Распределение и поведение редких элементов подтверждают выдвинутые предположения о происхождении щелочных пород.

7. Петрографический и петрохимический состав серий магматических щелочных пород зависит от кремнекислотности родоначальной магмы, режима щелочности и характера петрогенетических процессов, участвующих в их образовании. Поведение петрогенных и редких элементов в процессах дифференциации магм регулируется общими физико-химическими законами, среди которых одним из ведущих является принцип кислотно-основного взаимодействия компонентов в расплавах.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ЩЕЛОЧНОЙ МАГМЫ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА В СВЯЗИ С ЕГО РИТМИЧЕСКОЙ РАССЛОЕННОСТЬЮ

Л. Н. Когарко, В. П. Волков

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

На основании анализа данных по петрохимии нефелиновых сиенитов дифференцированного комплекса Ловозерского массива делается попытка применить физико-химический анализ для раскрытия генезиса изученных щелочных пород.

1. Дифференцированный комплекс Ловозерского массива состоит из многократно и закономерно чередующихся в вертикальном разрезе «элементарных пачек» пород уртит—фойяит—луяврит. Изучение особенностей петрохимии пород сингенетической серии (уртит — фойяит — луяврит) показало, что роль щелочей связанных в алюмосиликатах (*a*) и их абсолютное суммарное,

содержание в породах падает в ряду уртит — фойяит — луяврит, в то время как насыщенность пород кремнекислотой (Q) возрастает. Эти соотношения связаны линейной зависимостью. В этом же ряду пород происходит увеличение темноцветных компонентов и коэффициента агпаитности.

2. Полученный материал позволяет выявить общую направленность петрохимической эволюции эпигенетического ряда пород Ловозерского массива (I, II и III интрузивные фазы) и сингенетической серии (уртит — фойяит — луяврит). От пород наиболее ранней I интрузивной фазы к III отмечается падение недосыщенности пород SiO_2, происходит уменьшение роли щелочей в алюмосиликатах (a), увеличивается фемичность пород и коэффициент агпаитности.

3. Для выяснения закономерностей кристаллизации щелочной магмы дифференцированного комплекса был проведен физико-химический анализ средних составов пород сингенетической серии на основе экспериментально изученной диаграммы плавкости нефелин — кварц — калиофиллит (Шайрер, Боуэн, 1935). Фигуративная точка среднего состава уртитов попадает в поле нефелина примерно на изотерму 1400° для «сухой» системы $Ne - Kp - Q$. Точки средних составов фойяитов и луявритов ложатся вблизи котектической линии нефелин — полевые шпаты.

4. В целях приближения к природным условиям те же составы нанесены на 4-компонентную гипотетическую диаграмму плавкости нефелин — калиофиллит — кварц — акмит. Можно предположить, что точка состава луяврита на этой диаграмме будет отвечать точке минимума плавкости на котектической поверхности, ограничивающей поле кристаллизации акмита. Показано, что химические составы пород сингенетической серии изменяются в том же направлении, что и составы твердых фаз при кристаллизации магмы, отвечающей по составу среднему нефелиновому сиениту дифференцированного комплекса. На первом этапе кристаллизации такого расплава происходит выпадение в твердую фазу избыточного компонента — нефелина (уртит), на втором — одновременно кристаллизуются нефелин и полевой шпат (фойяит) и на третьем — нефелин, полевой шпат и эгирин (луяврит).

5. Аналогичный анализ средних составов пород эпигенетической серии (I, II, III комплексы) показывает совпадение геологически доказанной последовательности формирования комплексов с направлением линии кристаллизации исходного расплава, отвечающего среднему составу пород Ловозерского массива.

6. Применение физико-химических построений при анализе петрохимических закономерностей позволяет сделать вывод об общности процесса кристаллизационной дифференциации щелочной магмы в материнском очаге (эпигенетическая серия) и сингенетическом ряду пород дифференцированного комплекса.

7. Используя данные А. П. Виноградова, на основании выше-

приведенных простых эвтектических соотношений выводится механизм возникновения слоистости пород дифференцированного комплекса путем ритмической кристаллизации. Слоистость возникает по-видимому, только при определенных соотношениях между скоростями кристаллизации и диффузии, без которых невозможен процесс образования нескольких типов пород из единого первоначально гомогенного магматического расплава.

О КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОМПОНЕНТОВ В РАСПЛАВАХ В СВЯЗИ С ВОПРОСАМИ ГЕНЕЗИСА ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

Л. В. Дмитриев

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Главная особенность равновесной кристаллизационной дифференциации, модель которой выражена в экспериментальных диаграммах плавкости, состоит в том, что она протекает в закрытой системе. Отклонения от идеальных схем кристаллизации в природных комагматических сериях обусловлены тем, что последние формируются в открытых системах. В связи с этим отклонения от равновесной кристаллизационной дифференциации могут быть двух типов.

а) Формирование составов при фракционной кристаллизации может происходить либо при разном парциальном давлении кислотных летучих компонентов, либо при наличии химического поля по щелочности. В этом случае отклонение от идеальной схемы кристаллизации связывается с изменением направлений котектических линий или положений эвтектических точек в системах плавкости.

б) Формирование составов в жидком состоянии в докристаллизационный период под влиянием градиентов температур (термодиффузия) или в поле химических потенциалов компонентов и в первую очередь щелочей (химическая диффузия).

2. С указанных позиций рассматривается изменение отношения $Fe' = Fe^{2+} + Fe^{3+}$ к сумме $Mg + Ca$ в некоторых естественных комагматических сериях. Основной предпосылкой для выбора этого отношения послужило следующее.

При кристаллизационной дифференциации, связанной с образованием и последующим отделением более легкоплавкого остаточного расплава, в последнем отношение $\frac{Fe'}{Mg + Ca}$ должно возрастать при любом направлении смены составов фаз (от основных к кислым, от основных к щелочным или от щелочных к кислым).

При химической диффузии изменение отношения $\frac{Fe'}{Mg + Ca}$ должно быть подчинено другим закономерностям. А именно, железо, обладающее наиболее кислотными свойствами в группе оснований, будет диффундировать в сторону с высоким химическим потенциалом щелочей. Типичные основания Mg и Ca должны двигаться в противоположную сторону, т. е. в сторону с высоким химическим потенциалом кислотных компонентов.

3. Анализ ряда естественных комагматических серий показал, что характер изменения отношения $\frac{Fe'}{Mg + Ca}$ может быть использован в качестве критерия отличия процессов кристаллизационной дифференциации и процессов химической диффузии, принимающих участие в формировании этих серий.

На примере ряда щелочных интрузий Восточной Тувы и Восточных Саян было показано, что одинаковое направление изменения составов от нефелиновых сиенитов к щелочным гранитам (от фазы к фазе и от фации к фации) может быть обусловлено двумя разными процессами, несмотря на кажущуюся близость геологической обстановки.

Увеличение отношения $\frac{Fe'}{Mg + Ca}$ в указанных сериях (от щелочных к кислым) свидетельствует о кристаллизационной дифференциации. Уменьшение этого отношения в тех же сериях говорит в пользу процесса химической диффузии в диффузионном ореоле отраженной щелочности.

ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ

И. Д. Рябчиков

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР

Если в ходе процесса фазового перехода часть вещества удаляется из сферы установления равновесия, то в общем случае поведение микрокомпонента описывается следующим уравнением:

$$\frac{d \ln c_L}{dM_A} = \frac{1 - \sum_{i=1}^{i=n} \frac{dM_{A_i}}{dM_A} K_i - \sum_{i=1}^{i=n} \frac{dK_i}{dM_A} M_{E_i} - \frac{dM}{dM_A} + \frac{1}{c_L} \cdot \frac{dm}{dM_A}}{\sum_{i=1}^{i=n} K_i M_{E_i} + M_L}, \quad (1)$$

где M — общая масса системы; M_A — общая масса всех фаз, выделившихся к данному моменту из первоначально гомогенного

расплава; M_{A_i} — масса i-той фазы, выделившейся из расплава; M_{E_i} — масса части i-той фазы, с которой устанавливается равновесие в отношении микрокомпонента; M_L — масса расплава; m — масса микрокомпонента в системе; c_L — концентрация микрокомпонента в расплаве; K_i — коэффициент распределения микрокомпонента между i-той фазой и расплавом — $K_i = \frac{c_i}{c_L}$, где c_i — концентрация микрокомпонента в части i-той фазы, находящейся в равновесии с расплавом.

Среди фаз, выделяющихся из расплава, могут быть несколько кристаллических, газообразная фаза или вторая жидкость.

В некоторых частных случаях уравнение (1) принимает значительно более простой вид и из него выводятся формулы, при помощи которых легко подсчитать, как изменяются концентрации микрокомпонента в различных фазах в ходе процесса фазового перехода.

В частности, для системы, в которой наряду с кристаллическими фазами выделяется вторая жидкость или газообразная фаза, выводится следующее уравнение:

$$c_L = c_0 \left(r_F + r_S \frac{M_L}{M} \right)^{\frac{r_F K_F + r_S K_S - 1}{r_S}}, \qquad (2)$$

где c_0 — концентрация микрокомпонента в расплаве до начала кристаллизации; K_S — комбинированный (средневзвешенный) коэффициент распределения для кристаллических фаз; K_F — коэффициент распределения для второй флюидной фазы; r_F и r_S — пропорции, в которых вторая флюидная фаза и кристаллы выделяются из расплава.

Предполагается, что K_S, K_F, r_S и r_F — постоянные; кристаллизация идет по фракционному пути, т. е. кристаллы удаляются из сферы установления равновесия сразу после выделения, но равновесие в отношении микрокомпонента достигается между расплавом и всей массой второй флюидной фазы.

Анализ выведенных уравнений и примеры расчетов по ним показывают, что прохождение концентраций микрокомпонентов в ходе процесса фазового перехода через экстремум возможно, когда величины коэффициентов распределения варьируют в широких пределах, а это возможно в том случае, когда процесс происходит в широком интервале температур и составов фаз. Начало выделения новой фазы должно вызвать появление точек излома на кривых вариаций концентраций микрокомпонента в различных фазах.

Вследствие того, что состав гранитной магмы близок к эвтектике, прохождение концентраций малых элементов через экстре-

мум или излом в ходе ее кристаллизации на собственно магматическом этапе менее вероятно, чем при фракционной кристаллизации базальтовой магмы. Однако на поздних стадиях дифференциации гранитной магмы прохождение концентраций малых элементов через максимум или минимум становится возможным вследствие накопления летучих в остаточном расплаве, что приводит к понижению температуры кристаллизации и изменению химизма жидкой фазы. Появление точек излома на кривых вариаций концентраций микрокомпонентов особенно вероятно в тех случаях, когда от гранитной магмы отделяется газообразная или вторая жидкая фаза.

Эти положения в общем подтверждаются обзором литературных данных по распределению редких и рассеянных элементов в расслоенных массивах основных и ультраосновных пород, в многофазных гранитных интрузивах и по генерациям минералов в гранитах и пегматитах.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ И ИХ ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Г. Б. Свешников

Геологический факультет Ленинградского государственного университета

Электрохимические процессы, протекающие на месторождениях электроннопроводящих руд изучались главным образом в связи с использованием обусловливаемых ими естественных электрических полей в электроразведке. Проведенные в последние годы полевые и экспериментальные исследования над сульфидными рудами показывают, что эти процессы имеют также большое геохимическое значение.

Сульфидное рудное тело можно рассматривать как своеобразный сложный гальванический элемент. Подобный элемент возникает при наличии электронной проводимости руд и изменений в химическом составе вод, циркулирующих на разных глубинах. Катод этого элемента располагается в верхней части залежи и пространственно отвечает зоне вторичного обогащения. Здесь под действием естественного электрического тока концентрируются катионы металлов. В ходе катодной реакции выделяется сероводород, который осаждает вторичные сульфиды тяжелых металлов. При этом осаждение вторичных сульфидов регулируется величиной потенциала восстановления на катоде. Потенциал сульфидного катода изменяется в пределах $+1{,}0 - +0{,}4$ вольта. Для ионов серебра и меди потенциалы восстановления соответствуют $+0{,}72 - +0{,}4$ вольта. Поэтому указанные металлы и накапливаются в зоне вторичного обогащения. Потен-

циалы других металлов находятся за пределами изменения потенциала катода и вторичные сульфиды этих металлов не образуются. Катодные процессы на сульфидных рудах могут рассматриваться как один из наиболее важных факторов в образовании вторичных сульфидов на сульфидных месторождениях.

Анод гальванического сульфидного элемента располагается на глубине в зоне первичных руд. Первичные руды могут подвергаться анодному растворению. В результате этого процесса на больших глубинах возникают окисленные минералы и самородная сера. Факты находок окисленных минералов и самородной серы в зоне первичных руд колчеданных месторождений достаточно хорошо известны.

Кроме гальванического элемента, который охватывает целиком рудную залежь, определенное геохимическое значение имеют микрогальванические элементы, возникающие на поверхности сульфидных руд. Эти элементы образуются при соприкосновении электронопроводящих минералов, имеющих разные электродные потенциалы, с циркулирующими около рудной залежи водами. В результате действия электрических токов, возникающих в микрогальванических элементах, происходит электрохимическое растворение относительно электроотрицательных минералов и обогащение окружающей среды ионами тяжелых металлов входящих в их состав. При наличии некоторой циркуляции вод процесс электрохимического растворения может продолжаться длительное время, а образующиеся повышенные содержания ионов тяжелых металлов удаляются от рудного тела на значительное расстояние.

Схематически электрохимические реакции представляются в следующем виде: на электроотрицательном сульфиде (сфалерит — галенит) $MeS - 2e \rightarrow Me^{2+} + S^{\circ}$, а на электроположительном сульфидном минерале — $MeS + 2e \rightarrow Me^{\circ} + S^{2-}$. Таким образом, наряду с обогащением тяжелыми металлами происходит обогащение циркулирующих через рудную залежь вод ионами серы различной валентности.

Электрохимические процессы, происходящие на поверхности сульфидных руд, могут являться причиной образований солевых ореолов рассеяния тяжелых металлов на «слепых» сульфидных месторождениях. Такого типа ореолы были установлены на ряде глубокозалегающих месторождений Рудного Алтая и Центрального Казахстана.

Микрогальванические элементы имеют существенное значение и при формировании зон окисления и вторичного обогащения. В частности, скорость окисления сульфидных руд существенно зависит от структурных соотношений минералов в рудах. Вполне очевидно, что скорость растворения увеличивается в случае, когда проводящие сульфиды цементируют непроводящие минералы и руда приобретает высокую электропроводность. При этом имеет значение также соотношение площадей катодных и анодных участ-

ков на поверхности руды. Если анод имеет бо́льшую площадь, чем катод, то растворение анода происходит медленнее, чем в случае обратного соотношения площадей.

В зоне вторичного обогащения, в результате действия микрогальванических элементов в вкрапленных рудах, включения которых состоят из пирита и халькопирита, халькопирит замещается халькозином. Это замещение происходит при наличии кислой среды и сульфатов меди в рудничных водах. Подобные условия характерны для месторождений медно-порфировых руд.

Естественные электрохимические процессы имеют также существенное значение в миграции и распределении элементов в водной среде, окружающей сульфидные месторождения.

В результате проведенных исследований устанавливается существенная роль электрохимических явлений в геохимических процессах, происходящих на сульфидных месторождениях. Отмеченные закономерности имеют весьма важное значение для познания процессов гипергенеза и практического их использования при поисково-разведочных работах.

О ПРИЧИНАХ ФОРМИРОВАНИЯ РУДНЫХ ПРОВИНЦИЙ

А. И. Тугаринов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Современная гипотеза гидротермального рудообразования, основанная на представлениях об отделении остаточных растворов, обогащенных летучими и рудными компонентами из охлаждающегося магматического очага в результате кристаллизационной дифференциации, содержит ряд неустранимых противоречий. В отдельных случаях эта концепция опровергается прямыми геологическими наблюдениями.

2. Проведенные исследования геохимических особенностей ряда эндогенных метасоматических месторождений железо-рудного и свинцового состава в Центральной Азии с изучением изотопного состава свинца пород и руд и их абсолютного возраста показали, что существенную роль в качестве источника вещества рудных залежей играет комплекс вмещающих осадочно-метаморфических пород.

3. Рассмотрение существующих в мировой литературе данных об эволюции условий осадконакопления и концентрации рассеянных в осадках редких элементов на протяжении геологической истории Земли свидетельствует о существующей закономерной последовательности во времени между образованием обогащенных элементами осадков и последующим возникновением в тех же

продуктивных толщах под влиянием позднейшего магматизма эндогенных рудных залежей.

4. Автор делает вывод о том, что главным фактором, определяющим дифференциацию земного вещества и приводящим в конечном итоге к рудным образованиям, является не магматический процесс, а процесс осадкообразования. Именно с него и начинается зарождение рудной провинции.

5. В геологической истории Земли наблюдается нарастающее с возрастом осложнение как состава осадков, так и эндогенных месторождений. Оба эти процесса обусловлены возрастающей ролью в осадкообразовании явлений биогенеза, впервые фиксируемого в земной коре около 3000 млн. лет назад и достигших максимального развития в настоящее время.

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЯВЛЕНИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОСЛЕМАГМАТИЧЕСКОГО МЕТАСОМАТОЗА И РУДООБРАЗОВАНИЯ В ГРАНИТОИДАХ

А. А. Беус

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов МГ и ОН СССР

1. Изучение геохимических явлений, происходящих в гранитах в стадию высокотемпературного послемагматического метасоматоза, является ключом к пониманию закономерностей, определяющих формирование и поведение рудообразующих растворов.

2. Гранитоиды, характеризующиеся широким развитием метасоматических взаимоотношений между двумя главными минералами (микроклином и плагиоклазом), могут рассматриваться как неравновесные ассоциации, образованные в условиях инертного поведения двух компонентов. Развитие такой неравновесной ассоциации в зависимости от относительной активности вполне подвижных сильных оснований в минералообразующем растворе направлено в сторону кварц-слюдяно-микроклинового или кварц-слюдяно-альбитового парагенезиса.

3. Возможные направления изменения состава гранитоидной породы в зависимости от изменения активности вполне подвижных компонентов могут быть успешно проанализированы на тетраэдрической диаграмме состав — парагенезис Si — Al — K — Na. Анализ этой диаграммы после нанесения составов исходных, промежуточных и конечных продуктов метасоматоза, позволяет в каждом конкретном случае объективно судить о преобладающей активности тех или иных компонентов на данной стадии преобразования породы, а также о факторах, стимулирующих развитие процесса.

4. Закономерное изменение активности компонентов в растворах, производящих метасоматическое преобразование гранитоидов, является функцией эволюции режима кислотности-щелочности растворов в ходе процесса. Могут быть намечены две главных группы факторов, определяющих направление эволюции химического состава высокотемпературных послемагматических растворов: а) изменение внутренней структуры растворов как следствие изменения интенсивных параметров системы — температуры и давления; б) изменение химического состава растворов в результате их взаимодействия с вмещающими породами.

5. Физико-химические предпосылки позволяют утверждать, что в надкритических условиях в водном растворе, находящемся в области высоких давлений, должна быть резко проявлена тенденция к комплексообразованию. При этом надкритический раствор будет характеризоваться повышенной активностью сильных оснований (в первую очередь, калия) и низкой активностью кислотных анионов, связанных в прочные комплексы.

6. Увеличение кислотности растворов по мере снижения температуры и перехода из надкритического в гидротермальное состояние находит объяснение с точки зрения представлений о закономерном распаде высокотемпературных ацидокомплексов при появлении жидкой фазы H_2O. Большое значение при этом имеет изменение давления в системе при тектонических процессах.

7. Взаимодействие растворов с вмещающими гранитами в противоположность тенденции к увеличению их кислотности в результате изменения внутренней структуры ведет к нейтрализации и увеличению щелочности растворов. На ранних стадиях метасоматоза первая тенденция является определяющей, поздние же стадии процесса характеризуются прогрессирующим увеличением щелочности растворов.

8. Отмеченные геохимические особенности процесса высокотемпературного метасоматоза в гранитоидах четко проявляются в обычной последовательности стадий высокотемпературного преобразования гранитов:

Ранняя микроклинизация (ведущая активность калия).

Ранняя альбитизация (ведущая активность натрия).

Грейзенизация (на ранних этапах максимальная активность кремния — окварцевание, затем алюминия — топазизация, ослюденение).

Поздняя альбитизация (ведущая активность натрия).

Поздняя микроклинизация (ведущая активность калия).

Рудные концентрации в процессах высокотемпературного послемагматического метасоматоза образуются в результате увеличения щелочности растворов, вызывающего распад подвижных комплексных соединений рудных компонентов. В стадии ранней альбитизации и грейзенизации увеличение щелочности происходит на передовом фронте метасоматоза. На поздних щелочных стадиях оно определяется общим развитием процесса.

О МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОЙ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ ГРАНИТОИДНЫХ ИНТРУЗИЙ

В. Л. Барсуков

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Металлогенически специализированной интрузией мы называем интрузию, которая содержит в неизменных вторичными постмагматическими процессами разностях в 3—5 раз большее количество какого-либо рудного элемента по сравнению с кларком и с которой генетически связаны рудопроявления этого элемента.

2. Металлогеническая специализация гранитоидных интрузий проявляется только в отношении ограниченного числа рудных элементов. Так из рассмотренных шести рудных элементов металлогеническая специализация интрузий проявляется у Sn и B и отсутствует у Mo, W, Pb и Zn.

3. Парциальное давление галоидов в равновесном магматическом газе не может обеспечить того парциального давления галоидных соединений большинства рудных элементов, которое необходимо для увеличения содержания в расплаве рудных элементов в несколько раз за счет наполнения летучих хлоридов металлов. Кроме того, термодинамический анализ показывает, что галоиды в гранитоидном расплаве связаны с петрогенными, а не с рудными элементами.

Поэтому повышение содержания некоторых рудных элементов в металлогенически специализированных интрузиях не может объясняться их накоплением при эманационной дифференциации магматического расплава в виде летучих хлоридов и, вероятно, фторидов.

4. Полученные за последнее время данные свидетельствуют о наличии двух способов возникновения металлогенически специализированных по Sn и B интрузий: путем глубинной ассимиляции материала вмещающих пород верхнего структурного яруса на путях продвижения и месте становления интрузий и путем, вероятно, палингенного преобразования осадочно-метаморфических пород на месте зарождения магматического очага.

Проявление того или другого способа возникновения металлогенически специализированных интрузий должно быть закономерно связано с историей формирования геосинклинальной зоны, а их размещение определяется общим структурным планом зоны, с чем, вероятно, и связано появление металлогенических поясов. Состав преобразуемых в гранитоидную магму или ассимилируемых гранитоидной магмой пород не только определяет их металлоносность, но и предопределяет их петрохимический облик и характер дифференциации, что приводит к разному перераспределению рудных элементов при дифференциации магматического

очага и в конечном счете к появлению разных типов месторождений Sn и B.

5. Поскольку источником рудного вещества, фиксирующегося в гранитоидных интрузиях, являются песчано-сланцевые и эффузивно-осадочные породы верхнего или нижнего структурного яруса земной коры, то очевидно, что металлогеническая специализация гранитоидов может иметь место для тех элементов, содержание которых в песчано-сланцевых и эффузивно-осадочных породах колеблется в широких пределах и достигает достаточно высоких содержаний. К сожалению, нам пока неизвестны закономерности накопления рудных элементов при процессах формирования осадочно-метаморфических пород в разных геолого-структурных и палеогеографических условиях. Но сравнение кларков рудных элементов в базальтах, песчано-сланцевых толщах и гранитах все же позволяет в первом приближении предсказать возможность или невозможность проявления металлогенической специализации гранитоидов для ряда рудных элементов.

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ КАК ИНДИКАТОРЫ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ПОИСКАХ И РАЗВЕДКЕ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Л. И. Овчинников

Институт геологии Уральского филиала АН СССР (Свердловск)

На материале уральских интрузивных массивов, магматогенных рудных месторождений и окружающих их метаморфических зон выявлены некоторые общие закономерности распределения элементов-примесей. Эти закономерности могут быть использованы в практических целях для: а) расчленения интрузивов различного происхождения и месторождений разных типов; б) раскрытия строения рудных тел и распределения металлов-спутников, а также вредных примесей в них; в) поисков скрытых рудных тел. Фактические данные относятся к таким элементам-примесям, как Co, Ni, Ti, V, Cr, Au, Ag, Cd, Mo, Ge, TR, P, As, Rb, Hg, Sb, Zn, Se, Te и др.

Закономерности распространения элементов-примесей в связи с эндогенными рудными месторождениями и магматическими массами в качестве первоисточников последних определяются сочетанием ряда факторов, обусловленных как их концентрацией в «первичных» магматических источниках, так и условиями миграции. Хорошим примером практического использования различных содержаний элементов-примесей в разных исходных маг-

мах может служить рубидий. Среди гранитоидов и сиенитов, а также и эффузивных аналогов распространены производные как габбровой, так и гранитной магм. Гранитоиды и сиениты габброидного происхождения единственно продуктивны в отношении контактово-метасоматического и некоторых других типов оруденения. Концентрация рубидия в гранитной и габбровой магмах резко различна: гранитоиды габбрового ряда значительно обеднены рубидием и в них отношение K : Rb по сравнению с гранитами гранитного ряда возрастает в десятки раз. Средние величины этого отношения соответственно равны 1600 и 190 при колебаниях от 510 до 5000 в первом случае и от 415 до 58 — во втором. По Д. С. Штейнбергу и В. Г. Фоминых, распознаются гранитоиды габбрового ряда также и по содержанию титана и ванадия.

Распределение элементов-примесей между рудными месторождениями разных типов в рудных телах и окружающих их ореолах подчиняется принципиально одной универсальной закономерности, обусловленной весьма малой их концентрацией по сравнению с рудообразующими элементами, элементами, создающими минерал-хозяин. В основе пространственного распределения элементов-примесей лежит их значительно меньшая подвижность при инфильтрации или диффузии по сравнению с подвижностью последних. В конкретных геологических условиях эта закономерность обязательного отставания элементов-примесей может проявляться весьма различно и иметь разное прикладное значение.

Установленная закономерность существенно дополняет характеристику изменчивости оруденения в эндогенных месторождениях. Она должна учитываться при выборе методики опробования и определении необходимой плотности наблюдений. Содержание элемента-примеси в каждой данной пробе определяется не только содержанием минерала-хозяина, но и пространственным положением пробы в рудном теле или зоне, ее положением относительно путей проникновения растворов. Последнее условие часто может быть преобладающим и изменять содержание элемента-примеси при постоянстве содержания главного компонента в сотни раз.

Элементы-примеси необходимо использовать и для решения серьезных геологических задач. Они могут служить при изучении структуры месторождений показателями, вскрывающими механизм формирования рудных тел и пространственное положение рудоконтролирующих структурных элементов. Элементы-примеси и размеры их содержаний в рудных минералах, окружающих рудные залежи метаморфизованных горных пород, могут служить показателями близости рудных тел и даже их масштабов. Изучение поведения элементов-примесей в этом случае позволяет, в частности: а) выделить системы разрывных нарушений, по которым происходило движение рудоносных растворов; б) оконтурить перспективные площади, в пределах которых возможно обнару-

жение скрытых рудных тел; в) определить глубину залегания рудоносного горизонта.

Элементы-примеси могут служить индикаторами относительной температуры образования месторождений и степени их удаления от источника.

О КИСЛОТНОСТИ-ЩЕЛОЧНОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

А. А. Попов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Экспериментальные методы: анализ состава жидких включений по водным вытяжкам из минералов гидротермальных жил и опыты по взаимодействию горных пород с водой и водными растворами позволяют произвести приближенную оценку физико-химических свойств гидротермальных растворов.

2. Установленная Хемли зависимость между температурой, pH[1] и концентрацией иона K^+ при реакциях гидролитического изменения калиевого полевого шпата в калиевую слюду и каолин может быть (с известными допущениями) приложена к изучению гидротермального процесса на конкретных месторождениях, в которых наблюдается серицитизация боковых пород.

3. Знание температуры и концентрации ионов K^+ гидротермального раствора, производящего серицитизацию, позволяет оценить пределы кислотности-щелочности в этом процессе.

4. Концентрация иона K^+, установленная по водным вытяжкам из минералов полиметаллического месторождения Уч-Очак (Таджикская ССР) и баритового месторождения Чорди (Грузинская ССР) оценивается в $n \cdot 10^{-1}$ *г-ион/л*, а по проведенным нами гидротермальным опытам с боковыми породами этих месторождений на 2—3 порядка ниже.

5. Парагенезис галенита и серицита, наблюдаемый на месторождении Уч-Очак, в сочетании с данными по предполагаемой концентрации ионов K^+ в гидротермальном растворе, указывает, что при температурах 200—300° pH этого раствора не поднимался выше 6.

6. Аналогичные данные по месторождению Чорди, на котором не наблюдается столь тесный парагенезис барита и серицита также позволяют рассмотреть возможность серицитизации боковых пород различными типами растворов.

---

[1] pH следует понимать как измеренный в стандартных условиях.

ОЦЕНКА ЗНАЧЕНИЙ pH УГЛЕКИСЛЫХ ГИДРОТЕРМ

С. Д. Малинин

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Характер протекания многих природных гидротермальных процессов обусловлен величиной pH среды, поэтому знание режима кислотности-щелочности гидротерм в ходе их эволюции представляет практический интерес, между тем прямое измерение pH гидротермальных растворов в условиях повышенных температур и давлений связано с большими методическими трудностями.

2. В качестве одного из возможных подходов к решению этой проблемы в частном случае является оценка pH в углекислых водных термах по экспериментальным данным о растворимости углекислоты и карбонатов в углекислотных водных растворах в гидротермальных условиях.

3. Расчет pH насыщенных углекислотой растворов производился по уравнению $\mathrm{pH} = -\frac{1}{2}\lg m\,\mathrm{CO_2}$; расчет pH углекислых растворов, равновесных с карбонатами (кальцитом), — по уравнению $\mathrm{pH} = -\lg \frac{K_1' m\cdot \mathrm{CO_2}}{m\,\mathrm{CaCO_3}}$, где $m_{\mathrm{CO_2}}$ и $m_{\mathrm{CaCO_3}}$ — соответствующие растворимости, полученные экспериментально, K_1' — кажущаяся первая константа диссоциации угольной кислоты, температурная зависимость которой выражается теоретическим уравнением $\lg K_1' = \frac{3100}{T} + 53{,}52 - 20\lg T$.

4. Результаты расчета показывают, что водные растворы углекислоты в широком интервале давлений от единиц до 200 *атм* и температур от 100 до 300° меняют pH от 4,5 до 3 ед., те же растворы в равновесии с карбонатами — от 5,5 до 4 ед.

5. Наиболее резкое изменение pH углекислых гидротерм в ходе их эволюции происходит при низких давлениях, так как pH уменьшается с давлением более резко в области низких значений давления. В то же время наиболее резкий скачок pH (уменьшение) при переходе от системы вода — углекислота к карбонатным происходит при низких температурах.

6. Таким образом, наиболее интенсивное изменение составов рудообразующих растворов, вызванное изменением pH, следует ожидать скорее в близповерхностных и низкотемпературных условиях, чем в глубинных и высокотемпературных.

ОСНОВНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОБСТАНОВКИ И ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОТЕРМ ОБЛАСТЕЙ СОВРЕМЕННОГО ВУЛКАНИЗМА

В. В. Иванов

Лаборатория вулканологии АН СССР

1. Характер и интенсивность газогидротермальной деятельности активных вулканических регионов, проявляющейся в выходах вулканических газов, паров и различных термальных вод, определяется рядом факторов: а) степенью активности глубинных магматических очагов и существующими на глубине термодинамическими условиями; б) процессами окисления глубинных магматических и термометаморфических газов при подъеме их к поверхности; в) геотермическими и гидрогеологическими условиями, существующими в верхних частях вулканических массивов.

2. Причины изменений поствулканической газотермальной деятельности весьма сложны и не могут рассматриваться как показатель изменения состава газов, выделяющихся на глубине из магмы. Имеющиеся данные (Шеферд, 1938; Джаггар, 1940; Краускопф, 1957; Уайт и Варин, 1961; Башарина, 1961, и др.) позволяют считать, что во всех случаях из магмы выделяются газы весьма сложного состава, содержащие Cl, S, C, H и другие компоненты. Соотношения основных компонентов в них остаются в широком интервале температур (выше 200—250° С) весьма устойчивыми: $Cl + F < H_2S + S + SO_2 + SO_3 < CO + CO_2 < H_2O$.

3. Изменения состава вулканических эксгаляций обусловливаются в значительной мере вторичными процессами, вызванными изменением интенсивности поступления с глубины высокотемпературных газов и теплового режима газовыводящих каналов, при охлаждении которых начинается конденсация газов и поглощение части их подземными водами. Последние играют важнейшую роль в дифференциации вулканических газов, в разграничении их на две основные группы: высокотемпературные хлористо-сернисто-углекислые (фумарольные) и низкотемпературные сероводородно-углекислые (сольфатарные) газы.

4. Подземные воды принимают непосредственное участие в вулканических извержениях и создают самостоятельные газо-паровые выделения, иногда в виде гидротермальных извержений и взрывов значительной мощности (район Таровера-Вайотапу в Новой Зеландии и др.). Газовый состав последних отражает состав подземных вод, из которых они образовались.

5. В классификации газотермальных эксгаляций областей современного вулканизма следует выделять шесть основных типов: эруптивные, фумарольные, сольфатарные, мофетные, газо-паровые и паровые. Первые три типа имеют вулканическое происхождение, четвертый — может иметь вулканическое, но обычно

имеет гидротермальное, пятый и шестой — гидротермальное происхождение.

6. Сложные условия взаимодействия газов, паров, вод и горных пород в активных вулканических районах не позволяют говорить об «общей схеме», о «единой генетической линии» образования всех термальных вод вулканических областей.

Наличие кислых вулканических газов, термометаморфических процессов, высокого геотермического режима и глубокой инфильтрации атмосферных вод приводит к возникновению в областях современного вулканизма четырех главных геохимических обстановок формирования терм.

7. В верхней окислительной зоне действующих вулканов, при насыщении вод вулканическими газами, образуются сильно кислые, сероводородно-углекислые (*фумарольные*) *термы, сульфатные* или флоридно-сульфатные, сложного катионного состава, часто со свободными H_2SO_4 и HCl. Характерная особенность их состава — высокое отношение K/Na (0,5—1,0) и повышенное отношение Li/Na (до 0,025), что объясняется процессами выщелачивания вулканических пород. В глубинных разновидностях этих терм вероятно присутствие вод магматического происхождения.

8. В глубинной высокотемпературной восстановительной обстановке образуются азотно-углекислые, хлоридные натриевые, почти бессульфатные, высококремнистые перегретые термы, однообразного состава. В формировании их принимают участие газы термометаморфического и, возможно, магматического происхождения.

9. В глубинной восстановительной обстановке, в зоне теплового воздействия магматических очагов (термометаморфических процессов) за счет древних инфильтрационных или остаточных морских вод формируются высокогазонасыщенные углекислые *термы различного ионного состава.*

10. В глубинной восстановительной обстановке, вне влияния магматических и термометаморфических процессов в результате выщелачивания атмосферными водами вулканических пород, образуются только азотные слабоминерализованные щелочные термы.

11. В приповерхностных зонах в результате дегазации и взаимодействия с породами в составе первых трех типов терм происходят существенные изменения.

12. Газогидротермальные выделения играют исключительно важную роль в гидротермальном изменении вулканических пород, значительно большую, как предполагалось раньше, чем роль самих вулканических эксгаляций.

ГРАНИЦЫ ИЗОМОРФНОЙ СМЕСИМОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЕНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

В. В. Щербина, К. И. Якубович

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

В образовании изоморфных смесей действуют две противоположные тенденции.

Первая, лежащая в основе явления изоморфизма, обусловлена свойством веществ переходить в раствор, в данном случае с образованием твердых растворов.

Вторая тенденция, препятствующая этому явлению, обусловлена различием взаимозамещаемых ионов: различием их размеров, их валентностей, их поляризационных свойств и характера химической связи.

Чем сильнее воздействие этой второй тенденции, тем ограниченнее изоморфная смесимость.

Расширению изоморфной смесимости способствует повышение температуры: минерал, выделяющийся в широком интервале температур, более богат изоморфными примесями вначале кристаллизации и значительно беднее в конечных стадиях. Исключением служат накопление изоморфных примесей элементов обладающих более крупными размерами и массами: так, кадмий накапливается в низкотемпературных сфалеритах (отчасти это относится и к таллию), рений — в молибденитах, теллур — в некоторых сульфидах.

При понижении температуры изоморфные смеси, образовавшиеся при более высокой температуре, подвергаются распаду, образуются структуры распада твердых растворов (например, титаномагнетиты). В ходе понижения температуры изменяется и качественный состав изоморфных примесей: в ряду турмалинов магний сменяется железом и далее железо литием и алюминием, более железистые, высокотемпературные сфалериты, обогащенные индием (и иногда германием) сменяются менее железистыми бурыми с галлием и кадмием и наиболее низкотемпературные — безжелезистые клейофаны обогащены кадмием и иногда таллием.

Очень хорошим геохимическим индикатором по своим изоморфным примесям является флюорит, содержащий до 17% редких земель, до 3% стронция и целей ряд труднообъяснимых с позиций кристаллохимии примесей вроде бериллия, алюминия, титана. Флюориты из гранитов богаче иттровыми землями, а связанные со щелочными сиенитами — богаче цериевыми, а также содержат в себе повышенное количество стронция и натрия.

Флюориты, залегающие в доломитах, натрия и свинца почти не

содержат и бедны редкоземельными элементами или их совсем не содержат.

Таким образом, изоморфные примеси служат важным геохимическим индикатором.

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКАЯ СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ МАГМ

Л. В. Таусон

Институт геохимии СО АН СССР

1. Геохимическая история редких и прежде всего рудных элементов в магматическом процессе показывает, что при процессах дифференциации магм не наблюдается значительного обогащения поздних дифференциатов каким-либо из этих элементов.

В случае батолитообразных интрузий максимальные колебания содержаний редких элементов между интрузивными фазами магматических комплексов не превышают 3—4 раз. В случае гипабиссальных интрузий различия в содержаниях редких элементов между интрузивными фазами еще меньше.

2. Количественные данные о нахождении редких элементов в изверженных горных породах показывают, что в неизмененных породах одного и того же петрохимического типа наблюдаются сходные содержания какого-либо редкого элемента, независимо от местоположения интрузий. Провинциальные различия в содержаниях выбранного элемента для данного типа пород обычно не превышают 2—3 раз.

Металлогенической специализации магм в обычном понимании этого слова, предусматривающей резкое обогащение материнской интрузии рудным элементом, месторождения которого с ней генетически связаны, по-видимому, не существует.

3. Источником рудного вещества может являться любая порода благоприятного петрохимического типа. Эта возможность определяется нахождением части атомов рудных элементов в формах, кристаллохимически независимых от породообразующих и обычных акцессорных минералов пород, а также вероятностью существования механизма кислотного выщелачивания при постмагматических процессах, описанного Д. С. Коржинским.

Масштабы выщелачивания и состав переходящего в раствор рудного вещества в значительной мере определяются составом анионной части постмагматических растворов.

4. Наибольшие изменения содержания редких элементов в изверженных породах наблюдаются в разностях, измененных постмагматическими процессами. В этих случаях содержания могут

изменяться в десятки раз. Изучение геохимической истории редких и прежде всего рудных элементов при постмагматических процессах изменения изверженных горных пород является одной из важнейших задач современной геохимии.

ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

А. И. Гинзбург

Всесоюзный институт минерального сырья МГ и ОН СССР

1. Специфической особенностью всех так называемых редких и малых элементов является геохимическая близость их к ряду породо- или рудообразующих элементов, вследствие чего они обычно рассеиваются в кристаллических решетках широко распространенных породообразующих или рудообразующих минералов. Связь петрогенных или рудогенных элементов с их геохимическими аналогами схематически может быть изображена несколько уточненными «геохимическими звездами» А. Е. Ферсмана. Отношение концентрации редкого элемента к концентрации его петрогенного или рудогенного аналога закономерно меняется в ходе развития магматического, пегматитового и гидротермального процесса и в связи с этим, как известно, может быть использовано в качестве индикатора, отмечающего различные стадии развития процесса. Метод индикаторных отношений элементов в последние годы стал широко применяться для решения ряда геологических задач.

2. Образование собственных минералов редких элементов становится возможным только при определенном соотношении концентрации редкого элемента к концентрации его петрогенного или рудогенного аналога. Это отношение концентраций, при котором образуются минералы редких элементов, для каждой «геохимической пары» элементов вполне определенно и варьирует обычно от 1 : 5 до 1 : 20. Отсюда следует, что образование собственных минералов редких элементов может происходить в случае, когда в силу тех или иных геологических и физико-химических условий происходит разделение редких элементов от их петрогенных или рудогенных аналогов.

3. Все редкие элементы в зависимости от характера их геохимической связи с петрогенными или рудогенными элементами могут быть разделены на две группы: всегда легко изоморфно замещающие широко распространенные элементы (K — Rb, Al — Ga, Si — Ge, Zr — Hf, Mo — Re, S — Se и др.) и поэтому обычно находящиеся в рассеянном состоянии, и редкие элементы, которые изоморфно замещают породо- или рудообразующие эле-

менты при наличии ряда благоприятных условий (возможности проявления гетеровалентного изоморфизма, соответствующие кристаллические постройки, значительная «изоморфная емкость» соединений и др.). К последним относятся: K — Cs, Mg — Li, Ca — TR, Ca — Y, Mg — Sc, Si — Be, Ti — (Nb, Ta), Zn — In, Pb — Tl. При осуществлении этих условий редкие элементы рассеиваются, при их отсутствии — накапливаются.

4. При процессах кристаллизации расплава или отложении из растворов происходит как бы некоторое отставание редких элементов от их породо- или рудообразующих аналогов и соответственно с этим относительное накопление редких элементов к концу процесса. В связи с этим к концу процесса обычно наблюдается накопление Rb по отношению к K, накопление Cs по отношению к Rb, Ga по отношению к Al, Ta по отношению к Nb, Hf по отношению к Zr, Se по отношению к S, Re по отношению к Mo и т. д. При развитии метасоматических процессов эта закономерность может нарушаться.

5. На концентрацию редких элементов существенное влияние оказывают летучие компоненты, в первую очередь фтор. В надкритическую стадию процесса фтор транспортирует редкие элементы в форме фторокомплексных соединений в апикальные участки интрузивных тел и в зоны их экзоконтакта, где в силу ряда причин (распад комплексных соединений вследствие уменьшения давления, взаимодействия с вмещающими породами, изменение pH) происходит их накопление. Как показали экспериментальные исследования, проведенные В. С. Соболевым, даже небольшие количества фтора могут переносить большие количества редких элементов. Благодаря этому в ходе развития пневматолито-гидротермальных процессов происходит концентрация лития, бериллия, тантала, редких земель, скандия, по-видимому, также германия (топазы).

6. Исключительно большую роль в деле концентрации редких элементов играют метасоматические процессы, развитие которых приводит к резкому изменению в породах соотношения редких элементов к их петрогенным аналогам. При развитии в гранитах процесса микроклинизации высвобождаются редкие элементы — примеси, входившие в состав плагиоклаза (редкие земли, бериллий), которые при определенных условиях могут концентрироваться на последующих стадиях развития метасоматических процессов. При мусковитизации биотита точно так же происходит высвобождение значительного количества в нем заключенных элементов-примесей (олово, литий, тантал, ниобий, скандий и др.). Аналогичным же образом при нефелинизации и последующей карбонатизации пироксенитов высвобождаются тантал и ниобий, скандий, редкие земли. Таким образом, развитие метасоматических процессов в материнских интрузивных породах является необходимым благоприятным условием для концентрации

редких элементов в постмагматических образованиях. Однако приведет ли такая концентрация к образованию промышленных месторождений зависит от целого ряда других геологических, литологических и структурно-тектонических условий.

7. Сравнивая соотношение элементов в исходных интрузивных породах и в участках их метасоматической переработки, можно устанавливать, какие элементы выносятся из массивов, и искать зоны их концентрации вокруг таких метасоматически измененных массивов.

8. Разделение редких элементов от их породо- или рудообразующих аналогов, обусловливающее возможность их концентрации, осуществляется в природных условиях благодаря ряда обстоятельств.

а) Некоторые редкие элементы характеризуются как литофильными, так и халькофильными свойствами (галлий, германий, таллий). Благодаря их геохимической близости к петрогенным элементам (Al — Ga, Si — Ge, K — Tl) они могут концентрироваться только в сульфидном процессе, в котором их петрогенные аналоги не образуют каких-либо существенных концентраций то только в случае, когда вмещающие породы представлены не алюмосиликатами, а карбонатами.

б) Для редких элементов переменной валентности существенную роль играет окислительно-восстановительный режим, господствующий в процессе рудообразования. Так, в окислительной среде германий, например, будет рассеиваться благодаря его близости к кремнию, в восстановительной же среде он может накапливаться в двухвалентном состоянии.

в) Некоторые редкие элементы с высоким ионным радиусом и халькофильными свойствами (галлий, индий, кадмий) в гидротермальных условиях легко сорбируются сульфидным гелем, вследствие чего многие колломорфные сульфиды обогащены галлием, индием и кадмием.

ОДНОРОДНОСТЬ И СЛУЧАЙНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ГЕОХИМИИ

Д. М. Шоу (D. M. Shaw)

Гамильтонский университет (Канада)

Химическая гомогенность минералов, пород или геологических единиц необходимо оценить прежде, чем интерпретировать результаты, основанные на средних величинах. С теоретической точки зрения гомогенность интересуемого элемента должна быть определена различным путем в зависимости от плана опробования, физических характеристик материала и цели исследования и должна быть выражена в виде дисперсии величин.

Экспериментальные определения гомогенности внушают некоторое сомнение, поскольку полученные расхождения всегда будут содержать в себе аналитическую ошибку. Если этим пренебречь, то могут появиться ложные заключения.

Предполагается, что эмпирическое определение гомогенности может быть выражено следующим образом: «Совокупность объектов может считаться гомогенной, если ее оцененная дисперсия S^2 не превышает значительно оцененной дисперсии S^2a аналитической ошибки». Определение не зависит от уровня опробования и сосредоточивает свое внимание на важности анализа ошибок в относительно неточной науке, такой, как геохимия.

Практическое использование этого определения проиллюстрировано относительно концентрации среднего гранита, сланца, граувакки; использования тенденции анализов поверхности; вариации состава единичного кристалла, используя анализы основных элементов и элементов примесей.

ТИТАН В МАГМАТИЧЕСКИХ ФОРМАЦИЯХ АЛТАЕ-САЯНСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ

И. И. Абрамович, Е. Б. Высокоостровская

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт

На основе систематизации более 1200 химических анализов рассматриваются закономерности распределения титана в разновозрастных магматических породах Горного Алтая, Тувы, Кузнецкого Алатау, Минусинской котловины, Западного и Восточного Саянов.

Показано, что содержание титана в магматических породах в значительной степени определяется их происхождением. Однотипные близкие по возрасту магматические комплексы различных регионов Алтае-Саянской складчатой области характеризуются сходными цифрами содержания титана в породах. Напротив, в гетерогенных магматических образованиях, в том числе сходного петрографического состава, содержание титана иногда оказывается резко различным. В частности, гипербазиты и габброиды — производные базальтоидной магмы — отличаются высоким содержанием титана; в тех же породах — производных перидотитовой магмы — содержание титана ничтожно мало.

Установлено, что наряду с четко проявленной зависимостью содержания титана от степени основности пород наблюдается закономерное обеднение титаном пород поздних интрузивных фаз и жильных дериватов.

Сравнительное изучение содержания титана в эффузивных и интрузивных породах проводится авторами как в плане сопостав-

ления близких по возрасту и составу комагматических образований, так и сравнения названных групп пород в целом, вне зависимости от их возраста и положения в тектоно-магматическом цикле.

Выяснено, что в ходе эволюции магматической деятельности Алтае-Саянской складчатой области, проявляется тенденция обогащения титаном более молодых магматических формаций.

Намечены геохимические критерии титаноносности интрузивных комплексов. Вычислен кларк титана в магматических породах каледонского возраста.

ГЕОХИМИЯ ТИТАНА В ГУМИДНОМ БАССЕЙНЕ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ

А. А. Мигдисов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Монотонному распределению титана в аридных и ледовых отложениях противостоит контрастное его распределение в осадках гумидных и тектонически спокойных бассейнов. Наиболее типичным примером последних на Русской платформе является яснополянский бассейн (C_1), явившийся объектом настоящего исследования.

2. Закономерное распределение титана в осадках яснополянского бассейна определялось процессом химического выветривания. Остальные процессы имели подчиненное значение и вызывали локальные отклонения в распределении элементов либо, суммируясь, подчеркивали его.

3. Концентрация титана в глинистых осадках уменьшается от областей сноса к центральным частям бассейна — параллельно изменению физико-химических (фациальных) условий их накопления.

Геохимическая зональность распределения титана и других элементов-гидролизатов (Al, Ga, Zr и др.), рассмотренная с позиций математической статистики, обнаруживает постепенное уменьшение дисперсии содержания этих элементов в глубь бассейна и усиливающуюся в том же направлении тенденцию к изменению функции их распределения.

4. В миграции Ti и Al преобладающую роль играют механические взвеси. Это видно из сопоставления распределения Ti и Al в глинистых осадках с распределением терригенных минералов и подвижных компонентов (оснований, SiO_2).

5. Коллоидная форма миграции также имела определенное значение в создании геохимической зональности распределения элементов гидролизатов. К этому приводило широкое развитие

процесса гидролиза в корах выветривания, окружавших бассейн. Роль коллоидной формы переноса титана быстро уменьшалась с удалением от областей сноса. Это видно по результатам анализов слабых кислотных вытяжек из пород яснополянского подъяруса.

6. Изучение соотношений титана с другими элементами-гидролизатами (Al, Ga, Zr, Hf, Nb и др.) указывает на большое сходство их поведения в гумидном осадочном процессе.

Однако с изменением физико-химических (фациальных) условий осадконакопления возникают и некоторые различия в их поведении:

а) Коэффициент корреляции Ti и Al уменьшается в глинах от областей сноса к центру бассейна. Это указывает на совместные пути миграции этих элементов близ очага химического выветривания и постепенное их расхождение с удалением от последнего.

б) Частичное нарушение корреляции титана и алюминия в глинистых осадках связано с действием органического вещества, вызывавшего локальное их перераспределение. Миграция титана в виде органических комплексов происходит лишь на незначительное расстояние.

в) Полное разделение титана и редких элементов — гидролизатов с алюминием происходит в ходе осадкообразования крайне редко и вызывается действием интенсивного химического процесса (например, сульфидного выветривания и переноса Al в сульфатных растворах, что имело место на юго-восточной окраине бассейна).

7. Характер распределения Ti, Al и других элементов-гидролизатов в глинистых и песчаных породах диаметрально противоположен. Это является следствием процесса химического выветривания, который, обогащая данными элементами тонкие фракции пород, обедняет ими же песчаные фракции, в результате чего формируются кварцевые мономинеральные пески и каолинитовые глины и бокситы.

В песчаных толщах этот процесс фиксируется в «обратной» (по сравнению с глинами) геохимической зональности распределения элементов-гидролизатов и в увеличении корреляционной связи Ti — Al от областей сноса к центру бассейна. Полученная картина подтверждает, что процессы химического выветривания, действие которых ослабевает в глубь бассейна, продолжают преобразовывать материал осадка даже во время и после его отложения.

8. При распределении титана и его минералов в песчаных осадках бассейна выделяются две области повышенных концентраций: локальные ореолы, непосредственно у области сноса и зона в прибрежной полосе моря. Образование первых обусловлено выветриванием пород обогащенных титаном и его минералами, вторых — действием гидродинамических факторов.

Обе зоны повышенных кларковых концентраций TiO_2 и титановых минералов в песках являются потенциальными носителями россыпных месторождений титана.

ВОЛЬФРАМ, ВАНАДИЙ, ТАЛЛИЙ И ДРУГИЕ МАЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ОКИСИ МАРГАНЦА СОЕДИНЕННЫХ ШТАТОВ АМЕРИКИ И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ С МИНЕРАЛОГИЕЙ И ГЕНЕЗИСОМ ЭТИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

М. Флейшер, Д. Хьюит (M. Fleischer, D. Hewett)

Геологическая служба (США)

Химические, спектрографические и рентгенофлюоресцентные анализы были выполнены для нескольких сотен отобранных образцов окиси марганца, и минеральный состав этих образцов был расшифрован при помощи дебаеграмм. Многие из этих образцов содержат F, V и As в значительных количествах, обычно больше 0,5% каждого.

Рудные месторождения, из которых были собраны образцы, классифицированы на основе геологических данных, на гипогенные, гипергенные и стратифицированные месторождения. Диаграммы частоты встречаемости и содержания малых элементов в этих типах руд и в океанических конкрециях указывают, что W, As и Tl наиболее характерны для гипогенных марганцевых руд и руд, отложенных из горячих источников, в то время как Co, Cu, Li и, возможно, Ni концентрируются при гипергенных процессах.

Минералогическое изучение показывает, что W, V и As преимущественно концентрируются в барий- и свинецсодержащих окисях марганца — псиломелане, голландите и коронадите.

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАГМАТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Ю. А. Балашов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. В настоящее время является установленным факт значительного разделения редкоземельных элементов (р. з. э.) по типам пород. Максимальные колебания состава и содержания р.з.э. наблюдается в нефелиновых сиенитах, гранитах и сиенитах (по величине отношения $\Sigma Ce/\Sigma Y$):

Нефелиновые сиениты	0,8—48
Граниты	1,2—12
Сиениты	1,6—10

2. Исследование распределения р.з.э. по интрузивным фазам дифференцированных массивов, сложенных указанными типами пород, показало, что для эволюции состава р.з.э. в комагматичных сериях пород характерны два направления. К концу магматической дифференциации (в молодых интрузивных фазах) в щелочных массивах Сандык и Кзыл-Омпул (Центральный Тянь-Шань) наблюдается относительное обогащение цериевой группой, а в агпаитовых щелочных массивах — Ловозерском (Кольский п-ов), Илимауссакском (Южная Гренландия), а также в Сусамырском батолите гранитоидов (Центральный Тянь-Шань) — последние интрузивные фазы обогащены иттриевой группой р.з.э.

Две противоположные тенденции в эволюции состава р.з.э. в комагматичных сериях обнаруживаются в отдельных массивах (Сусамыр, Илимауссак) и, очевидно, указывают на многообразие факторов, обусловливающих разделение р.з.э. в магматическом процессе.

3. Одной из важнейших причин, объясняющей тяготение иттриевой группы р.з.э. к породам и интрузивным фазам, сложенным меланократовыми породами, может рассматриваться изоморфное рассеивание р.з.э. преимущественно иттриевой группы в породообразующих Fe-Mg-Ca — силикатах (пироксенах, амфиболах и т. д.) при кристаллизационной дифференциации магматического расплава.

О СРЕДНИХ СОДЕРЖАНИЯХ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ГРАНИТОИДАХ

Е. Б. Знаменский

Институт геохимии СО АН СССР

1. Средние содержания ниобия и тантала, предложенные К. Ранкама для гранитов (на основании анализа 28 образцов гранитоидов Финляндии), выражающиеся величинами $20 \cdot 10^{-4}$% Nb и $4{,}2 \cdot 10^{-4}$% Ta, по-видимому, завышены.

2. Результаты, полученные другими авторами по гранитоидам, касаются распространенности в них только ниобия.

3. На основании анализа представительного материала по гранитоидам Советского Союза (45 проб и пять представительных смесей из 136 проб) вычислены средние содержания ниобия и тантала в них, которые составляют $14 \cdot 10^{-4}$% Nb и $1{.}1 \cdot 10^{-4}$% Ta.

4. Гранитоиды, с которыми генетически связаны редкометальные пегматиты с тантало-ниобиевой минерализацией обнаруживают несколько повышенное содержание ниобия и особенно тантала (в 2 раза) относительно полученных средних значений.

ОБ ИЗУЧЕНИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАМИКТНЫХ НИОБОТАНТАЛАТОВ

Ж. Орсель, Д. Фокье (J. Orcel, D. Fauquier)

Франция

В своих новых поисках в области геохимии радиоактивных минералов В. И. Вернадский придавал большое значение особым превращениям, которым они подвергались под действием распада радиоактивных элементов, содержащихся в этих минералах, а также вследствие изменений среды, в которой они находились.

Известно, что эти превращения представляют проблемы, особенно трудные в случае ниоботанталатов и титанатов урана, тория и редких земель, встречающихся в некоторых типах пегматитов, так как эти преобразования приводят к возникновению настоящих псевдоморфоз.

Эти минералы характеризуются большой сложностью химического состава и структурного беспорядка, возникшего в связи с процессами метамиктизации.

Изучая много лет рекристаллизацию этих минералов под действием нагревания нам было необходимо найти основу, на которой можно попытаться дать точное заключение о первоначальном состоянии этих образований после более тщательного изучения природы их современной гетерогенности.

В этой работе представлены следующие данные.

1. Результаты широкого радиокристаллографического изучения кристаллических фаз, которые появляются в этих минералах под действием прокаливания. Эти фазы не имеют никакого кристаллографического отношения к тому виду, какой они имели в момент их образования, как это показывает также оптическое изучение агрегатов, составляющих эти фазы.

2. Изучение гетерогенности этих минералов в их естественном состоянии не только методом рентгенограммы порошка (дебаеграммы), но также при помощи рентгеноспектрального микроанализа с локальностью от 2 до 4 $мк^2$ (метод Кастена).

3. С кристаллохимической точки зрения эти исследования позволяют определить элементы, которые, по всей вероятности,

инородные для первоначального состава этих минералов, а также дают возможность пересчитать известные химические анализы, используя более простую основу — понятие изоморфных замещений. Можно выразить различные виды ниоботанталатов общей формулой $A_nB_mO_x$, где A представляет Nb, Ta и замещающие их катионы; B — U, Y и Ca (для группы пирохлора) и замещающие их катионы.

На основе этих данных мы предприняли серию синтезов, первые результаты которых здесь и представлены: фергусонит, ниобат урана (смесь этих двух псевдогексагональных фаз), орторомбический ниобат иттрия, который соответствует самарскиту и эвксениту. При добавлении кальция к любому ниоботанталату этого типа была получена кубическая фаза, изоморфная пирохлору.

ПОПЫТКА ОБЪЯСНЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВАДОЗНЫХ МИНЕРАЛОВ МАГНИЯ

С. Кайер, С. Эпин (S. Caillère, S. Henin)

Франция

В своей геохимии В. Вернадский стремился понять механизм образования минералов в биосфере.

С этой целью он допустил существование некоторого количества химических группировок, таких как каолиновое ядро, которые характеризуются большой стабильностью. Эти группировки, входя в различные вадозные минералы, должны были придавать им некоторые характерные особенности. Эта гипотеза, верно отражавшая представления минералогов конца XIX в., позволила установить генетическую связь между минералами материнских пород и минералами новообразований. Он установил, таким образом, минеральные серии, характеризующиеся генетическими связями.

Современные взгляды на кристаллохимию, естественно, глубоко изменили эту точку зрения. Совокупности (группировки) ионов, возникающие при изменении материнских пород, можно очень просто охарактеризовать. Но попытки синтеза, который мы провели при низкой температуре и который был повторен и расширен Фриппа и Гастош, Вей и Сиффер, привели к пониманию образования глинистых минералов, исходя из некоторых группировок ионов. Их строение в растворе позволит определять (предсказывать) природу новообразованного минерала.

В случае магниевых минералов мы с Сиффер допускаем существование трех группировок: A, B и C.

A — $(OH)_3SiOMgOH$

B — $(OH)_3SiOMgSi(OH)_3$
C — $Mg(OH)_2$.

Соответственно, комбинация 2A и C приведет к образованию антигорита, комбинация 2B и C к тальку или стевенситу, комбинация 6B и 2C к сепиолиту и, наконец, 4B и 1C дает начало палыгорскиту.

Речь идет о некотором теоретическом аспекте, который, в частности, для палыгорскитов должен учитывать, вероятно, некоторое необходимое количество алюминия; однако эта схема может служить рабочей гипотезой для объяснения и продолжения опытов по синтезу при низкой температуре.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Д. А. Минеев

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов МГ и ОН СССР

1. Ряд геохимических наблюдений за характером распределения редкоземельных и сопутствующих им элементов в породах и минералах апогранитов и гранитных пегматитов вместе с экспериментальными данными позволяет удовлетворительно объяснить закономерное изменение составов р.з.э. в последовательно кристаллизующихся минералах и появление минералов, характеризующихся составами р. з. э. с максимумами на промежуточных членах ряда лантаноидов, с позиций теории о режиме кислотности послемагматических растворов и представлений о роли комплексных соединений в переносе и концентрации редких элементов в эндогенных растворах.

2. **Комплексообразование — одна из важнейших причин дифференциации р. з. э. в природе.** Об этом свидетельствуют: а) высокая степень разделения р. з. э. в ряде геохимических процессов, возможная лишь при участии комплексов, так как свойства комплексных соединений отдельных р. з. э. различаются сильнее, чем свойства их ионных соединений; б) ярко выраженная приуроченность повышенных концентраций р. з. э., а особенно р. з. э. иттриевой группы (наиболее склонных к комплексообразованию), к пегматитам и послемагматическим образованиям, характеризующимся высоким потенциалом щелочей и минерализаторов (способствующих комплексообразованию); в) данные экспериментальных исследований, в том числе установленная автором совместно с Соболевым и Пашутиным (1962), устойчивость комплексного соединения типа $NaYF_4$ в гидротермальных и надкритических условиях; г) накопление р. з. э. иттриевой группы в ряде геохи-

мических процессов ввиду большей подвижности их комплексных соединений; д) парагенетическая ассоциация р. з. э. с другими элементами, прежде всего с типичными комплексообразователями (Al, Be, Fe, Zr, Sn и др.) и ионами-аддендами (F^-, Cl^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} и др.) с несомненными доказательствами их одновременного присутствия в минералообразующих растворах, в том числе самим фактом существования таких минералов, как гагаринит ($NaCaYF_6$) и чухровит ($Ca_3Al_2TRF_{13}(SO_4)\cdot 10H_2O$), являющихся, по существу, труднорастворимыми комплексными соединениями.

3. Дифференциация по кислотности — один из основных механизмов разделения р. з. э. Максимальное разделение р. з. э. наблюдается в послемагматических образованиях, связанных с гранитными комплексами, формирующихся в условиях закономерного изменения режима кислотности-щелочности минералообразующих растворов и отличающихся повышенным содержанием TR_2O_3 и F и пониженным CaO. Хорошей иллюстрацией этого положения является характер распределения р. з. э. в породах и минералах одного из массивов апогранитов рибекит-альбитового состава в Казахстане, где выявлена определенная вертикальная и горизонтальная зональность в распределении лантаноидов: от цериевого состава на глубине и в центральной части массива до иттровых составов с максимумами на Yb, Er и Dy в метасоматитах эндо- и экзоконтакта. Установлена связь волнового изменения состава лантаноидов в породах массива (Ce → →Yb → Dy→Ce) с развитием единого метасоматического процесса (альбитизация → микроклинизация → окварцевание → поздняя альбитизация → поздняя микроклинизация), характеризующегося повышением, а затем понижением кислотности минералообразующих растворов. При этом образование минералов с промежуточными максимумами в составе лантаноидов (Dy, Er) чаще связано со второй (нисходящей) ветвью кривой изменения кислотности растворов.

В свете изложенного представляется возможным по сдвигу максимума в составе лантаноидов судить о направлении изменения кислотности среды минералообразовния.

Кажущаяся геохимическая инверсия в последовательности зон, установленная на ряде участков массива (Ce → Yb → Dy, вместо Ce → Dy → Yb) по всей видимости связана с закономерной дифференциацией сложных фторкомплексных соединений р. з. э. в условиях соответствующего закономерного, волнового, изменения кислотности послемагматических растворов, устанавливаемого парагенетическим анализом.

Отмечается редкий случай совпадения на одном объекте всех факторов, позволяющих с уверенностью говорить о важной роли комплексных соединений и режима кислотности послемагматических растворов в процессе его становления.

Геохимическая дифференциация р. з. э. проявляется в зональности отдельных кристаллов-минералов и их агрегатов, в зональности пегматитовых тел и массивов апогранитов, а также в закономерном изменении состава лантаноидов в образцах одного минерала из разных парагенетических ассоциаций и в последовательно кристаллизующихся минералах одной ассоциации.

4. Статистическое рассмотрение химического состава радиоактивных редкоземельных минералов подтвердило предположение В. И. Вернадского о большой геохимической близости тория с р. з. э. цериевой группы, а урана — с р. з. э. иттровой группы. Попытка объяснить эту закономерность только структурными особенностями минералов мало состоятельна. Кристаллохимические закономерности определяют широкую возможность изоморфизма между Th^{4+}, U^{4+}, Ce^{3+} и Y^{3+}, но наблюдаемое р а з д е л е н и е их на пары (Th — Ce и U — Y и много реже Th — Y, U — Ce) определяется прежде всего геохимическими свойствами этих элементов. Так, наблюдающиеся отступления от общего правила связаны, по всей видимости, со сходной устойчивостью подвижных комплексных соединений Th и Y в гидротермальных растворах в условиях меняющегося режима кислотности-щелочности.

5. Замечательной геохимической особенностью альбитизированных гранитоидов, сближающей их с пегматитами, является богатство редкими, щелочными элементами и летучими компонентами, что наряду с другими моментами (сходство послемагматических процессов) позволяет проводить определенную аналогию между ними. Эта аналогия усиливается сходством минералого-геохимических судеб редких и радиоактивных элементов в альбитизированных гранитоидах и в пегматитах. Совпадение хода эволюции состава лантаноидов (Ce → Yb → Dy, Gd, Nd → Ce) — еще одно тому подтверждение.

ГЕОХИМИЯ СЕРЕБРА

Р. В. Бойль (R. W. Boyle)

Геологическая служба Канады

В статье обобщены данные по геохимии серебра в свинцово-цинко-серебряных жилах, вмещающих породах и почвах Keno Hill-Galena Hill area, Юкон, Канада.

Во вмещающих породах серебро присутствует в наибольших количествах в графитизированных осадках (0,50 *ppm*) и в наименьших количествах в гранитных породах (0,10 *ppm*). Во всех типах пород элемент концентрируется в основном в акцессорных сульфидах, в частности в пирите и халькопирите.

Из гипогенных жильных минералов наиболее обогащены се-

ребром фрайбергит, галенит и халькопирит. Небольшие количества его присутствуют в буланжерите и джемсоните, и следы содержатся в пирите, арсенопирите, сфалерите и других минералах.

В ходе минерализации только незначительные количества серебра осаждались на первой стадии в касситерите, вольфрамите, кварцевых жилах и шеелитовых скарнах. Некоторые количества серебра осаждались вместе с золотом на второй стадии кварц-пирит-арсенопиритовых жил. Элементами, сопутствующими серебро на этой стадии, являются Si, Fe, As, S, Au и очень малые количества Pb, Zn, Sb. Наибольшие количества серебра были осаждены на третьей и последней стадии гипогенного минералообразования, которая завершилась формированием сидерит-галенит-сфалерит-фрайбергитовых жил. В них серебро тесно ассоциировано с Pb, Sb и Cu. Другими сопутствующими элементами и составляющими являются Mn, Zn, Cd, Fe, CO_3 и S.

В процессе окисления жил пути миграции серебра различны в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала, pH, присутствия в растворе различных составляющих, особенно Fe, Mn, Sb и присутствия первичных сульфидов.

В зоне окисления главными серебросодержащими новообразованными минералами являются ярозит и самородное серебро. Кроме того, много серебра было захвачено в такие минералы как биндгеймит, бедантит, англезит, лимонит и вад. Серебросодержащими минералами зоны восстановления являются пираргирит, самородное серебро и незначительные количества акантита.

Только бесконечно малые количества серебра присутствуют в грунтовых и поверхностных водах области, факт, свидетельствующий о низкой подвижности элемента в присутствии растворенного железа и марганца, и там, где карбонаты (особенно сидерит) играют главную роль в нейтрализации кислых окислительных растворов.

Малые количества серебра сохраняются в остаточных почвах вблизи жил. Это серебро находится в различных формах — в самородном золоте, в окисленных включениях галенита и фрайбергита и в многочисленных вторичных минералах, особенно бедантите, англезите, лимоните и ваде.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ СИЕНИТОВОГО МАССИВА ДИТРЭУ

В. Янович, Ж. Понеску

Институт геологии Академии наук Румынской Народной Республики

В целях определения содержания малых элементов было изучено 12 видов наиболее распространенных пород, встречающихся в массиве щелочных пород Дитрэу: габбро, горнблендиты,

меладиориты, диориты, нефелиновые сиениты с массивной текстурой, сиениты с параллельной текстурой, кварцевые сиениты, лампрофиры и тингуаиты.

Были определены спектрографически содержания: Cu, Pb, Zn, Ga, Sn, Ge, Ni, Co, Cr, Be, Ti, Mn, Zr, Ba.

Анализы подтверждают постоянное наличие титана во всех видах пород, причем повышенные содержания наблюдаются в основных и ультраосновных породах и меньшие содержания — в лейкократовых породах; Zr, Ga, Be, Ba и V также присутствуют во всех видах пород, при этом с относительно постоянным распределением, независимо от их массивного или жильного, лейкократового или меланократового характера: Cu, Ni и Co приурочены большей частью к меланократовым породам и в меньшей мере — к лейкократовым, тогда как Pb связан преимущественно с лейкократовыми породами; Cr присутствует во всех лампрофировых породах; Zn, Sn и Ge встречаются в очень малых количествах во всех подвергнутых анализу видах горных пород.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОДАХ МУНЦИЙ ГУТЫЙ

Д. Джушка, Ж. Ионеску

Институт геологии Академии Наук Румынской Народной Республики

Вулканические породы гор Мунций Гутый характеризуются широкой гаммой петрографических типов и разнообразными процессами их гидротермального метаморфизма, проявленных особенно интенсивно.

Спектральное изучение позволяет дать геохимическую характеристику главных вулканитов и изменений, произошедших под влиянием гидротермальных процессов. Были подвергнуты анализу андезит Сейни, риолит Бэица, дацит Лимпедя, дацит Ульмоаса, кварцевый андезит Пискуиту, кварцевый андезит Берерия, дацит Шуюр, андезит Жеряпэн, базальтовый андезит Ильба, андезит Гутый, а также пропилитизированные, серицитизированные и адуляризированные разности пород.

Во всех породах содержались Be, Cu, Pb, Zn, Ba, Mn, Co, Ga, Cr, Ti, Zr и V.

Нет результатов систематических вариаций распределений этих элементов в неизмененных породах, но очень редко наблюдаются содержания, которые отчетливо превышают средние данные по породам.

НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ СВИНЦА И ЦИНКА В МАГМАТИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ИНТРУЗИВНОГО КОМПЛЕКСА ПОВЫШЕННОЙ КАЛИЕВОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

Р. Д. Гаврилин, Л. А. Певцова

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. В калиевой дифференционной серии пород, слагающих массив Кзыл-Омпул (С. Тянь-Шань) установлено уменьшение содержаний Pb (сиениты — 63 ± 3 *г/т*, граносиениты — 42 ± 6 *г/т*, лейкократовые граниты — 24 ± 5 *г/т*) и Zn (сиениты — 64 ± ± 3 *г/т*, граносиениты — 70 ± 2 *г/т*, лейкократовые граниты — 23 ± 3 *г/т*) от древних к молодым дифференциатам.

2. В различных дифференционных сериях гранитоидов Pb и Zn обнаруживают отличное поведение в зависимости от эволюции петрохимического состава серий. Так, содержание Pb может увеличиваться к концу магматического процесса (кали-натровая серия гранитоидов: диориты — гранодиориты — лейкократовые граниты) или уменьшаться (в калиевом ряду дифференциатов), или, наконец, не изменяться в ходе магматического процесса (щелочные габброиды — сиениты). Причиной того или иного распределения Pb в дифференциатах является изменение щелочности в ходе эволюции магматического расплава, подобно тому как это происходит в калиевой серии сиенит-гранит или серии кали-натровых гранитоидов. В подавляющем большинстве серий магматических пород количество Zn уменьшается к концу магматического процесса. Это связано с тем, что основная тенденция дифференциации магматического расплава заключается в смене основных дифференциатов все более и более лейкократовыми. Изменение же основности является главной причиной распределения цинка в породах различных интрузивных фаз. Возможно, что исключения из этой закономерности будут составлять генетически связанные серии пород, в которых конечные их члены обнаруживают признаки гибридизма.

3. Различные интрузии сиенитов, принадлежащие к одной интрузивной фазе, обнаруживают закономерности в поведении Pb, отражающие особенности геологического развития комплекса и позволяющие устанавливать по ним признаки сингенетичности. Можно предположить, что для этой цели могут быть использованы любые химические элементы, изменяющиеся в другой конкретной обстановке (другой дифференционной серии).

4. В породах одной интрузивной фазы корреляция между Pb и K отсутствует; связь Zn с Mg и Fe″ выражена слабо. Резкое изменение содержаний элементов происходит при резком изменении состава пород, связанном с образованием интрузивных фаз (например, граносиениты и граниты), и в меньшей мере с фациальными особенностями строения интрузий.

ЭВОЛЮЦИЯ СОДЕРЖАНИЙ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В ПОРОДАХ ГЕОСИНКЛИНАЛЬНОЙ ЗОНЫ СЕВЕРНОГО КАВКАЗА И СВЯЗЬ ИХ С ОБРАЗОВАНИЕМ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

З. В. Студеникова

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Произведен последовательно анализ всех основных геологических образований, слагающих территорию Северного Кавказа, на содержание в них молибдена и вольфрама с целью выяснения миграции этих элементов в историческом развитии и накопления их в виде рудопроявлений. При этом принимается во внимание, что анализ древних комплексов не может дать ясной и объективной картины в распределении элементов, так как первоначальные закономерности нарушены процессами метаморфизма.

2. В результате были получены данные, на основании которых можно сделать следующие выводы.

А. Средние цифры содержаний вольфрама и молибдена в интрузивных породах, выведенные на основании сотен определений, однообразны для обоих элементов, для Mo 1,4 — 1,0 γ/г, для W 1,7 — 2,2 γ/г. Содержания молибдена очень однообразны и мало меняются внутри отдельных возрастных и петрографических групп пород.

По содержанию вольфрама выделяются комплексы с повышенными значениями, а также группы пород, не содержащие вольфрама вовсе.

Мономинеральный баланс вольфрама и молибдена в неизмененных и мусковитизированных гранитах говорит о том, что в первых до 75—80% обоих элементов находится в полевых шпатах, причем вольфрам концентрируется в плагиоклазах, а молибден в калиевых полевых шпатах. В мусковитизированных гранитах основная масса вольфрама, а по некоторым данным и молибдена находится в тяжелой фракции в виде молибдошеелита и может быть частично в виде тонкодисперсного рассеянного MoS_2.

Б. Эффузивные породы не содержат вольфрама. Содержания молибдена различаются для кислых и основных эффузивов:

В кислых эффузивах Mo. . . . 0,6—1,1 γ/г
В основных » . . . 2,4—2,9 »

В. В осадочных породах Mz[1] оба элемента содержатся в количествах, превышающих их средние значения для интрузивных

[1] Образцы осадочных пород Mz были представлены нам сотрудниками Лаборатории геохимии осадочных пород проф. А. Б. Роновым, Г. А. Казаковым, Ю. Гириным и др.

и эффузивных пород. В различного состава литологических толщах распределение элементов различно.

Вольфрам практически отсутствует в песчаниках, в сланцах его количества редко превышают 3 γ/г и резко накапливается в карбонатах.

Молибден содержится во всех породах, в незначительно повышенных количествах в карбонатах и резко накапливается в песчано-глинистых и глинистых отложениях.

3. Принимая распределение молибдена и вольфрама в мезозойских осадках характерным для различных литологических типов пород, предполагаем (имея в виду также и некоторые данные), что распределение их в древних осадках было аналогичным.

4. На основании всего вышеизложенного предложена схема образования рудопроявлений вольфрама и молибдена на территории Северного Кавказа в 2 этапа.

I этап — внедрение интрузий в осадочно-метаморфические комплексы различного литологического состава, в той или иной степени обогащенные металлом, и ассимиляция последних. Как следствие — образование специализированных интрузий.

II этап — автометасоматическое изменение интрузий, выразившееся в мусковитизации полевых шпатов и биотита. Образование акцессорного шеелита (молибдошеелита) в результате выделения вольфрама из разложенного плагиоклаза, а позднее выделение молибдена из калиевых полевых шпатов, перенос этих элементов соответствующими растворами и локализация их в виде рудных тел.

5. Рудопроявления вольфрама и молибдена, развитые на территории Северного Кавказа, размещены в виде нескольких групп. Отмечено, что наибольшее количество месторождений W сосредоточено в области западного погружения кристаллического ядра. В этой части территории интрузии внедрялись в древние толщи, в составе которых большую роль играли известняки. Сами интрузии создавали гамму пород от гранитов до кварцевых диоритов.

Наибольшее количество молибденовых месторождений отмечено в области восточного погружения, причем большую часть их связывают с микроклиновыми гранитами. В этих районах распространены в основном древние кристаллические толщи, представляющие собой метаморфизованные песчано-сланцевые отложения, в результате ассимиляции которых состав внедряющихся интрузий меняется мало.

Гидротермальные месторождения и рудопроявления W и Mo, образовавшиеся в различные периоды исторического развития исследованной территории, подвергаются разрушению, и процесс накопления изучаемых элементов в осадках происходит до настоящего времени.

ГЕНЕЗИС ГИПЕРБАЗИТОВ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л. Ф. Борисенко

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов МГ и ОН СССР

1. В ультраосновных породах нормального ряда (щелочноземельные гипербазиты) элементы-примеси B, Be, Ga, Sr, Li, Zr, V, Ti, Sc, Cr, Ni, Co, Mn и Cu распределены неодинаково. Максимальное количество этих элементов содержится в пироксените, минимальное — в дуните. Содержание Sc и Ga в дуните обычно $\leqslant 0{,}0005\%$; Be, Sr, Li в них часто вообще не обнаруживаются. Пироксениты же содержит до 0,02% Sc, до 0,003 Ga, до 0,02% Sr, до 0,0005% Li; содержания Ti, Cr, Ni, Co, V достигают в них 0,n — 0,0n%. Перидотиты по содержанию элементов-примесей занимают промежуточное положение между пироксенитом и дунитом.

2. Пироксениты, перидотиты, дуниты нормального ряда, слагающие массивы различных формаций Урала обладают сходной тенденцией распределения породообразующих, редких и малых элементов. Щелочноземельные гипербазиты геосинклинальных областей и платформ также характеризуются сходными содержаниями элементов-примесей. Близкие составы породообразующих и малых элементов имеют дуниты и перидотиты ксенолитов из базальтов Австралии и аналогичные породы гипербазитов Урала (Нижне-Тагильский и Баранчинский массивы).

2. Близость содержаний элементов-примесей в каждой разновидности ультраосновных пород нормального ряда зависит от индивидуальных особенностей (состав, структур) породообразующих минералов, а также от концентрации этих элементов в материнском расплаве, из которого шла кристаллизация. Оливины в ходе кристаллизации приняли в свою решетку заметные количества (до 0,n %) Ni, Co, Mn, а пироксены помимо этих элементов — Ga (до 0,003%), Sc (до 0,02%), Sr (до 0,02%), V ($\sim$ 0,05%), Ti ($\sim$ 0,1—0,3%) и др. Поэтому дуниты (или оливиниты), состоящие в основном из оливина, бедны элементами-примесями, а пироксениты — богаты ими.

4. Колебания содержаний элементов-примесей в отдельных разновидностях ультраосновных пород нормального ряда находятся в прямой зависимости от количественных соотношений минералов — носителей этих элементов. Содержания редких и малых элементов в анхимономинеральных породах гипербазитовых массивов устойчивы. Например, содержание скандия в сорока пробах пироксенита Баранчинского массива (Урал) составили 0,01—0,02%.

5. Содержание элементов-примесей в пироксене осадочно-мета-

морфических и контактово-метасоматических скарновых образований заметно отличается от содержаний этих же элементов в пироксене гипербазитов нормального ряда. Содержание Sc, Ni, Co, V (до 0,0n%), Cr и Ti (до 0,n%), как правило, выше в пироксене ультраосновных пород. Содержание B, Ba, Zr (до 0,00n%) и Mn обычно выше в пироксене скарновых образований.

6. Различие содержаний редких и малых элементов в пироксенах осадочно-метаморфических образований и пироксенах гипербазитов нормального ряда объясняются тем, что пироксены скарновых пород в основном наследуют элементы-примеси из образований первичных осадочных толщ, а пироксены гипербазитов нормального ряда приобретают их во время кристаллизации из материнского расплава. Средние содержания Sc (0,0008%), Co (0,0012%), Ni (0,0045), Cr (0,006%) заметно ниже, а Ga (0,0015%), B (0,007%), Zr ($\sim$ 0,015%), Sr ($\sim$ 0,03%) и Ba (0,035%) соответственно выше в осадочных породах, чем в гипербазитах нормального ряда.

7. Содержания элементов-примесей в пироксенах контактово-метасоматических скарнов также отличаются от аналогичных содержаний в пироксенах гипербазитов нормального ряда. Наибольшей контрастностью характеризуются содержания скандия, которые в диопсидах Высокогорского, Гороблагодатского и др. скарновых месторождений составляют $\leqslant$ 0,002%, а в пироксенах Баранчинского массива (Урал) $\sim$ 0,02%. Большая часть минеральных компонентов скарнов была захвачена и привнесена восходящими растворами из подстилающих толщ. На многих скарновых месторождениях Урала породами — поставщиками элементов,— вероятно, были различные эффузивы, содержание скандия в которых не превышает 0,003%.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ТАЛЛИЯ И РУБИДИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ И ИХ ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Н. Т. Воскресенская

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, кафедра геохимии

Тесная геохимическая когерентность таллия и рубидия определяет постоянство отношения Rb/Tl в ряду магматических пород: габброиды-гранитоиды-пегматиты. Многочисленные данные, полученные автором и другими исследователями по поведению Rb и Tl в процессе магматической дифференциации, указывают на постоянство Rb/Tl — отношения в дифференциатах единого источника.

Однако имеется немало примеров нарушения постоянства Rb/Tl в породах *одного и того же источника*. Изучение поведения Rb и Tl в различных стадиях магматического процесса позволило приблизиться к пониманию причин, вызывающих изменение отношения Rb/Tl. Геологические процессы, вызывающие подобные изменения,— это всякого рода постмагматические изменения метасоматоз, контактовый метаморфизм, а также процессы глубинной ассимиляции и гибридизма.

Причиной разделения рубидия и таллия в этих процессах является, с одной стороны, значительно большая подвижность Tl по сравнению с Rb (большая летучесть соединений Tl, меньшая энергия связи в силикатах), с другой — способность таллия в отличие от рубидия фиксироваться в ряде несиликатных минералов (сульфиды, магнетит), образующихся в магматическую и постмагматическую стадии образования магматических комплексов. В отличие от земных материалов в метеоритах наблюдается исключительно высокое отношение Rb/Tl за счет практически *полной потери таллия силикатной фазой метеоритов*.

Экспериментальное исследование, выполненное нами по высокотемпературному замещению таллия в силикатах в сухих системах и в присутствии минерализаторов, подтверждает возможность полной потери таллия силикатами при высоких температурах (1000°).

На основании вышеизложенного нам представляется возможным предложить использовать Rb/Tl — отношение не только в качестве геохимического индикатора генетического родства пород, но также и для уточнения и характеристики геологических процессов, имевших место при образовании тех или иных комплексов магматических пород, если их генетическое родство несомненно (ассимиляция, гибридизм, метаморфические изменения и др.).

ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЕСЧАНЫХ ПОРОД

А. Б. Ронов, М. С. Михайловская, И. И. Солодкова

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Исследование опирается на результаты совместного химического и минералогического изучения 460 средних проб из 6300 образцов песчаных пород Русской платформы. Пробы представляют осадки разного геологического возраста (от P_{rz} до Q), отлагавшиеся в различных климатических и фациальных условиях, на разных расстояниях от источников сноса и т. п. В за-

висимости от этих признаков все пробы подразделены на определенные генетические категории, результаты их анализов статистически обработаны и выведены средние значения, характеризующие изменение содержания 15 важнейших химических компонентов и 56 терригенных и аутигенных минералов с изменением возраста, климата, фаций, дальности переноса, глубины захоронения и т. д.

2. В составе песков улавливаются менее отчетливые, чем в глинах и карбонатных породах, необратимые эволюционные изменения (от древних к молодым), выразившиеся в снижении содержания K, Al и Ti и, соответственно, слюд, анатаза, устойчивых акцессорных минералов (циркон, рутил, турмалин, монацит) и в прогрессивном росте количества неустойчивых минералов (пироксен, амфибол, эпидот, апатит), обломков пород, органического вещества и величины отношения CaO/MgO.

3. Гораздо более четко выражены закономерные периодические изменения химического состава песков и состава их минеральных ассоциаций (4 крупных цикла). В начальные стадии циклов в платформенных прогибах накапливается слабо разложенный геосинклинальный материал с арказовыми ассоциациями минералов, бедный SiO_2 и обогащенный Al_2O_3 и K_2O. В срединные стадии циклов принос геосинклинального материала резко ослабевает и основными питающими провинциями становятся платформенные области сноса. Здесь в корах выветривания возникают олигомиктовые и мономинеральные кварцевые ассоциации с высокими содержаниями SiO_2 и низкими Al_2O_3 и K_2O. Породообразующее значение приобретают аутигенные минералы. В конечные стадии циклов вновь усиливается принос на платформу геосинклинальных аркозовых и граувакковых ассоциаций, сходных по составу с ассоциациями начала циклов.

4. Состав минеральных ассоциаций формируется в корах выветривания и находится в прямой зависимости от климата, который определяет физико-химические параметры среды выветривания (T, pH, Eh, C). Тектонические движения регулируют лишь длительность воздействия климатических факторов. С изменением климатических условий выветривания от ледовых к аридным, а затем к гумидным в производных песках констатируется последовательный рост величины коэффициентов зрелости, содержания SiO_2 и кварца, устойчивых минералов и снижение процента глинозема, щелочей и, соответственно, полевых шпатов, слюд и неустойчивых минералов. Эта тенденция усиливается в пределах собственно гумидной зоны от центра бассейна к областям сноса, тем самым однозначно решая вопрос о генезисе минеральных ассоциаций in situ — в корах выветривания.

5. Минералогический состав песков закономерно изменяется по фациальному профилю бассейнов, последовательно обогащаясь аркозовыми ассоциациями от континентальных к прибрежно-

морским и пелагическим фациям. От областей сноса к центру бассейнов в песках снижается величина коэффициентов зрелости, содержание SiO_2 и кварца, неустойчивых минералов и параллельно растет процентное содержание Al_2O_3, TiO_2, K_2O, Na_2O и, соответственно, полевых шпатов и слюд. В центральных пространствах бассейнов состав олигомиктовых ассоциаций приближается к составу аркозов. Ключ к расшифровке этих парадоксальных соотношений дает распределение гранулометрических фракций песков. В направлении к центру бассейна последовательно уменьшается процент грубых фракций и растет процент фракций алевритовых и пелитовых. Аркозовые ассоциации минералов благодаря более мелкому размеру минеральных частиц уносились сгонными течениями дальше от берега, чем более крупные зерна мономинеральных кварцевых ассоциаций.

6. Анализ данных по изменению состава песков с удалением от области сноса подтверждает правильность вывода, что эти изменения происходили под влиянием механической сортировки песков в зависимости от размера зерен минералов, их формы и удельного веса. Совокупность данных по распределению позволяет свести к минимуму роль механического истирания и химического разложения терригенных минералов на путях переноса и свидетельствует о решающем значении механической дифференциации. В непосредственной близости от области сноса фиксируются максимальные концентрации тяжелых минералов. Несколько дальше, в глубь бассейнов, сдвинуты максимумы распределения менее плотных пироксенов и амфиболов. Еще дальше располагаются максимумы более легкого кварца, а затем полевого шпата, граната и слюд.

7. Влияние эпигенеза на состав песков платформы весьма ограничено. Содержание важнейших химических компонентов изменяется беспорядочно с ростом глубины (до 3000 *м*). Линейно уменьшается лишь содержание трехвалентного железа, в связи с его восстановлением при погружении в более глубокие горизонты стратисферы. Подавляющая часть минералов, в том числе все породообразующие, также не обнаруживают зависимости от глубины залегания. Среди терригенных минералов прямая корреляция устанавливается лишь для наименее устойчивых и прежде всего для пироксенов и амфиболов, содержание которых закономерно уменьшается с глубиной. Ниже уровня 2000 *м* они фактически исчезают из песчаных разрезов.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ С ЦЕЛЬЮ ВЫЯСНЕНИЯ ГЕНЕЗИСА МЕДИСТЫХ СЛАНЦЕВ

К. Г. Ведеполь (K. H. Wedepohl)

Минералого-петрологический институт Университета в Гёттингене (ФРГ)

Так как разрабатываемые месторождения медистых сланцев составляют лишь около 1% общей площади их распространения в Германии, то для суждения о генезисе этих сланцев нельзя ограничиваться только рассмотрением отложений, представляющих промышленный интерес. Вблизи поверхности образцы могли испытать вторичные изменения вследствие окисления и циркуляции подземных вод. Поэтому в настоящем исследовании мы отдавали предпочтение образцам из буровых скважин. Минералогический состав пород и содержание в них CO_2, C, S, B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Ba и Pb определялись количественно в 31 пробе.

Вклад карбонатов составляет приблизительно 30%, причем в прибрежных отложениях они почти исключительно представлены доломитами, а в осадках, удаленных от берега — кальцитом. Содержание марганца в пробах пропорционально содержанию карбонатов, следовательно, он должен быть представлен в виде Mn^{2+}. Между содержаниями преобладающих терригенных минералов (кварц, слюда, часто плагиоклаз, каолинит, иногда хлорит, калиевый полевой шпат) и перечисленными выше химическими компонентами прямая корреляция отсутствует. Содержание ванадия, хрома и никеля и в меньшей степени молибдена пропорционально содержанию органического углерода, что можно истолковать как результат восстанавливающего и адсорбирующего действия органического вещества в морской воде в придонной области (сапропель). Осаждение сульфидов Pb, Fe, Zn и Cu происходило во времени и в пространстве в очень разных количествах. Содержания меди $> 0{,}1\%$ отмечены лишь в 6 районах из общего числа изученных мест (преимущественно прибрежных), соответствующие содержания цинка — в 7 и содержания свинца в 10 районах. Содержания металлов (Cu, Zn, Pb) значительно менее 0,1% приурочены только к северо-западной части области накопления, где наиболее сильно проявились морские условия. Здесь нам неизвестны концентрации Pb, Zn и Cu, превышающие 0,1%, которые характерны для большинства битуминозных осадочных пород других областей седиментации и других геологических периодов (например, Черного моря, Балтийского моря, лейаса α и ε, кембрий-ордовика с диктионемовыми сланцами и квасцовыми сланцами Европы, мела и девона в США). Основываясь на схематических расчетах (Modellrechnung) и допуская различные скорости образования осадков и разные интенсивности

водообмена морского бассейна с эвксиновой средой, показано, что сульфидное осаждение из морской или речной воды не может дать указанных содержаний Cu, Pb и Zn. Как видно из анализов планктона, эти элементы не могли быть внесены также органическим веществом. Источником привноса следует считать переработанные более древние каменноугольные и нижнепермские осадки, а не варисские отложения трансгрессировавших морей. Окислы железа из этих песчаников должны частично растворяться в восстановительной среде и привносить свои содержания V, Cr, Cu и др. в осадки и в состав мигрирующих коллоидов. Песчаники аридных областей накопления содержат слои, обогащенные металлами типа «red bed».

Наравне с широким сингенетическим сульфидным осаждением не исключается и локальное, но интенсивное переотложение или привнос определенных металлов медистого сланца (месторождения смитсонита в 5 местностях связаны с высоким содержанием Ba).

ПРОИСХОЖДЕНИЕ РОССЫПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА ЗАПАДНОМ И ВОСТОЧНОМ ПОБЕРЕЖЬЕ ИНДИИ

У. Асватанараяна (U. Aswathanarajana)

Отделение геологии Университета Андра (Индия)

В статье обобщается современное состояние знаний о происхождении россыпей тяжелых минералов на западном и восточном побережьях Индии. Показано, что характер распространенности россыпей является следствием воздействия совокупности следующих факторов-процессов: литологии, структуры, выветривания и эрозии геологических образований, слагающих провинцию; геоморфологической истории и физической географии, уклона рек, их дебита; природы и величины прибрежных течений, волн, ветров, приливов и колебаний уровня моря; процессов, ведущих к поднятию суши и затоплению речных долин и т. д.

Высказываются предположения о направлении дальнейшей работы.

О КАТАГЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ НЕФТЕНОСНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

(на примере отложений палеогена Средней Азии)

А. И. Осипова

Палеонтологический институт АН СССР

1. Среди карбонатных пород палеогена Ферганской депрессии имеются сильно измененные известняки: доломитизированные и затем кальцитизированные, иногда с выделениями кремнезема и

целестина. Эти породы всегда связаны с горизонтами, содержащими нефть.

2. Палеоэкологическое и литологическое изучение измененных карбонатных пород показало, что исходные осадки образовались в мелководных условиях (раковинно-детритические, устричные и оолитовые известняки) и были населены организмами, которые могли существовать только при обилии кислорода и достаточной подвижности воды. Поселения нередко были очень густыми, чего не могло бы быть при значительном накоплении органического вещества в донных осадках, так как аккумуляция органики сопровождается развитием огромных масс бактерий, продукты обмена которых токсичны для животных. Эти данные, а также другие геологические материалы позволяют утверждать, что нефть проникла в рассматриваемые породы в постседиментационную стадию.

3. Измененные карбонатные породы с сильными нефтепроявлениями характеризуются ярко выраженными явлениями растворения — растворены оолиты и все остатки раковин, причем растворению подверглись не только раковины, состоявшие из арагонита (это происходит еще в диагенезе), но и кальцитовые раковины крупных устриц, со створками толщиною до 1,5 *см*. Местами растворены крупные участки породы (раковинный материал и цементирующий карбонат).

4. Постоянная связь растворения с нефтепроявлениями и то, что процессы растворения не распространялись по всему горизонту, а были локализованы (возможно, приурочены к определенным тектоническим структурам), позволяют предполагать, что растворение было связано с воздействием на породу нефтяных вод. Как известно, именно они содержат большое количество углекислоты, в связи с чем В. И. Вернадский относил их к классу углекисло-углеродных вод; часто они имеют и высокую температуру. При проникновении в карбонатный коллектор такие воды должны оказывать сильнейшее агрессивное действие, расширяя и соединяя поры, существовавшие в органогенных и оолитовых известняках.

5. Изучение шлифов показывает, что происходило не только растворение, но и доломитизация известняков: пустоты, образовавшиеся при растворении оолитов и раковин окаймлены кристаллами доломита; доломитизированы и большие участки цемента. Внутри некоторых кристаллов доломита сохраняются остаточные участки тонкозернистого кальцита, что указывает на образование доломита метасоматическим путем. Но многие из зерен доломита, окаймляющих пустоты, росли на микрокапельках нефти; следовательно, они образовались не ранее проникновения нефти, может быть, еще в небольших количествах (первые порции). Таким образом, для этой стадии существования породы характерна совокупность растворения, замещения и осаждения.

6. Постдиагенетическая доломитизация должна была более интенсивно протекать в послепалеозойское время, когда произошло резкое сокращение доломитообразования в морских и лагунных водоемах (Виноградов, Ронов, Ратынский, 1952; Страхов, 1958). Магний, который ранее расходовался на доломитообразование, должен был накапливаться в морской воде и, следовательно, в бóльших количествах поступал в подземные воды. Возможно также, что усилилось и накопление магния в организмах; при захоронении их магний мог также поступать в подземные воды и включаться в обменные реакции, охватывающие осадочные породы.

7. Частичное растворение доломита и кальцитизация, следовавшие за доломитизацией, приводили к образованию пород, которые по микроструктуре сходны с раздоломиченными породами, образовавшимися в результате поверхностных процессов, но отличаются от них по форме залегания и генетически.

8. Раздоломичивание и кальцитизация закономерно следуют за доломитизацией первично известковых пород, что заставляет рассматривать эти явления во взаимосвязи. Они представляют разные этапы воздействия на породы нефтяных вод, меняющих во времени свой состав в зависимости от протекающих реакций, разного давления газов, степени сообщения с дневной поверхностью и другими факторами. По характеру и времени проявления эти изменения отвечают стадии катагенеза (в понимании Н. Б. Вассоевича и Н. М. Страхова), когда преобразование породы происходит под влиянием возрастающей температуры, давления и изменения химического состава флюидов в результате взаимодействия различных смежных пластов.

9. Изложенные данные служат реальным подтверждением представлений В. И. Вернадского (1933) и А. С. Уклонского (1940) о том, что нефтяным водам вследствие их специфических особенностей присуща химическая работа, которая порождает определенный парагенезис минералов.

О ПЕРВИЧНОМ ЭФФУЗИВНО-ОСАДОЧНОМ ПРОИСХОЖДЕНИИ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ (ДЖЕСПИЛИТОВ)

М. С. Точилин

Геологический институт Кольского филиала им. С. М. Кирова АН СССР

Железистые кварциты, несмотря на широчайшее распространение в земной коре, удивительно ограничены временем образования (преимущественно нижний протерозой). Опыт изучения железисто-кремнистых формаций Украины, Курской магнитной аномалии, Карелии, Кольского полуострова, Казахстана, Алтае-Саянской горной области и многих зарубежных районов показывает, что эти формации генетически связаны с подводным вулка-

низмом (спилито-кератофировой формацией). Проведенное нами всестороннее сравнительное изучение этих формаций на примере Криворожского бассейна, Курской магнитной аномалии, Кольского полуострова и Малого Хингана вместе с использованием литературных данных по другим месторождениям позволило доказать не только генетическую связь железистых кварцитов с подводным вулканизмом, но и их первичную эффузивно-осадочную природу. Весь фактический материал показывает, что железистые кварциты (джеспилиты) образовались синхронно с подводным вулканизмом. Магнетит и гематит в них имеют первичное происхождение. Гидроокислы железа никакого участия в их образовании не принимали. В этом отношении мы полностью расходимся во взглядах со сторонниками терригенно-осадочного происхождения железистых кварцитов, а также и со сторонниками их эффузивно-осадочного генезиса, которые связывают историю образования железистых кварцитов с существованием первичных гидроокислов железа (терригенного или магматогенного происхождения) и их последующим метаморфизмом.

Наши выводы о первичном эффузивно-осадочном происхождении железистых кварцитов базируются на следующих доказательствах.

1. Образование джеспилитов совпадало с начальными (доинверсионными) этапами развития геосинклиналей, для которых было характерно интенсивное проявление подводной вулканогенной деятельности.

2. Пласты джеспилитов залегают среди глубокометаморфизованных кристаллических сланцев и гнейсов, а также и в свитах очень слабо измененных метаморфизмом пород типа глинистых и аспидных сланцев (Кривбасс, КМА, малый Хинган и др.). В этих условиях гидроокислы железа не могли превращаться в гематит и магнетит.

3. Магнетит и гематит в джеспилитах, как показывают микроскопические исследования, имеют первичное происхождение и образовывались независимо друг от друга. Гематит выделялся в двух основных разновидностях — железной слюдки и красной тонкодисперсной разности, которая по всем данным являлась продуктом взаимодействия эксгаляционных хлоридов железа с морской водой. Магнетит и железная слюдка образовались вследствие фумарольной деятельности или даже собственно магматогенным путем.

4. На некоторых месторождениях (Кривбасс, Кременчугская полоса, КМА и др.) в основании верхней надрудной сланцевой свиты, согласно залегающей с джеспилитами, обнаружены мощные толщи конгломератов, содержащих обломки джеспилитов. Эти факты подтверждают вывод о том, что джеспилиты были образованы до проявления тектонических дислокаций и регионального метаморфизма.

5. Анализ геохимии гидроокиси железа и кремнезема в современных осадках и в морской воде не подтверждает возможности сноса этих компонентов в море в таких количествах, из которых могли бы образоваться джеспилиты.

Познание первичного эффузивно-осадочного происхождения джеспилитов проливает свет на роль вулканизма в эндогенном и осадочном рудообразовании.

ЯВЛЕНИЯ ОКРЕМНЕНИЯ ИЗВЕСТНЯКОВ ЛЕЙАСА В СЕВЕРНОМ МОРВАНЕ

С. Кайер (S. Caillère), Ф. Краут (F. Kraut)

Минералогическая лаборатория Национального музея по естественной истории (Париж)

В геттанских и синемюрских известняках Аваллонской области встречаются явления окремнения, которым приписывают гидротермальное происхождение. Они особенно широко развиты в руднике Дитри (Dutry les Mines) и вблизи других, меньших по размеру жил, содержащих свинец.

Детальное изучение отложений этой части Морвана показывает, что миграция кремнезема, связанная с сульфидным оруденением (sulfurée), распространяется за пределы местных концентраций металлов и приобретает региональное значение.

Кремнезем новообразований замещает известняковую породу двумя путями: 1) путем растворения карбоната с последующей кристаллизацией волокнистого или зернистого кварца; 2) путем псевдоморфоза по кальциту, существовавшему до этого.

В большинстве случаев барит и флюорит отлагаются во время окремнения.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА В МОРСКИХ ОСАДКАХ

М. Ф. Стащук

Институт минеральных ресурсов АН УССР

1. Знание законов формирования того или иного минерала, позволяет выяснить условия, в которых проходило его образование. Геологи давно уже пользуются воспроизведением условий по аутигенным минералам. Однако, часто многие совершенно четкие физико-химические понятия некоторые геологи трактуют неверно.

Другой тип работ основывается на точных термодинамических расчетах, но в них не учитывается тот факт, что термодинамические построения указывают только на возможность протекания процесса, которая не всегда может быть реализована. О том, что термодинамическая возможность не реализуется, говорят как экспериментальные результаты самих авторов предложенных диаграмм, так и частое несовпадение условий нахождения аутигенного минерала в современных осадках с расчетными данными. Тем не менее большинство исследователей поддерживает эти диаграммы, игнорируя тем самым на деле сульфат-редуцирующий микробиологический процесс.

2. Сульфат-редуцирующий процесс, как процесс, проходящий за счет энергии окисления органического вещества при каталитической помощи бактерий, может осуществляться и в окислительных условиях. В таком случае сущность выяснения условий формирования минералов железа в морских осадках сводится к прослеживанию пути и характера окисления сероводорода при различных условиях.

Экспериментальные данные показывают, что сероводород не всегда полностью окисляется до сульфат-иона кислородом воздуха и что в значительном количестве образуется элементарная сера в качестве устойчивого продукта. Кинетика окисления сероводорода кислородом воздуха недостаточно еще выяснена, поэтому мы исходим из факта существования наиболее устойчивых в природной обстановке продуктов и предполагаем процесс, который проходит по следующей схеме:

$$H_2S + 4n\,H_2O = n\,SO_4'' + S\,(1-n) + 2H^+ + 8n\,H^+ + 2e\,(1+3n),$$

где n — степень окисления серы. Отсюда

$$(1+3n)\,Eh = 1{,}07n + 0{,}14 - 0{,}059\,pH - 4n \cdot 0{,}059\,pH - \\ - 0{,}029\,\lg a_{H_2S}.$$

Это уравнение является опорным для выяснения областей устойчивости минералов железа. Оно показывает, что область устойчивости серосодержащих минералов зависит от pH, Eh, n.

3. Применяя обычные термодинамические уравнения, полученные либо экспериментальным, либо расчетным путем и комбинируя их с приведенным выше, можно выяснить равновесные плоскости.

$$\text{I}\quad Fe(OH)_3 - FeS_2 \quad Eh = \frac{1{,}07n + 0{,}43}{0{,}75 + 3n} - \frac{0{,}044\,pH + 4n\,0{,}059\,pH}{0{,}75 + 3n};$$

$$\text{II}\quad Fe(OH)_3 - FeS \quad Eh = \frac{0{,}38 - 0{,}059\,pH}{1 + 2n} - \frac{(0{,}71 - 0{,}157\,pH)\,n}{1 + 2n};$$

$$\text{III}\quad Fe(OH)_3 - Fe_3O_4 \quad Eh = 0{,}33 - 0{,}059\,pH;$$

IV $Fe(OH)_3 - FeCO_3$ $Eh = 0{,}53 - 0{,}059\,pH$ при $pH \leqslant 7$;

$Eh = 0{,}90 - 0{,}118\,pH$ при $7 \leqslant pH \leqslant 10$;

$Eh = 1{,}52 - 0{,}177\,pH$ при $pH \geqslant 10$.

4. Парагенезис минералов

I $Fe_3O_4 - FeCo_3$ $Eh = 1{,}43 - 0{,}236\,pH + 0{,}088\ a_{CO_3''}$;

II $FeS_2 - FeS$ $\quad Eh = 0{,}36 + \frac{0{,}1}{n} - 0{,}079\,pH$.

Последнее уравнение показывает, что без присутствия элементарной серы равновесие $FeS_2 - FeS$ неосуществимо ни при каких значениях n. При $n \to 0$, $Eh \to \infty$. Это еще раз подчеркивает, что диаграммы, построенные на уравнении $S'' + 4H_2O = SO_4'' + 8H^+ + 8e$, находятся в противоречии с природными процессами. С учетом элементарной серы область формирования пирита будет находиться ниже плоскости $Fe(OH)_3 - FeS_2$. В зависимости от выбранной точки, в этой области до плоскости $Fe(OH)_3 - FeS$ с той или иной интентивностью будет протекать следующий процесс:

$$Fe(OH)_3 \to FeS_2 \to FeS \begin{cases} \nearrow Fe(OH)_3 \\ \searrow + S \end{cases} \to FeS_2.$$

Чем ниже Eh и чем больше S^0, тем в большем количестве образуется пирит. Ниже плоскости $Fe(OH)_3$—FeS формирование пирита осуществимо только в случае $n < 1$.

III $FeCO_3 - FeS$. Переход возможен только при $n = 1$.

$$\text{для } pH < 7 \quad Eh = \frac{1{,}07n + 0{,}29}{1 + 3n} - 0{,}059\,pH\,\frac{1 + 4n}{1 + 3n};$$

$$\text{для } pH > 7 \quad Eh = \frac{1{,}07n + 0{,}1}{1 + 3n} - 0{,}029\,pH\,\frac{1 + 8n}{1 + 3n};$$

$$IV\ Fe_3O_4 - FeS \quad Eh = \frac{1{,}07n + 0{,}43}{1{,}33 + 3n} - \frac{0{,}079\,pH + 4n \cdot 0{,}059\,pH}{1{,}33 + 3n}.$$

По этим данным составлен график, из которого видно, что в нормальных морских осадках формирование сидерита и магнетита как сингенетичных аутигенных минералов исключается при любых Eh, если в этих осадках имеют место сульфат-редуцирующие процессы.

5. Согласно литературным данным по озерным осадкам и нашим наблюдениям над лагунными отложениями, с погружением в ил восстановленность среды падает. Этот факт позволяет выяснить возможности формирования минералов железа в период раннего диагенеза: благодаря увеличению Eh расходуется вся элементарная сера, не связавшаяся с пиритом, чем объясняется

отсутствие ее в осадочных образованиях; в кислых и нейтральных условиях происходит формирование диагенетического сидерита, а в щелочных условиях — магнетита.

В тех случаях, когда с погружением в осадок восстановленность среды возрастает, будет накапливаться элементарная сера, но отсутствовать диагенетический сидерит и магнетит.

РОЛЬ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ В ГЕОХИМИИ УРАНА И ИХ ВОЗМОЖНАЯ РОЛЬ В ГЕОХИМИИ ДРУГИХ КАТИОНОВ

А. Салаи

Венгрия

В 1951 г. совместно с Аладаром Фельдвари было установлено, что в лейасовых и миоценовых углях Венгрии содержание урана в 15—25 раз выше кларкового. Это наблюдение возбудило интерес к процессам обогащения углей ураном. К концу 1951 г. лабораторные исследования позволили сделать вывод, что уран из циркулирующих вод почвы связывается гумусовыми кислотами, возникающими в процессе превращения растительных остатков в торф. Дальнейшие лабораторные опыты дали возможность уточнить характер связывания урана. Рис. 1 показывает сорбционную изотерму катиона $(UO_2)^{++}$ в случае статического равновесия концентраций урана в воде и гуминовых кислотах лигнита. Удалось характеризовать данный препарат торфа двумя цифровыми константами, которые могут быть определены лабораторным путем и показывают способность препарата связывать уран. Одна из этих констант может быть названа «коэффициентом геохимического обогащения», для катиона $(UO_2)^{++}$ он равен 10 000 : 1. Полученные результаты вызвали живой спор и несколько контраргументов. Это показало необходимость построения полной цепи экспериментальных доказательств, иллюстрирующих процесс начиная с выноса из минералов и миграции в естественных водах до обогащения в гумусовых кислотах.

Были проанализированы 800 проб воды северовосточной части Венгрии (горы Земплена и обширных панонских слоев ее подножий), где нет обогащений или минералов урана. Максимальная найденная концентрация урана ~ 100 *мг/т* воды. Мы помещали пористый мешочек с торфом в эту воду, и в торфе скоро появилось обычное для биолитов обогащение ураном. Установлено, что из мелкозернистой протолочки гранита вода с концентрацией $NaHCO_3$ 2 *г/л* вытягивает почти 100 *мг/т*, а из андезита при тех же условиях примерно в 60 раз меньше. Эти результаты находятся в хорошем согласии с изотермами, полученными в лабораторных опытах, и показывают возможность возникнове-

ния обогащений урана в биолитах без наличия первичных руд урана, путем выноса урана из мелкозернистой дресвы гранита углекислотной водой.

На рис. 2 показано соотношение урана, выносимого из детритового гранита, концентрации урана в естественных водах, результаты лабораторных опытов по сорбции урана и содержания урана в биолитах. Геологи находили природные обогащения, возникающие в настоящее время. Коэффициент обогащения современных залежей торфа по отношению к водам источников, найденный Армандсом Г. (Швеция), хорошо согласуется с коэффициентом обогащения (10 000 : 1), найденным автором.

На рис. 3 показаны четыре главные фазы геохимического обогащения $(UO_2)^{++}$ гуминовыми кислотами. Эти фазы следующие:

1) мобилизация U, растворение углекислотными водами из магматогенного детрита, с большой удельной поверхностью и кислым характером;

2) перенос U водами с концентрацией $(UO_2)^{++}$ 100 *мг/т* в торфяные залежи;

3) 10 000-кратное обогащение U на торфе в результате катионно-обменных сорбционных процессов;

4) захоронение и вторичная минерализация.

Гуминовые кислоты торфа, кроме $(UO_2)^{++}$, связывают ряд других катионов с иными коэффициентами обогащения. В периодической системе Мендеелева отмечены связываемые гуминовыми кислотами элементы с катионным характером и несвязываемые элементы с анионным характером. Здесь протекает катионно-обменный процесс, который давно известен в почвоведении, как способ связывания некоторых катионов гуминовыми кислотами, и в случае тяжелых, 2—3-валентных катионов он дает большое обогащение. Этот процесс кажется очень важным в геохимии, но для выяснения его полного значения требуются дальнейшие исследования. В природе обогащение на гумусовых кислотах (в торфах) ограничивается не низким значением коэффициента обогащения, а растворимостью элементов в виде катионов, их мобилизацией из минералов. Концентрация микроэлементов с большими атомными весами является весьма низкой в естественных водах.

По-видимому, гумусовые кислоты имеют более общее значение в геохимии и, в общем, являются решающим фактором в биогеохимии.

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА ВОД АРКТИЧЕСКОГО ОКЕАНИЧЕСКОГО БАССЕЙНА НА ПРОТЯЖЕНИИ ВЕРХНЕГО ПАЛЕОЗОЯ И МЕЗОЗОЯ

И. С. Грамберг, И. С. Спиро

Институт геологии Арктики

Представление о составе вод Арктического океанического бассейна основывается на данных изучения состава поглощенных катионов глинистых пород морского происхождения. Авторы и ряд других сотрудников Института геологии Арктики (Ленинград) изучили свыше 2000 образцов, имеющих достаточно надежную фациальную характеристику (главным образом по палеонтологическим остаткам и по текстурным признакам). В результате установлено, что состав поглощенного комплекса глинистых пород находится в прямой зависимости от той палеогидрохимической обстановки, в которой сформировались эти породы. Таким образом, открывается реальная возможность для палеогидрохимических построений на основе изучения состава поглощенного комплекса глинистых пород.

Анализ состава поглощенного комплекса глинистых пород заведомо морского происхождения показал, что состав и соленость Арктического океанического бассейна на протяжении верхнего палеозоя и мезозоя не были постоянными.

Наиболее крупные изменения фиксируются на границе палеозоя и мезозоя, когда произошло резкое обеднение океанических вод калием.

В дальнейшем на протяжении мезозойской эры изменения носили более плавный характер и сводились главным образом к понижению относительного содержания щелочных элементов и росту щелочноземельных.

ТИПЫ И ПАЛЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ХЛОРИДНОГО КАЛЬЦИЕВОГО СОСТАВА

М. С. Гуревич

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт

1. Подземные воды хлоридного кальциевого состава (хлор преобладает среди анионов и кальций среди катионов) относительно редко встречаются в литосфере, хотя и обнаружены в осадочных, изверженных, метаморфических горных породах и жидких включениях в минералах. По геологическим условиям нахождения, особенностям химического состава, температуре и другим признакам эти воды относятся к нескольким типам, которые мо-

гут быть выделены на основании данных отечественных и зарубежных исследователей.

2. С лагунными, существенно галогенными отложениями связан восточносибирский или осинский (по В. Г. Ткачук, Н. И. Толстихину) и туркменский типы рассолов подобного состава, обладающие минерализацией до 400—600 *г/л*. Они характеризуются преимущественно слабо кислой и кислой реакцией и высокой концентрацией Br^-, K^+, Mn^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и некоторых других химических элементов. Состав растворенных газов углеводородный или азотно-метановый. Восточносибирский тип отличается от туркменского более высоким содержанием Na^{2+}, Mg^{2+} и содержанием $CaCl_2$, достигающим 85%. Вода этого типа залегает на глубинах порядка от 1000 до свыше 3300 *м*, температура до 102° С. Обладают весьма большими статическими ресурсами. Рассолы первого типа распространены на Сибирской, Северо-Американской (Мичиганский бассейн) платформах, Калифорнии, а также Канаде. Менее минерализованный аналог восточносибирского типа описан в Ферганской котловине, Туркменский тип рассолов установлен на юго-востоке Туркменской ССР.

3. Глубоким трещинным водам изверженных пород свойствен североамериканский и грузинский типы рассолов. Североамериканский тип обладает минерализацией 155—280 *г/л* и обнаружен в пределах Канадского щита рудниками на глубинах 300—1250 *м*. Концентрация $CaCl_2$ достигает 45% и выше при практическом отсутствии или незначительном содержании Mg^{2+}. В некоторых случаях в составе воды Cu, Zn ассоциируются с Br. Рассолы не термальны, имеют крайне ограниченные ресурсы, связанные с полостями и замкнутыми системами трещин, приуроченных к тектоническим нарушениям и рудным жилам в основных лавах, порфиритах, андезитах, гранодиоритах, перемежающихся в геологическом разрезе с конгломератами и песчаниками. Главная область распространения — южная часть Канадского щита в пределах США (Верхнее озеро) и Канады. Анало: гхлоридные кальциевые растворы жидких включений в исландском шпате траповой формации Сибирской платформы.

4. Грузинский тип характерен для подземных вод с минерализацией в верхнем пределе 130 *г/л*, содержанием $CaCl_2$ до 87% и в ряде случаев высоким содержанием Br^- и незначительным количеством J^-. Вода хлоридная и теплая со значительными статическими ресурсами. Фиксируется глубокими самоизливающимися скважинами и источниками в порфиритовой вулканогенной свите вдоль северного края Грузинской глыбы.

5. Криворожский тип воды. Недостаточно изучен. Слабо и сильно соленые воды с минерализацией до 50 *г/л*. Преобладающими компонентами являются Cl^- и Ca^{2+}. Типичен для железистых формаций, обнаружен в СССР (Кривой Рог) и США (Верхнее озеро).

6. Совокупность фактических данных с учетом общих закономерностей карбонатоосаждения в прогрессивно осолоняющихся лагунах (М. Н. Страхов) приводит к заключению, что рассолы восточносибирского типа образовались в условиях лагунного седиментогенеза и претерпели последующую метаморфизацию своего состава в недрах. В принципиальной основе этот вывод согласуется с предположением, что данный тип рассолов представляет ископаемую рапу (И. К. Зайцев).

7. Концентрирование хлористого кальция в рассолах восточносибирского типа явилось следствием ряда условий. Первоначально в лагуне, куда кальций приносился впадающими в нее реками, в результате испарения увеличивалась не только общая минерализация воды, но создавалось ее пересыщение $CaCO_3$, стабилизируемое воднорастворенным органическим веществом. Пересыщению (по сравнению с современной морской водой) способствовало повышенное содержание CO_2 в атмосфере древних геологических эпох или близость лагуны к области вулканических проявлений. Иловая, седиментационная вода, отжимаемая из уплотняемых карбонатных осадков, сосредоточивалась в коллекторах и при этом вследствие прекращения доступа CO_2 из атмосферы претерпевала резкое изменение карбонатного равновесия. Дефицит реакционно способной углекислоты и частичный захват $MgCO_3$ при садке кальцита из первоначально пересыщенной воды с попутным высвобождением в растворе эквивалентных количеств Cl^- и Ca^{2+} приводил к накоплению в нем наиболее легкорастворимой $CaCl_2$. В конечном итоге установилось современное равновесие $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+} + 2HCO_3^-$, изменяющееся в условиях исключительно хорошей гидрогеологической закрытости недр в ограниченных пределах. Возобновление связи рассолов с поверхностью приводит к его нарушению и устраняет химические условия, при которых возможно существование рассолов восточносибирского типа. С хлоридной стадией лагунного седиментогенеза связаны ископаемые рассолы иного, хлоридного-магниевого состава (илецкий и соликамский типы).

8. Генезис рассолов североамериканского типа, залегающих в палео-вулканических породах эффузивно-осадочных формаций, обусловлен в главнейшем восходящей миграцией подземных вод, более глубоко залегающих осадочных отложений; они мигрировали из них по трещинам и тектоническим нарушениям, частью смешиваясь с рудообразующими растворами на более поздних этапах гидротермальной минерализации рудных жил. Основываясь на особенностях химического состава этого типа рассолов (отсутствие Mg и другие), условиях накопления Ca в подземных водах нео-вулканических пород и результатах лабораторных опытов по воздействию воды в смеси с углекислотою на изверженные породы (Г. Л. Стадников, Н. И. Хитаров, С. Н. Набоко, В. Г. Сильниченко и др.), надо полагать, что рассолы североаме-

риканского типа образовались в основном вследствие преобразования хлоридных натриевых вод. Являясь первоначально термальными и насыщенными углекислотой, в свою очередь мигрировавшей из магматического очага, они под влиянием главным образом углекислого разложения изверженных горных пород и обменных реакций преобразовываются в хлоридные кальциевые. В своей сущности сходными условиями образования, очевидно, обладают и подземные воды порфиритовой свиты байоса Грузии (Грузинский тип). В отдельных случаях нельзя исключать и прямого проникновения рассолов восточносибирского типа из осадочных в излившиеся породы.

ГОРНЫЕ РАСТВОРЫ

П. А. Крюков

Институт неорганической химии СО АН СССР

1. В. И. Вернадский первый исключительно полно и ярко охарактеризовал значение в истории природных вод — «пленочных» или «волосных» вод — растворов, пропитывающих почвы, илы и осадочные горные породы.

2. Среди них «горные растворы» составляют главную массу вод суши. Они являются основной формой нахождения подземных вод и определяют в той или другой степени состав вод, выходящих на поверхность.

3. Исследование горных растворов открывает принципиально новые возможности изучения стратификации подземных вод как в водоносных, так и в водоупорных горизонтах и установление их связей с вмещающими горными породами.

4. В. И. Вернадский подчеркивал первоочередную необходимость разработки методики изучения «волосных» вод и выяснения их физических и химических различий «в тех расслоениях, какие образуются в твердой среде, проникнутой водой». На основе решения этих тесно связанных между собой методических и принципиальных вопросов могут быть получены конкретные данные, освещающие роль горных растворов в жизни подземных вод.

5. Исследование зависимости влажности различных грунтов от давления отпрессовывания, проведенное в интервале до 20000 $кг/см^2$, характеризует, с одной стороны, эффективность метода выделения растворов путем отпрессовывания, а с другой,— реальное значение процессов отжимания растворов из горных пород в формировании подземных вод.

6. Лабораторными опытами установлено уменьшение концентрации и изменение относительного состава последовательно отжимае-

мых фракций на моделях (глинах различного минералогического состава, ионообменных смолах и др.), а также на некоторых естественных породах. Этим доказывается, что в природных условиях уплотнение соответствующих пород приводит к изменению концентрации и состава как отжимаемых, так и остающихся в породе растворов.

7. Проведенное на моделях исследование природы изменения концентрации растворов при отжимании показало значение электрохимической стороны явления, проявляющейся в возникновении разности потенциалов между гелем и отжимаемым раствором, аналогичной мембранному потенциалу Доннана.

8. Исследования горных растворов проводились на месторождениях минеральных вод, на объектах гидротехнического строительства и на нефтяных месторождениях.

9. При изучении горных растворов следует различать, с одной стороны, их роль в генезисе «подвижных» вод, выводимых скважинами или выходящих в виде источников, и, с другой стороны,— судьбу горных растворов, остающихся в породах.

10. Исследование горных растворов в разнообразной гидрогеологической обстановке позволило установить различную степень их участия в формировании «подвижных» вод, а также уточнить данные относительно степени промытости связанных с ними геологических структур.

11. Детальное изучение состава горных растворов по вертикали выявляет их стратификацию, выраженную значительно более резко, чем обычно наблюдаемая вертикальная зональность подземных вод.

12. Установлено, что растворы высокой минерализации (вплоть до насыщенных) обнаруживаются в породах песчанистых, а также в доломитах и в некоторых случаях в известняках. Породы глинистые (аргиллиты) содержат растворы невысокой минерализации.

13. Помимо различия в первичных условиях осадкообразования, стратификация растворов связана с различием в коллоидно-химических свойствах минералов, слагающих соответствующие слои пород. Возникающая в таких условиях стратификация является равновесной и имеет природу мембранного равновесия Доннана.

14. Состав горных растворов может служить стратиграфическим признаком пород и позволяет в известных условиях охарактеризовать соленость древних бассейнов осадконакопления.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОКЕАНИЧЕСКИХ ИЛОВЫХ ВОД

О. В. Шишкина

Институт океанологии АН СССР

Еще в 30-е годы В. И. Вернадский обращал внимание ученых на полное отсутствие данных о химическом составе океанических иловых вод. Впервые исследования этих вод были широко поставлены и методически правильно осуществлены в Советском Союзе в 50-е годы. К настоящему времени накоплено большое количество данных анализа иловых вод, как морских, так и океанических (из Тихого, Атлантического и Индийского океанов). Ранее в ряде опубликованных работ были доложены результаты исследования химического состава морских иловых вод, позволившие вскрыть сущность процессов, происходящих в осадках в стадии диагенеза. Эти процессы, при определенных условиях приводят к преобразованию вод морского типа в воды, противоположные,— континентального типа, а именно хлоридно-натрий-кальциевые и хлоридно-щелочные (в осадках Черного моря) и хлоридно-щелочные (в осадках Охотского и др. морей).

Большое число анализов океанических иловых вод из разного типа осадков позволило получить средние данные химического состава этих вод для наиболее типичных океанических осадков— красных глин, глинистых и известковых илов. Удалось проследить изменения состава океанических иловых вод со временем, т. е. по вертикали в колонках. Определяющим фактором изменения химического состава вод, пропитывающих морские и океанические осадки, является количество и качество содержащегося в них органического вещества.

Средний состав иловой воды из серых восстановленных глинистых илов окраинных частей океана по сравнению с нормальной океанской водой имеет немного повышенный щелочной резерв, несколько пониженную концентрацию сульфатов, кальция и магния и повышенное содержание натрия и калия. Средний состав иловых вод из наиболее типичных для пелагической части океана окисленных, бескарбонатных осадков «красных глин» характеризуется резко пониженным щелочным резервом, немного повышенной концентрацией сульфатов натрия и калия и пониженным содержанием магния. Те же показатели имеют и иловые воды из окисленных известковых осадков. Средний состав иловых вод из диатомовых илов, которые выстилают обычно дно впадин и котловин и сравнительно с ложем океана богаче органическим веществом, изменяется в направлении обогащения их продуктами распада органического вещества.

Изменения иловых вод как в окисленных, так и в восстановленных, бедных органическим веществом осадках ложа океана с течением времени, т. е. с глубиною по колонкам происходят

очень медленно. Через сотни тысяч лет намечаются небольшие сдвиги в соотношениях отдельных определяющих тип вод элементов, нового же типа вод в океанических осадках не образуется (на протяжении исследованных глубин 10—12 *м*).

Среди всех осадков океана особое место занимают осадки глубоководных впадин и котловин. В большинстве случаев осадки впадин, и особенно окраинных, содержат повышенное количество органического вещества, что обусловливает развитие восстановительных процессов и, в свою очередь, приводит к преобразованию иловых вод в воды хлоридно-щелочного типа. Этот процесс на протяжении исследованной 3—4-метровой толщи осадков получил яркое выражение в Курило-Камчатской котловине, слабое — в Марианской и Японской впадинах Тихого и Европейской Атлантического океанов, и отсутствует в Филиппинской впадине Тихого и Северо-Американской и Северо-Африканской котловинах Атлантического океанов.

О МИГРАЦИИ ГАЛОГЕНОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина

Институт геологии и разработки горючих ископаемых

1. Галогены: фтор, хлор, бром и иод—являются типичными элементами осадочной толщи земной коры. Они встречаются во всех типах осадочных пород, в водах морей, озер и рек, в атмосфере и атмосферных осадках. По В. И. Вернадскому и А. Е. Ферсману, наиболее обоснованы следующие величины кларков галогенов для земной коры: F—0,08%; Cl — 0,2%; Br — 0,001%; J — $1 \cdot 10^{-4}$%, откуда $Cl > F > Br > J$.

2. При накоплении и миграции галогенов в толще осадочных пород основное значение имеют следующие их свойства: а) очень хорошая растворимость хлоридов, бромидов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов и гораздо более низкая растворимость фторидов, а также вхождение фтора во многие устойчивые минералы (слюды и др.); б) ярко выраженное состояние рассеяния для иода и тесная связь иода (и брома) с живым веществом, которое является главным переносчиком иода в процессах его миграции, как на это указывал еще акад. В. И. Вернадский.

3. Принимая во внимание указанные особенности галогенов, а также резкие различия в содержании хлора, брома и иода в морских и пресных водах, для изучения миграции этих элементов были избраны осадочные толщи, различающиеся как по своему генезису, так и по современным условиям залегания в гидрогеологически раскрытых или закрытых зонах, а именно: а) пресноводные отложения нижнего мела (частично и юры) Зея-Буреинской,

Ононской и Баргойской впадин, залегающих в гидрогеологически раскрытой зоне; б) преимущественно морские отложения мела Бухаро-Хивинской области, залегающие ныне также в гидрогеологически раскрытой зоне и промываемые сильно опресненными водами, и в) преимущественно морские отложения среднего и нижнего карбона Волгоградской области, залегающие в гидрогеологически закрытой зоне.

4. В результате исследований оказалось, что содержание фтора в осадочных терригенных породах не зависит от генезиса и современных условий залегания пород. Оно главным образом связано с его содержанием в породах, являющихся источником сноса терригенного материала в бассейн седиментации.

5. Содержание хлора, брома и иода минимально в пресноводных отложениях (меловые отложения Забайкальских и Зея-Буреинской впадин), подвергающихся в настоящее время промыванию пресными водами. Для пород, богатых углистым веществом, характерен порядок $F > Cl > J > Br$; для пород, бедных органическим веществом — $F > Cl > Br > J$. Крайне низкая величина Cl/F (примерно равная 0,01) свидетельствует об интенсивном выносе хлора. Абсолютные средние содержания галогенов в этих толщах равны: F — 0,027 — 0,09%; Cl—1,2 $\cdot 10^{-3}$%, Br — (0,05—0,35) $\cdot 10^{-3}$%; J — (0,13—0,23) $\cdot 10^{-3}$%, хлорбромный коэффициент колеблется от 3,7 до 24.

6. В морских породах мела, залегающих в зоне свободного водообмена (сеноман и альб Бухаро-Хивинской области), содержание всех галогенов, кроме фтора, несколько выше, чем в пресноводных, но порядок распределения элементов тот же: $F > Cl > J > Br$. Хлорфторный коэффициент ниже 1 (0,4), но он на порядок выше, чем в пресноводных отложениях. Среднее содержание галогенов в этих промытых морских толщах равны: F—0,045%, Cl — 0,018%, Br — 0,21 $\cdot 10^{-3}$%, J — 0,32 $\cdot 10^{-3}$%. Хлорбромный коэффициент достигает 85.

7. В морских отложениях гидрогеологически закрытой «застойной» зоны (средний и нижний карбон Волгоградской области) порядок распределения галогенов отвечает порядку кларков для земной коры — $Cl > F > Br > J$. Хлорфторный коэффициент больше 1 (примерно 4), что указывает на отсутствие выноса хлора из пород. Концентрация фтора не отличается от его концентраций в других рассмотренных зонах, содержание же хлора, брома и иода заметно повышается: Cl — примерно 0,170%, Br — (0,74 —1,37) $\cdot 10^{-3}$%, J —(0,32 — 0,78) $\cdot 10^{-3}$%. Хлорбромный коэффициент высокий — 128—221.

8. Найденные различия в содержании и соотношениях галогенов в осадочных породах различного генезиса, залегающих в различных гидрогеологических условиях, свидетельствуют о малой подвижности фтора, о преимущественной миграционной подвижности хлора в гидрогеологически раскрытых зонах, о важ-

ной роли органического вещества при накоплении иода и брома и сдвигах их соотношений и о малом выносе из осадочной толщи хлора, брома и иода в гидрогеологически «застойных» зонах. Найденные различия в содержании и соотношении галогенов в отложениях, различных по своему генезису и условиям залегания, должны учитываться при вычислении кларков галогенов осадочных пород.

МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ФАЗАМ ГИДРОСФЕРЫ И АТМОСФЕРЫ

К. Сугавара (K. Sugawara)

Институт химии (Нагойя, Япония)

Дано сравнительно краткое резюме достижений лаборатории автора за последние десять лет по программе исследований, имеющих целью дать картину масштабов миграции элементов по фазам гидросферы и атмосферы, процессов, участвующих в миграции, и провести количественные подсчеты для различных мигрировавших элементов.

Было изучено отклонение в составе искусственно осажденной соли от морской для отдельных элементов с использованием термина «коэффициент обогащения».

Из сравнения вычисленных коэффициентов было показано, что элементы могут быть классифицированы в следующие группы — морскую, для которой главный источник элементов морская вода, литогенную, с главным источником элементов в почвенной пыли, снесенной с поверхности земли, и группа, в которую основной вклад вносят дымы и газы от сгорания топлива и других индустриальных процессов.

Отклонение было также изучено с позиций фракционирования морских брызг в процессе волноприбоя и синхронного фракционирования компонентов морской соли при разрывании пузырьков — идеи, выдвигаемые автором.

Были обсуждены возможные факторы, воздействующие на химический состав воды суши. Исходя из основной идеи о том, что первичным источником вод суши являются атмосферные осадки, обсуждаются вопросы, каким образом и до какой степени могут эти факторы изменить первоначальный состав атмосферных осадков с образованием в конечном итоге вод рек. Было установлено общее годовое количество материала сноса так же, как валовой вклад элементов в океан с Японских островов. Также обсуждался вопрос о влиянии этого вклада элементов на состав морской воды.

Обсуждение состава атмосферных осадков было проведено с использованием данных химических анализов для 300 образцов

дождевой воды и снега, собранных в различных частях Японии. Также принимались во внимание данные для образцов снега, континентального льда и талых вод Антарктики так же, как данные о дождевой воде, собранной в северных и тропических частях Северо-Западной части Тихого океана. Кроме того, учитывались результаты анализов эоловых солей, собранных непосредственно на хлопчатобумажном фильтре, натянутом на металлическую раму.

Состав вод суши обсуждался на примере данных о средних составах для 43 представительных рек Японии.

Для вычисления годового сноса материала и чистого вклада элементов в океан с Японских островов учитывались общий дебит термальных и минеральных источников с их средними составами, количество химикалий, употребляемых в домашнем хозяйстве, на фермах и для других целей в Японии, и возможные количества омытых почв и каменного материала.

АРГОН, АЗОТ И ГЕЛИЙ В ПРИРОДНЫХ ГАЗАХ

В. П. Савченко

ВИИГаз

В докладе дается обобщение большого материала по содержанию аргона, азота и гелия в газах многочисленных газовых залежей СССР и частично газовых месторождений США. При обобщении широко используются идеи академика В. И. Вернадского о взаимодействии природных вод и газов, изложенные в его выдающемся труде «История природных вод». Показано, что аргон газовых залежей, в основном, имеет воздушное происхождение.

Рассмотрена методика определения обогащения природных газов азотом биогенного происхождения, основанная на использовании $\frac{Ar}{N_2}$ в этих газах. Проведены расчеты этого обогащения. Показано, что это обогащение для разных пород и районов различно, причем наибольшее обогащение достигает 25—50-кратного значения по отношению к части азота, имеющей воздушное происхождение.

Рассмотрены условия накопления и сохранения гелия в осадочных породах. На основе обработки анализов газа показано, что содержание гелия в этих газах вполне может быть объяснено его образованием в самих же осадочных породах.

Рассмотрен вопрос об определении возраста газа по формуле.

$$t = a \frac{He}{Ar}.$$

Для многочисленных газовых залежей вычислено фактическое значение коэффициента a этой формулы. Показано, что, несмотря на разный возраст газовмещающих пород и различную глубину их залегания, этот коэффициент мало меняется.

На основе указанных данных по гелиеносности газов высказывается гипотеза об отсутствии заметного притока гелия, а следовательно и других газов из пород фундамента, и рассматривается вопрос о потере гелия земной корой в воздух. Дается метод оценки потенциальной гелиеносности газов по отношению

$$\frac{He}{N_2}.$$

О МИГРАЦИИ ГАЗОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ И ИХ ОБМЕНЕ С АТМОСФЕРОЙ

В. А. Соколов

Всесоюзный научно-исследовательский институт ядерной геофизики и геохимии

Между газами земной коры и атмосферой происходит непрерывный обмен, первоначальные представления о котором были даны В. И. Вернадским. Газы, образуемые на земной поверхности организмами (кислород, углекислота и др.), непосредственно втсупают в газообмен с атмосферой. Газы осадочных и изверженных пород поступают в атмосферу в результате миграции — фильтрации, всплывания в воде, диффузии и переносу водой.

Газы осадочных пород представлены главным образом CH_4, тяжелыми углеводородами, CO_2, N_2 с примесью H_2S, H_2, He, Ar и др. Вулканические газы содержат, помимо паров воды, главным образом CO_2 с примесью галоидных, сернистых и других соединений, а также водорода и углеводородов. Газы атмосферы вследствие химических процессов, диффузии и растворения попадают в осадочные породы. Поступление CO_2 в атмосферу восполняет ее расходование на образование органического вещества, захороняемого и накопляемого в осадочных породах.

Изучение газонасыщенности пород по кернам скважин в контуре и за контуром газоносности показало, что вся толща пород над залежами газа и нефти гораздо более насыщена газом, чем те же породы за пределами залежей. Это характеризует вертикальную миграцию газов, которая обусловливает образование ореолов рассеяния — «газовых аномалий» — на разных уровнях разреза и приуроченных к газонефтяным месторождениям. Крупные газопроявления по зонам нарушений и поступление газов в виде микровыходов и диффузионного потока обусловливают выделение упомянутых газов из толщи пород в атмосферу. Угле-

водороды, попавшие в атмосферу, окисляются с течением времени до CO_2 и H_2O.

Коэффициенты диффузии газов в разных типах горных пород резко отличаются — от 10^{-4} до 10^{-8} *см*^{2}/*сек*. У плотных плохо проницаемых пород были обнаружены явления постепенного замедления и в ряде случаев почти полного прекращения диффузии по мере прохождения газа. Диффузия в этих случаях, по-видимому, контролировалась порами молекулярных размеров, которые закупоривались вследствие адсорбции газов.

Проведенные исследования показали, что при малых значениях коэффициентов диффузии в толще горных пород диффузия имеет нестационарный характер. Время, необходимое для достижения состояния, близкого к установившемуся диффузионному потоку, для расстояний 1—2 *км* уже исчисляется миллиардами лет. Нестационарность газовых диффузионных процессов заметна в ряде случаев по хроматографическому распределению углеводородов в толще пород вокруг газовых и нефтяных залежей.

Механизм миграции газов и летучих соединений из глубоких зон земной коры и мантии еще слабо изучен, хотя по А. П. Виноградову только из мантии могло поступить на поверхность Земли все имеющееся здесь количество этих веществ. В этом поступлении на земную поверхность газов и легколетучих веществ важную роль играют прорывы газов по образующимся нарушениям из глубоких зон в расположенные выше части земной коры и далее в атмосферу через вулканы и различные выходы газов.

На таких глубинах, как 10—20 *км* и глубже, трещиноватость и обычная пористость пород постепенно, по мере увеличения сжатия, исчезают. Роль диффузии в переносе веществ в этих условиях резко снижается, если исходить из представлений о свойствах горных пород или невысокой температуре и атмосферном давлении. В то же время высокая температура, имеющаяся в глубоких зонах земной коры, увеличивает подвижность молекул и проницаемость пород.

Вопросы миграции газов и различных летучих веществ в глубинных условиях требуют дальнейшего изучения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА ЗЕМЛИ ПО ДРЕВНЕЙШИМ МИНЕРАЛАМ И ПОРОДАМ

Э. К. Герлинг, Ю. А. Шуколюков, Т. В. Кольцова, И. И. Матвеева, С. С. Яковлева

Лаборатория геологии докембрия АН СССР

1. На основании изучения изотопного состава рудного свинца проводились расчеты времени дифференциации земного вещества, т. е. возраста земной коры. Полученное значение — 4,5—5,0×

$\times 10^9$ лет — многие исследователи отождествляют с возрастом Земли.

2. О минимальном времени образования земной коры и Земли можно судить по возрасту древнейших участков суши, определенному по K-Ar методу (на слюдах) в $3{,}6 \cdot 10^9$ лет, по свинцовому — в $2{,}8 \cdot 10^9$ лет. Отсутствие более древних слюд и урановых минералов можно объяснить влиянием наложенных процессов. На это впервые обратил внимание В. И. Вернадский, который считал, что существует предел возможного существования древнейших неизмененных участков суши, т. е. таких, которые в течение геологического времени не подвергались новому геологическому процессу, разрушившему установившиеся в минералах соотношения между материнским элементом и продуктами его распада. Этот предел существования пород и минералов в неизмененном состоянии В. И. Вернадский назвал «уровнем метаморфизма». Для слюд, урановых и ториевых минералов уровень метаморфизма, видимо, близок $3{,}0—3{,}6 \cdot 10^9$ лет.

3. Возрастные значения, превышающие $3{,}6 \cdot 10^9$ лет, были получены на образцах габбро, габбро-норита, пироксенита, перидотита с Кольского полуострова, из Карелии и Алдана (Сибирь).

4. Отсутствие окклюдированного аргона подтверждается данными для массива Довырен, где содержание радиогенного аргона в перидотитовых прослойках на два порядка ниже, чем в габбро этого массива. Об отсутствии избыточного аргона в основных породах говорит также совпадение в ряде случаев возрастных значений, полученных по биотитам и основным породам.

5. Случайные ошибки для возраста свыше $3{,}5 \cdot 10^9$ лет составляют 2—3%, систематические, вследствие неопределенности констант скорости распада, 5—7%. Для образцов возраста $6{,}5 \times \times 10^9$ лет суммарная абсолютная ошибка равна $\pm 600 \cdot 10^6$ лет.

6. Значения возраста $6{,}5 \cdot 10^9$ лет, полученные на перидотите и пироксените с глубины 320 *м*, относятся к ксенолитам подкорового вещества Земли.

7. Если допустить, что химический состав пород мантии Земли близок к составу силикатной фазы хондритов, то основные породы возраста $6{,}5 \cdot 10^9$ лет по их составу можно рассматривать как продукты незначительного разделения вещества мантии, из которого частично удалены легкоподвижные элементы. Это разделение имело место по крайней мере $(6{,}500 \pm 0{,}5 \div 0{,}6) \cdot 10^9$ лет тому назад, и возраст Земли не может быть меньше этого предельного значения.

МЕТАМОРФИЗМ И ГЕОХРОНОЛОГИЯ ДОКЕМБРИЯ

Л. В. Комлев

Ленинград

Многостадийный метаморфизм древних пород докембрия весьма затрудняет установление истинного возраста геологических формаций.

Применение комплекса аргонового, стронциевого, свинцово-изотопного методов к разным породообразующим и акцессорным минералам позволяет устанавливать важные этапы эволюции горных пород типа гнейсов, мигматитов и метасоматических гранитов.

Однако опорные точки геохронологических схем расчленения докембрия должны в основном базироваться на материалах, вполне гомогенизированных в процессах ультраметаморфизма пород типа гранитов и аплито-пегматоидных образований.

Ведущую роль играет изучение реликтовых пород типа ксенолитов основных пород при условии тщательного разделения первичных минералов от продуктов их реакционных превращений.

Доклад иллюстрирован возрастными данными, полученными при изучении докембрия Украины и Курской магнитной аномалии.

ПРИМЕНЕНИЕ АРГОНОВОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА В МОРСКОЙ ГЕОЛОГИИ И ПАЛЕОГЕОГРАФИИ

А. Я. Крылов, Ю. И. Силин

Ленинград

1. Ранее мы установили, что аргон-калиевое отношение в мельчайших частицах терригенных песков, глин и илов сохраняется близким к таковому в исходных кристаллических породах. Это положение дает возможность использовать «меченые абсолютным возрастом» частицы пород и минералов для изучения путей миграции терригенных осадков.

2. Проверка предлагаемого метода на минералах коры выветривания Средней Азии, Карелии и Антарктиды, а также на прибрежных песках Черного моря дала положительные результаты. Абсолютный возраст минералов терригенных отложений во всех случаях был близок к возрасту материнских кристаллических пород.

3. В морской геологии наиболее существенное применение метода заключается в установлении путей миграции взвешенных частиц и удельного значения различных провинций в питании терригенным материалом отдельных частей морей и мирового океана.

4. Проделанные нами определения абсолютного возраста терригенной части илов различных океанов дали следующие значения:

а) Северный Ледовитый океан — западные моря (Баренцево, Карское, Лаптевых) около 300, Восточно-Сибирское море — 150—200, Чукотское море — около 85 млн. лет (образцы илов Н. Н. Лапиной);

б) Атлантический океан — в глубоководной части океана возраст терригенной части илов порядка 350—450 млн. лет. У северо-восточного побережья Америки и Гренландии около 1400—1800 млн. лет (образцы илов С. К. Гиппа и В. Д. Дибнера);

в) Тихий океан — в центральной части океана около 150, в северной — 50—80, у берегов Антарктиды — около 200—300 млн. лет (образцы илов А. П. Лисицина);

г) Индийский океан — в глубоководной части северо-восточного района возраст илов 150—250, у побережья Антарктиды и восточного побережья Африки — 450—680 млн. лет (образцы илов А. П. Лисицина).

Во всех рассмотренных случаях наблюдается общая связь с абсолютным возрастом пород питающих провинций. Пробы глубоководных илов являются средними обобщенными пробами бассейна или крупной котловины.

5. В качестве примера приложения метода к выяснению спорного вопроса палеогеографии рассматривается вопрос об источниках терригенного материала для продуктивной нефтеносной толщи Апшеронского полуострова.

На основании анализа возраста терригенной части песчаников продуктивной толщи, речных и морских прибрежных современных песков, меловых и юрских песчаников Прикаспия, а также окружающих кристаллических пород устанавливается, что в век продуктивной толщи был принос терригенного материала, «меченого древним возрастом», со стороны Русской платформы. Этот материал мог переноситься «Палеоволгой» или другой древней рекой как непосредственно с Русской платформы, так и путем неоднократного переотложения в третичных отложениях северного Прикаспия.

Значения абсолютного возраста указывают на смешение материалов Русской платформы и Кавказского материка, которое происходило в бассейне века продуктивной толщи.

НЕКОТОРЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ РАБОТЫ ВО ФРАНЦИИ В ОБЛАСТИ ЯДЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Р. Колом (R. Coulomb)

Минералогическая служба (Франция)

В течение многих лет Комитет по Атомной энергии Франции широко изучает геохимические циклы природных радиоэлементов и сопряженных элементов-примесей.

Исследования направлены на: 1) законы распространенности изверженных пород Франции, особенно гранитов и вулканических пород; 2) концентрацию и законы миграции в ореолах, окружающих рудные тела (вадозной и грунтовой водах, почвах, наносах, растениях); 3) характер переотложения в осадочных породах; 4) случай морской седиментации как на континентальной платформе, так и в глубоком море.

К образцам, отобранным из геологических, минералогических и петрографических фаций, применяются наиболее передовые аналитические методы.

Строгая стандартизация сбора образцов и аналитических методов позволяет проводить статистические исследования на электронной счетной машине; например, статистические исследования факторов корреляции между большим числом параметров часто позволяют раскрыть скрытый физико-химический механизм.

Перечень этих исследований дан в докладе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ПО ГЛАУКОНИТАМ

Г. А. Казаков

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

1. Многолетние систематические исследования позволили автору оценить источники ошибок определения абсолютного возраста по глауконитам и уточнить геохронологическую шкалу и корреляционную схему верхнего докембрия.

Глауконит — осадочный материал, широко распространенный не только в мезокайнозойских и палеозойских, но и в докембрийских осадочных толщах. Содержание калия растет в нем от современных к древним разностям во всех основных литологических типах вмещающих пород.

2. Содержание обменного калия в глауконитах невелико (десятые доли процента), может быть учтено при расчетах и вслед-

ствие этого не оказывает существенного влияния на результаты определений возраста.

3. Ощутимые потери аргона при нагреве глауконита обнаруживаются начиная лишь с 300° С. Именно в интервале 300—400° С констатируются существенные изменения рентгенограмм и дифрактометрических кривых отражения, т. е. фиксируется начало изменения строения кристаллической решетки глауконита, сопровождаемое потерями аргона.

Данные определения абсолютного возраста глауконитов из скважин, вскрывших основание осадочного чехла Русской платформы, и из глубоко прогнутых участков Предкавказья показывают, что аргон не теряется глауконитами даже в случае захоронения на глубину в 3—4 *км*, т. е. в такие зоны осадочной оболочки, где температуры достигают 150—200° С.

4. Вторичные изменения окраски минерала, связанные с переходом двухвалентого железа в трехвалентное при выветривании, позволяют судить о пригодности глауконита для определения абсолютного возраста. Вместе с тем различия в гранулометрическом и химическом составе глауконитов и в их первичной окраске не влияют на величину отношения Ar/K.

5. Вторичные процессы, воздействующие на глаукониты (выветривание, эпигенез, метаморфизм) ведут к смещению отношения Ar/K в сторону завышения результатов возраста.

6. Рифей является частью докембрия и имеет продолжительность около 1 млрд. лет (от 550 до 1550 млн. лет). Он представляет собой группу (эру), а не комплекс, систему и тем более серию. Рифейская группа длительнее по времени формирования, чем синийские или готские образования, которые слагают лишь нижние части рифея (до 900 млн. лет). Рифей является более молодым образованием, чем иотний. Рифейскую группу следует относить к докембрию IV, понизив границу последнего до 1550—1650 млн. лет.

7. Возраст осадочного чехла Русской платформы, залегающего на кристаллическом фундаменте, постепенно растет по мере движения в направлении от центральных областей к Уралу. Это связано с миграцией зон прогибания земной коры с востока на запад и сопутствующими ей синхронными трансгрессиями на докембрийскую сушу. Современный структурный план Русской платформы сохраняется с периода 1100—1150 млн. лет. Это соответствует во времени началу формирования сердобской серии центральных районов платформы, полесской серии Белоруссии, кильдинской серии Кольского п-ова, боровской и леонидовской свит Волго-Уральской области и каратауской серии Западного склона Южного Урала.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

И. Е. Старик, Ю. В. Кузнецов, Е. П. Петряев, В. К. Легин

Ленинград

Более 30 лет тому назад великий русский ученый В. И. Вернадский высказал ряд идей о геохимических особенностях урана, радия и тория в различных геосферах нашей планеты. Весь накопленный к настоящему времени научный материал, полученный на базе новейших достижений аналитической техники, полностью подтверждает правильность этих идей. Новые данные по содержанию и распределению урана, иония, тория, радия в минералах, океанических водах и осадках, осадочных формациях континента дополняют и расширяют основные представления В. И. Вернадского.

В настоящее время можно считать установленным, что основная часть радиоактивных изотопов в породах сосредоточена в акцессорных минералах и лишь только незначительная их часть находится в рассеянном состоянии. Рассеянная форма урана и тория приурочена главным образом к легкой фракции пород. Уран и торий образуют или собственные минералы типа уранинита, торита, или, что более распространено, входят в другие минералы в виде изоморфных подмесей, при этом уран и торий находятся в узлах кристаллической решетки.

В течение жизни минерала в результате радиохимических изменений, обусловленных радиоактивным распадом содержащихся в минерале радиоэлементов, кристаллическая решетка минерала разрушается, в ней образуются нарушения, куда могут переходить уран, торий и другие элементы, ранее входившие в узлы кристаллической решетки. Дочерние радиоактивные изотопы (радий, ионий, мезоторий, радиоторий и др.) находятся в основном в капиллярах и нарушениях минералов, куда они попадают в результате явления радиоактивной отдачи.

Эти экспериментальные результаты, полученные с помощью метода сравнительного выщелачивания, предложенного и развитого И. Е. Стариком, полностью подтверждают идею Вернадского о роли радиохимического разрушения минералов.

Хорошей иллюстрацией идеи В. И. Вернадского о том, что водная среда является сферой, где расходятся пути урана и тория и осуществляется их разделение, являются радиохимические исследования в океане. Работами советских и зарубежных исследователей установлено, что океанические воды содержат основные количества урана в гидросфере и практически не содержат изотопов тория. Основная масса изотопов тория, поступающая в океаны, оседает вместе с частицами формирующихся осадков на океаническое дно.

Изучение форм нахождения радиоактивных изотопов в океане показало, что уран находится в воде в виде хорошо растворимого карбонатного комплекса и частично в форме продуктов гидролиза, адсорбированных на кремнийсодержащих коллоидных частицах. Изотопы тория находятся в океанических осадках в разных формах: ионий адсорбирован на частицах осадка, а основная часть тория привносится внутри мельчайших терригенных частиц, по-видимому, внутри кристаллической решетки последних. Не имеется пока никаких данных о формах нахождения изотопов тория в океанических водах.

В самое последнее время удалось доказать существование прямого осаждения радия на океаническое дно с частицами взвешенного материала; этот факт противоречит предположению ряда шведских и американских ученых о том, что весь обнаруженный в глубоководных океанических осадках радий образовался из иония, осевшего из воды.

Получены новые данные, позволяющие ближе подойти к пониманию механизмов, производящих в грандиозных масштабах разделение радиоактивных изотопов в океане.

Одна из основных характеристик радиоактивных изотопов — «бренность бытия» (по выражению В. И. Вернадского) легла в основу широко развитых в настоящее время радиоактивных методов определения геологического времени. К широко распространенным еще при жизни В. И. Вернадского методам — свинцовому, аргоновому, гелиевому — прибавились новые: ониевый, протактиниевый, радиоуглеродный. С помощью всех этих методов охарактеризованы в возрастном отношении основные участки земной коры.

РАДИОАКТИВНОСТЬ ОКЕАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

В. И. Баранов, Л. А. Христианова

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Многие вопросы механизма миграции химических элементов, находящихся в состоянии крайнего рассеяния, могут быть изучены путем наблюдения поведения естественных продуктов распада урана и тория. Эти радиоизотопы являются природными индикаторами, образующими удачное сочетание радиоэлементов различной химической природы. Особый интерес представляет выяснение механизма поступления радиоэлементов в морские отложения, которому посвящается настоящая статья. Для получения картины распределения радиоэлементов — тория, иония и радия — в донных осадках различного литологического состава были изучены дночерпательные пробы и керны илов, поднятые в

северо-западной части Тихого океана. Полученные данные по содержанию тория и иония были нанесены на карту в виде линий равных концентраций, на фоне основных типов осадков, выстилающих ложе океана в этом районе. Выявлена следующая закономерность. Концентрация иония возрастает при переходе от материка в глубь океана, достигая наивысших значений в красной океанической глине.

Изолинии равных концентраций тория также указывают на нарастание содержания тория при удалении в открытый океан, однако сгущение линий повышенных концентраций имеет место в области развития вулканогенных осадков. Это позволяет сделать вывод, что концентрация иония, тория, а также и радия закономерно возрастает при переходе от песков к алевритам, к глинистым илам и, наконец, к красным океаническим глинам.

НЕЙТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ УРАНОВЫХ И ТОРИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ

Г. В. Горшков, О. С. Цветков

Ленинград

Исследование естественного нейтронного излучения минералов представляет особый интерес в связи с эффектами изотопных сдвигов некоторых элементов (обогащение гелием-3, литием-7, азотом-15, неоном-21, неоном-22, аргоном-38 и др.), обнаруженных в последнее время в урановых и ториевых минералах. Нами экспериментально исследована нейтронная интенсивность следующих минералов: настурана, уранинита, кюрита, титанониобата, обручевита, самарскита, эвксенита, давидита, карбурана, торита, ферриторита, монацита.

Измерения проводились с помощью сцинтилляционного счетчика медленных нейтронов в подземном помещении на глубине, соответствующей 200 *м* водного эквивалента. Счетчик был откалиброван в интервале энергии нейтронов 0,2—5 *Мэв* с помощью образцовых нейтронных источников.

Полученные результаты сравниваются с ожидаемым выходом нейтронов, рассчитанным на основании химического состава минералов и рассмотрения ядерных процессов, протекающих в минералах. Наблюденное нейтронное излучение исследуемых минералов практически полностью объясняется спонтанным делением урана-238 (α, n)-реакциями и нейтронно-индуцированным делением урана-235. Для урановых минералов доля нейтронов, приходящаяся на спонтанное деление урана-238 колеблется от образца к образцу в пределах 35—85%. Например, для минералов эвксе-

нита, уранинита и самарскита эта доля равна соответственно 35, 61 и 86%, а выход нейтронов в минуту на грамм урана составляет $3{,}06 \pm 0{,}08$, $1{,}86 \pm 0{,}04$ и $1{,}30 \pm 0{,}08$. Выход нейтронов в минуту для ферриторита и монацита на грамм тория найден равным соответственно $1{,}21 \pm 0{,}03$ и $0{,}26 \pm 0{,}03$.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В ДРЕВНИХ МОРЯХ НА ОСНОВАНИИ ИЗУЧЕНИЯ ЭВАПОРИТОВ В ОСАДОЧНЫХ ЗАЛЕЖАХ

Г. Тодд, И. Монстер (H. Thode, J. Monster)

Гамильтонский университет (Канада)

Сульфат морской воды участвует во многих широко распространенных окислительных и восстановительных процессах, которые имеют место в морях и илах морского дна и является источником большого числа крупных сульфатных, серных и сульфидных месторождений.

Отношение изотопов серы для сульфата морской воды, следовательно, имеет очень большое значение, так как оно представляет основной уровень, от которого, возможно, начинается изотопное фракционирование, которое происходит при этих процессах.

В этом отношении, как было показано, сульфат морской воды удивительно постоянен по всему земному шару по изотопному составу (Szabo et al., 1950; Виноградов и др., 1956; Sakai, 1957; Feely and Kulp, 1957 и Thode et al., 1960). Современный океан, таким образом, действительно представляет безграничный резервуар с серой с фиксированным отношением S^{32}/S^{34} ($\delta - S^{34} = +20{,}1\,‰$).

Возникает вопрос, каким образом это отношение менялось в течение геологического времени. Очевидно, что знание изотопного состава серы сульфата морской воды для определенного геологического периода прошлого является необходимым предварительным требованием для понимания данных по изотопному составу для любого соединения серы, которое образовалось из сульфата морской воды в то время.

Предшествующие изучения, проведенные на эвапоритах (ангидрите и гипсе) Thode et al. (1949), Ault and Kulp (1958), навели на мысль, что в прошлом происходили большие изменения в отношении S^{32}/S^{34} в сульфатах морской воды.

В целях определения отношения S^{32}/S^{34} в древних океанах было проведено систематическое изучение в пределах всего земного шара морских месторождений гипса и ангидрита в осадочных залежах.

Где оказалось возможным, была получена как горизонтальная так и вертикальная распространенность образцов эвапоритов для участков осадочных залежей.

Полученные данные поддерживают идею изотопного постоянства внутри пласта эвапорита и значительные вариации между пластами. В некоторых случаях одно и то же отношение S^{32}/S^{34} было найдено для одновозрастных эвапоритов из разных областей. В этих случаях это отношение было принято как лучшее для древнего моря того периода.

Действительно, мы имеем эвапориты, образованные в Gulf of Mexico, с тем же изотопным составом, как в современном море. В других случаях был найден разброс величин для одновозрастных эвапоритов из разных районов. В этом случае эвапорит, имеющий наименьшее обогащение S^{34}, считается наиболее тесно отвечающим океаническому уровню того времени.

Это предположение основано на том факте, что большинство процессов, протекающих во внутренних морях, привело бы к обогащению сульфата S^{34}. В этой связи интересно отметить, что эвапориты, образовавшиеся в настоящее время в морских заливах Перу, обогащены S^{34} по сравнению с современным морем.

Изучение эвапоритов в месторождениях от докембрия до наших дней указывает на широкую флуктуацию в величине отношения S^{32}/S^{34} для древних морей вплоть до $20^0/_{00}$. Эта флуктуация будет обсуждена в свете геохимических процессов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ САКСОНСКИХ РУДНЫХ ГОР

О. Эльснер (O. Oelsner)

Фрайберг, ГДР

1. Путем систематических исследований соотношения S^{32}/S^{34} на месторождениях Рудных Гор и Родопы было установлено и таким образом подтверждено высказанное в литературе мнение, что сульфиды одинакового происхождения обладают одним и тем же соотношением изотопов серы. Для нормального оруденения во Фрайберге это отношение равно 22,21. Для более молодых месторождений отношение изотопов серы отличается небольшим возрастанием содержания S^{32} (22,23). Это, возможно, является результатом эффекта Соре. Кроме того, установлено, что при растворении двух различных сульфидов и повторном их осаждении устанавливающееся соотношение изотопов соответствует среднему из обоих исходных сульфидов.

2. При исследовании оруденений в Рудных Горах удалось установить, что, кроме нормального оруденения, существуют еще два типа. Один из них охватывает более молодые баритоносные фазы оруденения. Соотношение изотопов серы в сульфидах этого типа составляет 22,45, а при добавке более древнего галенита даже 22,35.

Несмотря на то что в жильной породе (барите) концентрируется тяжелая сера, большое обогащение сульфидов изотопом S^{32} невозможно. Очевидно, здесь дело в других источниках.

В Рудных Горах имеются и геосинклинальные месторождения, которые частично расположены на контактах с гранитами. Исследование изотопов серы показало, что для пирита и халькопирита значение отношений S^{32}/S^{34} ниже подобных значений для главного оруденения. Следовательно, можно предположить первичное происхождение этих руд. На одном из этих месторождений галенит показал соотношение изотопов серы, равное 22,32. Следовательно, этот галенит относится ко второй фазе оруденения Рудных Гор. Это тем более правдоподобно, так как он встречается в тесном парагенезисе с баритом и флюоритом.

3. Исследования содержания стронция в жилах Фрайберга показывают, что содержание стронция в баритах возрастает с уменьшением возраста.

Более молодое оруденение встречается в нескольких фазах. Каждый раз содержание стронция вначале выше, чем в конце, но на каждой последующей стадии выше, чем на предыдущей. Очевидно, на этой основе можно создать относительную возрастную классификацию для молодых фаз.

ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЫ В НЕФТЯХ И ГАЗАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОЗРАСТА ВМЕЩАЮЩИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Н. А. Еременко, Р. Г. Панкина

Всесоюзный научно-исследовательский геологоразведочный нефтяной институт

В работе приводятся результаты исследования изотопного состава серы нефтей и газов ряда районов Советского Союза. Отмечается, что нефти из отложений различного возраста имеют различное соотношение изотопов серы.

В общем можно говорить об обогащении серы нефтей тяжелым изотопом с увеличением возраста вмещающих отложений. Аналогичный характер имеет изменение соотношений изотопов серы

в сульфидах (пиритах) осадочных пород. Из всех возможных причин, обусловливающих наблюдаемое явление, наиболее вероятной является наличие общего источника серы для нефтей и сульфидов пород. Таким источником, по-видимому, служат сульфаты бассейнов осадконакопления. Другими словами, сера в нефтях первична. Хорошо выдерживающийся изотопный состав серы нефтей из одновозрастных отложений (в пределах геохимически однородных частей бассейна), даже на очень больших территориях является подтверждением высказанного предположения.

Что касается газов, то изменение изотопных соотношений серы в них имеет иную направленность — от неогена к карбону происходит уменьшение содержания тяжелого изотопа.

Различный характер изменения изотопного состава серы нефтей и газов, по-видимому, свидетельствует об их различном происхождении.

Источником серы газов, по-видимому, надо считать серу сульфатов пластовых вод. Значительные колебания в изотопном составе серы газов можно объяснить процессом образования сероводорода. Известно, что при микробиологическом восстановлении сульфатов может быть получен сероводород со значительными колебаниями S^{32}/S^{34}.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В ПРОЦЕССЕ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В. Л. Мехтиева, Р. М. Кондратьев, М. Н. Чурмантеева

Всесоюзный научно-исследовательский геологоразведочный нефтяной институт

Изучалось распределение стабильных изотопов серы в процессе микробиального восстановления сульфатов при их постоянном поступлении в среду в условиях затрудненной аэрации. Опыты проводились в сосудах объемом в 3 и 5 *л*, заполненных средой следующего состава: $(NH_4)HPO_4$ — 1,0 *г*; $MgSO_4$ — 1,0 *г*; K_2HPO_4 — 0,5 *г*; лимоннокислый натрий — $(C_6H_5ONa_3 + 5{,}5H_2O)$ — 1 *г*, $FeCl_2$ — следы, NaCl — 30 *г*; раствор микроэлементов — 1,0 *мл*; воды — 1000 *мл*. Среда заражалась накопительной культурой сульфатредуцирующих бактерий, из сосудов откачивали воздух и заполняли их водородом; ежедневно в них обменивалось определенное количество среды; все манипуляции по смене жидкости проводились в атмосфере водорода или азота. Кислород вводился в опытные сосуды со свежей средой (в каждых 100 *мл* среды при 20° С было растворено около 0,104 *мл* O_2; приведено

к 760 *мм рт. ст* при 0° С). Из отработанной среды количественно выделялись свободный H_2S, сульфид, элементарная сера и сульфаты, определялись сульфиты и тиосульфаты. Сера исследовалась на изотопный состав в виде SO_2 на масс-спектрометре типа МС-2М компенсационным методом с точностью до $\pm$ 0,03%.

В опытных сосудах, наряду с образованием H_2S из SO_4'', проходило окисление H_2S с образованием элементарной серы (в количестве от 25 до 50% от общего количества серы в среде) и тиосульфата. В этих условиях H_2S оказался значительно обогащенным тяжелым изотопом S^{34} (до 37,0‰ по отношению к исходному сульфату).

Остаточный сульфат в среде был также обогащен S^{34} (до 12,4‰). Изотоп S^{32}, по-видимому, концентрировался в элементарной сере и тиосульфате. Из опытов следует, что в природных условиях, в водоносных пластах, богатых органическим веществом и сульфатами, в зоне затрудненного водобмена может образовываться самородная сера весьма облегченного изотопного состава, тогда как сульфаты вод и растворенный в них сероводород будут обогащены тяжелым изотопом S^{34}. Аналогичное распределение изотопов серы может иметь место в морских полузамкнутых заливах и лагунах.

ЗНАЧЕНИЕ ОТНОШЕНИЙ O^{18}/O^{16} И C^{13}/C^{12} В ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ДОЛОМИТИЗИРОВАННЫХ ИЗВЕСТНЯКАХ И МАРГАНЦЕВЫХ КАРБОНАТНЫХ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ РУДАХ

Т. С. Ловеринг (T. S. Lovering)

Геологическая служба США

Изучение изотопного состава карбонатных пород и марганцевых карбонатных метасоматических руд в Drum Mountains Utah, США показывает, что отношения O^{18}/O^{16} варьируют в широких пределах, но отношение C^{13}/C^{12} почти постоянно внутри карбонатной стратиграфической единицы, даже если состав ее изменяется от известняка до доломита или карбоната марганца, однако отношение C^{13}/C^{12} заметно меняется от одного горизонта к другому.

Для одного пласта максимальное отклонение δ для кислорода меняется от + 5,0 до 19,0, и для углерода максимальная вариация величины δ для одного пласта равна 0,9, но среднее значение δ меняется от + 0,1 до —3,2 для образцов из шести различных пластов.

Там, где эти изменения в изотопном составе углерода в вертикальном разрезе пластов существенны, отношения C^{13}/C^{12} могут сильно помочь в решении проблем корреляции, особенно для сравнения измененных карбонатных слоев с неизмененными как в скважинах, так и в обнажениях.

Изменение в отношении O^{18}/O^{16} отчетливо связано с расстоянием от резервуара гидротермальных растворов, причем δ уменьшается по мере приближения к источнику или резервуару.

Это изменение должно воздействовать на равновесие кислорода первоначального карбоната с горячим водным раствором, изменяющим породу, причем изменение, вероятно, происходило в течение длительного времени ввиду относительно непроницаемого характера породы. Отсутствие изменения в отношении C^{13}/C^{12} предполагает, что горячие растворы первоначально почти не несли растворимой углеродной составляющей и что незначительные количества $CaCO_3$, растворенного во время замещения, насыщали растворы местным CO_3^{--}; таким образом магний, требующийся для превращения известняка в гидротермальный доломит, не был принесен в растворе с глубины в виде карбоната или бикарбоната; ни флюорит, ни ангидрит не присутствуют в переходной зоне между известняком и гидротермальным доломитом, как можно было бы ожидать, если бы растворы несли достаточно сульфата и фтора для насыщения растворов в отношении этих относительно нерастворимых минералов.

Таким образом, я пришел к выводу, что гидротермальные растворы, изменяющие известняк в доломит и доломит в карбонат марганца, были солянокислыми, бедными по содержанию CO_3^{--}, SO_4^{--} и F^-.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОТОПНЫХ СООТНОШЕНИЙ КИСЛОРОДА В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Е. И. Донцова

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского

1. В настоящее время изотопный метод вообще и исследование распределения изотопов кислорода в породах и минералах в частности приобрели широкое распространение при решении геохимических вопросов.

Проведенные нами систематические экспериментальные исследования распределения изотопов кислорода в ультраосновных, основных и кислых породах Земли и сопоставление этих данных с распределением изотопов кислорода в метеоритах позволили выявить следующие основные закономерности: а) изотопный состав кислорода ультраосновных (первичных) пород земли и метеоритов тождествен; б) при переходе от глубинных пород к более поверхностным, подвергшимся вторичным изменениям, наблюдается закономерное повышение содержания тяжелого изотопа кислорода — O^{18}. Особенно резко, скачкообразно, это обо-

гащение тяжелым изотопом наблюдается при переходе к гранитам;

в) особенно энергично процессы дифференциации изотопов кислорода протекают в верхней части земной коры — биосфере. Здесь биогеохимические процессы отличаются особым разнообразием и интенсивностью.

2. Исследование распределения изотопов кислорода в геохимических объектах может быть использовано в качестве эффективного метода для выяснения механизма и моделирования процессов, приводящих к образованию различных пород и минералов. В качестве примеров такого использования изотопного метода рассматривается исследование процесса образования скарновых магнетитов и изучение некоторых условий образования карбонатитов. В обоих случаях удается указать источник кислорода при формировании этих минералов и таким образом пролить свет на их генезис.

3. В системе современных геологических представлений большое значение имеет вопрос о происхождении гранитов. Раздельное изучение изотопного состава кислорода мономинеральных фракций различных гранитов и сопоставление этих данных с данными по изотопному составу кислорода кварца, извлеченного из образцов неизмененных магматических пород (например, шаровых лав) могло бы пролить некоторый свет на этот вопрос. Рассмотрение полученного экспериментального материала позволяет сделать выбор между двумя альтернативными механизмами образования гранитов: вследствие интрузии из кислой магмы при очень высоких температурах или путем обработки осадочных пород флюидами и парами воды.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РАСПРОСТРАНЕННОСТИ ИЗОТОПОВ АНОМАЛЬНЫХ СВИНЦОВ

Р. Д. Рассел (R. D. Russell)

Университет Торонто

Е. Р. Канасевич, Р. Г. Остик
(E. R. Kanasewich, R. G. Ostic)

Университет Британской Колумбии, Канада

Аномальным может считаться свинец, изотопный состав которого формировался не при одном определенном урано-свинцовом отношении, или если он является смесью двух свинцов различного изотопного состава. Свинцы, образованные при постоянном урано-свинцовом отношении в исходной среде, не являются аномальными, а называются обычными или одностадийными свинцами.

Были проведены точные внутренние сравнения в распространенностях изотопов обыкновенных свинцов для того, чтобы найти

критерии для классификации аномальных и обычных свинцов. Для любой области должен быть проанализирован представительный набор образцов свинца, ибо, как это было найдено, два или три образца с небольшого участка редко могут привести к ценным выводам.

По-видимому, отношения (U^{235}/Pb^{204}) и (Th^{232}/Pb^{204}), современные для обычных свинцов, отвечают очень точно кривой распространенности, в то время как эти отношения для аномальных свинцов дают очень большой разброс. Полагают, что эти кривые отвечают соответственно подкоровой системе и системе земной коры.

Поскольку эти распространенности перекрываются, величины этих отношений в области одностадийных свинцов не обязательно указывают на одностадийные свинцы. Аномальные свинцы чаще всего обнаруживаются по линейной зависимости отношений изотопов в системе координат Pb^{207}/Pb^{204} — Pb^{206}/Pb^{204} и Pb^{208}/Pb^{204} — Pb^{206}/Pb^{204}.

Связь между возрастами, вычисленными по изотопным отношениям, и известные геологические взаимоотношения предоставляют дополнительные данные.

Предложен способ количественной интерпретации аномальных свинцов. Это обсуждается на данных по изотопным составам свинцов из Broken Hill (Австралия); Sudbury (Канада); Joplin (Юго-Восточное Миссури, США) и West Central New Mexico (США)

———

СОДЕРЖАНИЕ

А. П. Виноградов. Газовый режим Земли * 3
Е. А. Любимова. Источники внутрипланетного тепла * . . 3
Г. С. Горшков. Явления вулканизма и верхняя мантия * . . . 4
А. А. Ярошевский. Принцип зонной плавки и его применение при решении некоторых геохимических вопросов * 5
А. А. Кадик. Оценка возможной роли гравитации при дифференциации магм в гомогенном состоянии * 7
Ю. М. Шейнманн. Возможные связи магм со строением внешних оболочек Земли 8
С. М. Стишов. Строение Земли в свете экспериментальных исследований при высоких давлениях 9
Н. В. Белов. Основной магматический процесс в свете кристаллохимии * 11
Е. Ф. Осборн (E. F. Osborn). Экспериментальное исследование давления кислорода, содержания воды и порядка кристаллизации базальтов и андезитов * 15
Р. Дж. Бёрнс, Р. Х. Кларк и В. С. Файф (R. G. Burns, R. H. Clark, W. S. Fyfe). Теория кристаллохимического поля и ее некоторые геохимические приложения * 16
Х. Куно (H. Kuno). Серия изверженных пород * 18
Д. С. Коржинский. Теория экстремальных состояний и их значение для минеральных систем * 19
А. А. Маракушев. Экстремумы некоторых минеральных равновесий в связи с геохимическим режимом метаморфизма и метасоматоза * 20
П. Д. Вилли (P. J. Wyllie). Приложение экспериментальных данных к метаморфическим реакциям * 21
В. И. Лебедев. О роли высоких давлений при метаморфизме * 23
И. А. Петерсилье. Органическое вещество в изверженных и метаморфических породах * 25
А. А. Полканов, В. А. Маслепников, К. А. Шуркин. Ведущая физико-химическая направленность процесса образования гранитов * 27
Ж. Виар (J. Wyart). Механизм поведения воды в условиях повышенных температур и давлений при образовании и превращениях силикатов * 28
М. Рубо (M. Roubault). Быстрый анализ пород при помощи квантометра. Приложение геохимических исследований к нескольким гранитным массивам Франции * 29
Ю. С. Слепнев. Геохимические особенности редкометальных гранитных пегматитов Саяна 30

* Доклады, намеченные к произнесению на Конференции, отмечены звездочкой.

В. И. Герасимовский. Геохимические особенности агпаитовых нефелиновых сиенитов * 32
А. С. Павленко. Поведение породообразующих и некоторых редких элементов в процессах формирования щелочных пород * . . 33
Л. Н. Когарко, В. П. Волков. Физико-химическая эволюция щелочной магмы дифференцированного комплекса Ловозерского массива в связи с его ритмической расслоенностью * . . . 35
Л. В. Дмитриев. О кислотно-основном взаимодействии компонентов в расплавах в связи с вопросами генезиса щелочных пород 37
И. Д. Рябчиков. Поведение элементов примесей в процессе разделения фаз * 38
Г. Б. Свешников. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях и их геохимическое значение 40
А. И. Тугаринов. О причинах формирования рудных провинций * 42
А. А. Беус. Геохимический анализ явлений высокотемпературного после магматического метасоматоза и рудообразования в гранитоидах * 43
В. Л. Барсуков. О металлогенической специализации гранитоидных интрузий * 45
Л. Н. Овчинников. Элементы-примеси как индикаторы процессов рудообразования и использование закономерностей их распределения при поисках и разведке рудных месторождений * 46
А. А. Попов. О кислотности-щелочности гидротермальных растворов * 48
С. Д. Малинин. Оценка значений pH углекислых гидротерм * 49
В. В. Иванов. Основные геохимические обстановки и процессы формирования гидротерм областей современного вулканизма * 50
В. В. Щербина, К. И. Якубович. Границы изоморфной смесимости в зависимости от генетических условий * 52
Л. В. Таусон. Геохимия редких элементов в изверженных горных породах и металлогеническая специализация магм * . . . 53
А. И. Гинзбург. Особенности концентрации редких элементов в эндогенных процессах * 54
Д. М. Шоу (D. M. Shaw). Однородность и случайные результаты в геохимии * 56
И. И. Абрамович, Е. Б. Высокоостровская. Титан в магматических формациях Алтае-Саянской складчатой области * 57
А. А. Мигдисов. Геохимия титана в гумидном бассейне осадконакопления * 58
М. Флейшер, Д. Хьюит (M. Fleischer, D. Hewett). Вольфрам, ванадий, таллий и другие малые элементы в месторождениях окиси марганца Соединенных Штатов Америки и их взаимосвязь с минералогией и генезисом этих месторождений * 60
Ю. А. Балашов. Разделение редкоземельных элементов в магматическом процессе * 60
Е. Б. Знаменский. О средних содержаниях ниобия и тантала в гранитоидах * 61
Ж. Орсель, Д. Фокье (J. Orcel, D. Fauquier). Об изучении минералогической и химической гетерогенности радиоактивных метамиктных ниоботанталатов * 62
С. Кайер, С. Энин (S. Caillère, S. Henin). Попытка объяснения образования водозных минералов магния 64
Д. А. Мицеев. Геохимическая дифференциация редкоземельных элементов 66
Р. В. Бойль (R. W. Boyle). Геохимия серебра * 67
В. Янович, Ж. Ионеску. Распределение некоторых малых элементов в щелочных породах сиенитового массива Дитрэу * 67

Д. Джушка, Ж. Ионеску. Распределение малых элементов в вулканических породах Мунций Гутый 68
Р. Д. Гаврилин, Л. А. Певцова. Некоторые черты геохимии свинца и цинка в магматической истории интрузивного комплекса повышенной калиевой щелочности 69
З. В. Студеникова. Эволюция содержаний молибдена и вольфрама в породах геосинклинальной зоны С. Кавказа и связь их с образованием рудных месторождений 70
Л. Ф. Борисенко. Генезис гипербазитов и некоторые особенности распределения редких и малых элементов 72
Н. Т. Воскресенская. Геохимические особенности поведения таллия и рубидия в геологических процессах и их петрогенетическое значение 73
А. Б. Ронов, М. С. Михайловская, И. И. Солодкова. Эволюция химического и минералогического состава песчаных пород * 74
К. Г. Ведеполь (K. H. Wedepohl). Геохимические и петрографические исследования с целью выяснения генезиса медистых сланцев * 77
У. Асватанараяна (U. Aswathanarajana). Происхождение россыпных месторождений на западном и восточном побережье Индии * 78
А. И. Осипова. О катагенных изменениях нефтеносных карбонатных пород 78
М. С. Точилин. О первичном эффузивно-осадочном происхождении железистых кварцитов (джеспилитов) 80
С. Кайер и Ф. Краут (S. Caillère, F. Kraut). Явления окремнения известняков Лейаса в Северном Морване 82
М. Ф. Стащук. Условия формирования минералов железа в морских осадках 82
А. Салаи. Роль гумусовых кислот в геохимии урана и их возможная роль в геохимии других катионов * 85
И. С. Грамберг, Н. С. Спиро. Эволюция состава вод Арктического океанического бассейна на протяжении верхнего палеозоя и мезозоя 87
М. С. Гуревич. Типы и палеохимические условия образования подземных вод хлоридного кальциевого состава 87
П. А. Крюков. Горные растворы 90
О. В. Шишкина. Химический состав океанических иловых вод 92
Л. А. Гуляева и Е. С. Иткина. О миграции галогенов в осадочных породах * 93
К. Сугавара (K. Sugawara). Миграция элементов по фазам гидросферы и атмосферы* 95
В. П. Савченко. Аргон, азот и гелий в природных газах * . . 96
В. А. Соколов. О миграции газов в земной коре и их обмене с атмосферой 97
Э. К. Герлинг, Ю. А. Шуколюков, Т. В. Кольцова, И. И. Матвеева, С. С. Яковлева. Определение возраста Земли по древнейшим минералам и породам * 98
Л. В. Комлев. Метаморфизм и геохронология докембрия * . . 100
А. Я. Крылов, Ю. И. Силин. Применение аргонового метода определения возраста в морской геологии и палеогеографии * 100
Р. Колом (R. Coulomb). Некоторые взгляды на исследовательские работы во Франции в области ядерной геологии и геохимии * . 102
Г. А. Казаков. Определение абсолютного возраста осадочных пород по глауконитам * 102

И. Е. Старик, Ю. В. Кузнецов, Е. Д. Петряев, В. К. Легин. Некоторые вопросы геохимии радиоактивных изотопов * 104
В. И. Баранов, Л. А. Христианова. Радиоактивность океанических отложений * 105
Г. В. Горшков, О. С. Цветков. Нейтронное излучение некоторых урановых и ториевых минералов * 106
Г. Тодд, И. Монстер (H. Thode, I. Monster). Распространенность изотопов серы в древних морях на основании изучения эвапоритов в осадочных залежах * 107
О. Эльснер (O. Oelsner). Распределение изотопов серы в месторождениях Саксонских Рудных Гор * 108
Н. А. Еременко, Р. Г. Панкина. Изменение изотопного состава серы в нефтях и газах в зависимости от возраста вмещающих отложений * 109
В. Л. Мехтиева, Р. М. Кондратьев, М. Н. Чурмантеева. Фракционирование стабильных изотопов серы в процессе бактериальных окислительно-восстановительных реакций . . 110
Т. С. Ловеринг (T. S. Lovering). Значение отношений O^{18}/O^{16} и C^{13}/C^{12} в гидротермально-доломитизированных известняках и марганцевых карбонатных метасоматических рудах * 111
Е. И. Донцова. Опыт применения изотопных соотношений кислорода в геохимических исследованиях * 112
Р. Д. Рассел, Е. Р. Канасевич, Р. Г. Остик (R. D. Russell, E. R. Kanasewich, R. G. Ostic). Количественная интерпретация распространенности изотопов аномальных свинцов* . . . 113

Химия земной коры.

Тезисы докладов

Утверждено к печати
Институтом геохимии и
аналитической химии
им. Вернадского
Академии наук СССР
Редактор Издательств *Клинцова*
Технический редактор *Л. Л. Сушкова*

РИСО АН СССР № 99-111В Сдано в набор 25/I 1963 г.
Подписано к печати 20/XI 1962 г. Печ. л. 7½. Уч.-изд. л. 12,2. Тираж 1500 экз.
Формат 60×90¹/₁₆ Изд. № 1817. Тип. зак. № 1638

Бесплатно

Издательство Академии наук СССР,
Москва, Б-62, Подсосенский пер., 10

2-я типография Издательства АН СССР,
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

Бесплатно

1241