РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Сборник статей

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ
В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ
И МИНЕРАЛАХ

СБОРНИК СТАТЕЙ

34.
3370

Перевод с английского и немецкого
И. Е. КУРЕНКИНОЙ, Н. Н. СОРОКИНОЙ,
Л. В. ТАУСОНА и А. И. ТУГАРИНОВА

Под редакцией и с предисловием
доктора геолого-минералогических наук
В. В. ЩЕРБИНЫ

И*Л

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва—1952

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема геохимии редких элементов в течение долгого времени привлекала внимание исследователей. Она решалась различными методами, в разном объеме, с различных точек зрения и для разных целей. В этой проблеме теоретическая и практическая стороны вопроса особенно тесно соприкасались.

Ценные технические свойства и специфические области применения многих редких элементов стимулировали изучение их распространения и распределения в минералах и горных породах, исследования ассоциации редких элементов с другими элементами и установление условий их концентрации до содержаний, допускающих практическое использование.

Из постановки практических исследований вытекали следствия большой теоретической значимости, и наоборот. Для решения практических задач, требовавших освещения вопросов распространения, распределения и концентрации редких элементов, приходилось часто рассматривать казалось бы чисто теоретические вопросы, относящиеся к кристаллохимическим свойствам и электронному строению атомов редких элементов.

Само понятие редкого элемента и по сей день является достаточно условным и неопределенным, зависящим от уровня специальных геологических исследований и поисково-разведочных работ, от состояния техники, экономики и степени использования того или иного элемента из числа тех, которые относительно мало распространены в земной коре. Многие из элементов, которые вчера еще рассматривались как редкие, сегодня уже считаются обычными. Представление о редкости элемента в значительной степени определяется его неспособностью или весьма ограниченной способностью образовывать самостоятельные минералы и месторождения. Так, скандий, олово и мышьяк являются одинаково распространенными в земной коре, обладают близкими кларками. Но при этом скандий почти не образует самостоятельных минералов и месторождений, рассеивается в кристаллических решетках других минералов и потому представляется нам весьма редким. Олово, как известно, образует промышленные месторождения и поэтому кажется более распространенным, чем скандий. Хорошо концентрирующийся мышьяк, участвующий в составе руд многих месторождений, вовсе не кажется редким.

Сколько-нибудь объективное подразделение на редкие и обычные элементы могло бы быть дано на основании их среднего содержания

в земной коре, если относить к редким элементам такие содержания, которые меньше, например, 0,01% (по весу). Однако при этом не попадают в число редких, относимые по сложившимся представлениям к этой группе, цирконий и ванадий, и наоборот, в группу редких попадают кобальт, свинец, бром, олово, мышьяк, а также серебро и золото, не считающиеся редкими.

Наряду с понятием «редкие элементы» возник ряд других более или менее близких понятий: малые, второстепенные, рассеянные элементы. Понятие «малые» («minor» в литературе на английском языке) еще менее определенно, чем понятие «редкие». В отечественной геологической литературе оно применяется лишь к металлам в составе руд, и именно к таким, которые по распространенности занимают некоторое промежуточное место между обычными и редкими металлами. В иностранной литературе, в частности в отдельных статьях настоящего сборника, рассматриваются малые элементы в составе пород и минералов. В этих случаях термин «minor» лучше всего передается словом «второстепенный», что и сделано при переводе.

Кроме того, некоторые англо-американские авторы употребляют термин «trace element», то есть элемент, присутствующий в спектроскопических «следах». У нас соответствующего термина нет, и при переводе этот термин передавался словами «редкий» или «рассеянный». Но значение термина «рассеянный» соответствует лишь понятию об очень низком содержании данного элемента в породе или минерале, а не рассеянному состоянию элемента в решетке того или иного минерала. Таким образом, теряется строгое геохимическое значение понятия рассеянности элементов, что следует иметь в виду при чтении некоторых статей настоящего сборника.

Если еще не так давно исследования в области редких элементов сводились к их валовому определению в породах, то в последние годы наблюдается тенденция к более углубленному изучению вопроса, к исследованию распределения редких элементов не только в породах, но и в минералах и к подведению баланса этого распределения. Эти тенденции определяют содержание основных разделов, из которых состоит настоящий сборник, посвященный геохимии редких элементов в горных породах. Разделы эти таковы: 1) общие работы, 2) редкие элементы в минералах и 3) редкие элементы в минералах и горных породах.

В публикуемых статьях сосредоточен очень большой ценный фактический материал, полученный в результате спектрохимических, рентгенохимических, люминесцентных и химико-аналитических исследований.

К сожалению, анализ фактических данных во многих статьях почти отсутствует: авторы не дали тех глубоких выводов и теоретических обобщений, какие можно и должно было сделать. Очень часто вместо глубокого изучения сущности геохимических явлений, лежащих в основе закономерностей распределения элементов, авторы работ ограничивались исследованиями, результатом которых являлись лишь цифровые данные, формальная статистическая оценка.

Такой формальный подход наблюдается и в тенденции авторов решить все вопросы, исходя только из величины ионных радиусов В. М. Гольдшмидта. Если в 1922—1926 и последующих годах представление о величинах ионных радиусов и определяемые этим представлением *законы построения кристаллических веществ, законы изоморфизма* и т. д. сыграли прогрессивную роль, то в настоящее время трактовка явлений только с этих позиций приобретает уже несколько консервативный характер. По этому поводу в некоторых местах сборника даны редакционные примечания. В частности, исходя только из величины ионных радиусов и валентностей, нельзя решать все вопросы кристаллохимии; необходимо учитывать также и влияние поляризации и характер связей. Так, именно характер связей объясняет изоструктурность, а не изоморфизм таких соединений, как $NaNO_3$ и $CaCO_3$, KCl и PbS и др.

Необходимо критически отнестись и к общей гипотезе о геохимической истории Земли, кратко излагаемой В. М. Гольдшмидтом в первой статье сборника. Гольдшмидт говорит о происхождении нашей планеты из раскаленных газообразных веществ. В настоящее время эти *представления и связанные с ними гипотезы о процессах первичного расслоения* земного шара следует считать весьма условными. В космогонической теории советского ученого академика О. Ю. Шмидта рассматривается образование нашей планеты из твердого холодного космического материала.

Резкой критики заслуживает недооценка иностранными авторами роли советской науки и русских ученых и в частности работ академика В. И. Вернадского. В. И. Вернадский в 1908—1916 гг., значительно опережая иностранных ученых, опубликовал первые работы по геохимии редких элементов, до настоящих дней не потерявшие своей значимости, несмотря на огромное количество последующих работ, появившихся после выхода в свет его замечательных трудов.

В примечаниях редакции указаны соответствующие главнейшие работы советских ученых.

Изложенный в публикуемых статьях материал принесет несомненную пользу для советских геохимиков, минералогов, геологов, изучающих *рудные месторождения. Специальный интерес материалы сборника* могут иметь для исследователей, занимающихся вопросами связи эндогенных рудных месторождений с интрузиями, поскольку сравнительные данные по содержанию редких элементов в различных породах могут служить ценными дополнениями к материалам геологических исследований. Следует, однако, еще раз подчеркнуть, что широкое, всестороннее и объективное освещение проблемы геохимического распространения редких элементов требует более глубокого анализа фактов, чем это сделано авторами статей сборника.

В. Щербина

I

ОБЩИЕ РАБОТЫ

В. М. ГОЛЬДШМИДТ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ[1]

КОСМИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ И КОСМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ

Существование и распределение химических элементов (включая редкие) в основном определяется химической эволюцией нашей планеты на протяжении догеологического и геологического времени.

Мы рассмотрим сначала средний химический состав материи во вселенной, который установили Гольдшмидт [4] и Рассель [6], используя данные астрофизических исследований звездных атмосфер, туманностей, межзвездной рассеянной материи, атмосфер планет, а также химического исследования метеоритов. Распространенность в космосе различных химических элементов (или, скорее, различных типов атомных ядер) четко определяется основными законами устойчивости ядер и ядерных превращений. Наиболее широкое распространение имеет самое простое ядро — протон с массой, равной единице, и одним положительным зарядом — это ядро атома водорода. Превращение протонов во внутренних частях звезд в ядра гелия с массой 4 и двумя положительными зарядами является главным источником звездной энергии.

Устойчивость различных атомных ядер, повидимому, связана с их массовым числом (весом), причем ядра с четным массовым числом обычно преобладают над ядрами с нечетным числом, а ядра, имеющие массовое число, кратное четырем, играют главную роль до веса около 60. Ядра с весом выше 60 обычно редки.

Первоначальное распространение различных типов ядер в космосе изменялось последующими превращениями, вернее процессами распада, вследствие неустойчивости при столкновениях в звездных условиях некоторых легких ядер, включающих элементы литий, бериллий и бор, а также в результате радиоактивного распада и, вероятно, процессов ядерного расщепления.

ПЛАНЕТАРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ЗЕМЛИ; ПЕРВИЧНАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ

Весьма важные процессы физического и химического разделения и концентрации, управляющие историей материи в течение геохимической эволюции, зависят от свойств электронных оболочек различных химических элементов, а не от свойств их ядер.

В догеологический период эволюции нашей планеты первоначально газообразное вещество, бесспорно, разделилось на несколько конденсированных фаз, вероятно жидких, и остаточную газообразную фазу — первичную атмосферу.

---

[1] V. M. Goldschmidt. The geochemical background of Minor Element Distribution „Soil Science", 60, No. 1 (1945).

Эта первичная атмосфера содержала наиболее летучие атмофильные элементы, такие, как водород, азот и инертные газы, а также водяные пары и газообразные соединения углерода. Конденсированные фазы, как показывают метеориты, включали силикатный шлак, который в дальнейшем образовал верхнюю силикатную оболочку земного шара. Нет сомнения, что существовала еще одна фаза, состоящая преимущественно из металлического железа. Возможно, что существовала также фаза сернистого железа.

Однако нам неизвестно, в какой степени современные атмосфера и гидросфера Земли являются прямыми дифференциатами первичной атмосферы, ибо возможно, что бóльшая часть последней при высоких температурах рассеялась в мировом пространстве; современная же атмосфера, в таком случае, является продуктом дегазации литосферы. Основные этапы эволюции атмосферы связаны с биохимическими процессами, но некоторые химические особенности первичной атмосферы до сих пор сохраняются в составе океанической воды (например, обильное содержание хлора, брома, иода, бора и соединений серы по сравнению с количеством этих элементов в литосфере).

На начальных этапах дифференциации земного шара распределение различных химических элементов в основном контролировалось их химическим сродством к кислороду и сере, а также их скрытой теплотой парообразования, особенно по сравнению с соответствующими свойствами железа, которое является наиболее обычным тяжелым металлом в составе Земли.

Мерой этого сродства может служить свободная энергия окисления на грамматом кислорода самых низших окислов электроположительных элементов и соответствующая величина для их соединений с серой. Если вычислены эти термодинамические данные для стандартных состояний [1], то они уже сами по себе указывают на относительную легкость образования конденсированных металлических фаз.

Элементы, имеющие более высокую свободную энергию окисления, чем железо в его низших окислах, как, например, литофильные элементы, видимо, могли концентрироваться в силикатной оболочке или литосфере Земли во время первичной дифференциации. Примерами таких элементов являются кремний, алюминий, щелочи и щелочноземельные элементы. С другой стороны, в фазе металлического железа можно встретить никель, кобальт, платиновые металлы, золото и другие сидерофильные элементы. Такие ассоциации могут быть объяснены следующими данными:

Свободная энергия окисления при стандартном состоянии в килограмм-калориях на грамматом кислорода ($-\Delta F^\circ$) составляет: при образовании CaO 144,3, Al_2O_3 131,6, SiO_2 96,0, MnO 91,2, Na_2O 91,0, FeO 59,4, CoO 51,2, NiO 48,2; для платиновых металлов от 5 до 20.

Располагая элементы по свободной энергии образования сульфидов из стандартного состояния, получаем последовательность сродства к сере при обычных условиях образования сульфидных руд в литосфере, характеризующую халькофильные элементы: $Ag > Cu > Pb > Cd > Zn > Co > Fe > Ca > Mn$ [2].

Таким образом, термохимические данные дают нам представление об основных тенденциях первичного разделения химических элементов, которые определяются свойствами электронных оболочек их атомов и ионов.

[1] Под стандартным состоянием понимается состояние в виде свободного элемента, в противоположность тем или иным соединениям. — *Прим. ред.*

[2] Выражение $Ag > Cu > Pb > Cd > Zn > Co > Fe > Ca > Mn$ оставлено без изменения, в соответствии с оригиналом. — *Прим. ред.*

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ СИЛИКАТНЫХ МАГМ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Дальнейший основной этап геохимической эволюции связан с последующим охлаждением Земли и кристаллизацией силикатного расплава, то есть с процессами образования литосферы, причем в эти процессы входит и кристаллизационная дифференциация основной массы силикатных магм.

Процессы такого типа продолжаются и до сих пор при образовании пород из глубинных и излившихся магм.

Процесс кристаллизации включает сортировку или избирательный захват различных атомов (вернее, ионов) в соответствии с их размерами и способностью входить в кристаллические решетки различных минералов, выпадающих из магматических растворов. Эти минералы в большей своей части состоят из отрицательно заряженных комплексов силикатных и алюмосиликатных анионов. В некоторых случаях они содержат также анионы фтора и гидроксила.

Анионы сцементированы и нейтрализованы положительно заряженными катионами различных металлов. Именно таким путем находят свое место в минералах главные и редкие составляющие магматических пород, причем элементы распределяются соответственно размерам их ионов. Последние измеряются ангстремами ($1\ см \cdot 10^{-8}$). Размеры различных ионов или атомов в кристаллических структурах могут быть точно измерены с помощью рентгенографического метода. Обычно они выражаются радиусами при стандартных условиях кристаллической структуры. Для ионных радиусов принимаются стандартные условия решетки типа поваренной соли, для атомных радиусов — условия плотнейшей упаковки (координация 12) металлических структур (см. таблицы ионных радиусов, опубликованные Гольдшмидтом [1] и Паулингом [5]).

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Возможность изоморфных замещений в магматических минералах обычно ограничивается такими парами ионов, радиусы которых различаются не более чем на 10—15%. Например, магний (0,78 Å) и двухвалентное железо (0,83 Å) свободно замещают друг друга в ионных кристаллах, но магний и кальций (1,06 Å) замещать друг друга не могут. Двухвалентный марганец занимает промежуточное положение между магнием и кальцием, ибо его радиус равен 0,91 Å, и марганец является изоморфным заместителем как магния, так и, во многих случаях, кальция. Натрий (0,98 Å) и калий (1,33 Å) обычно не замещают друг друга при обычных или средних температурах.

Однако при повышенных температурах, близких к точкам плавления данных минералов, изоморфные замещения могут иметь место даже в тех случаях, когда разница ионных радиусов достигает 20—30%. Это наблюдается в натриевых и калиевых полевых шпатах, а для магния и кальция — в некоторых клинопироксенах. При быстрых охлаждениях такие необычные изоморфные смеси могут быть временно стабилизированы и существовать даже при более низких температурах, но рано или поздно наступит их распад.

Если при кристаллизации минералов из магмы разные ионы сходного размера и одинакового заряда (валентности) замещают друг друга, то последовательность вхождения различных ионов в кристаллические

решетки обычно зависит от уменьшения силы связи. Электростатическая сила связи, в случае одинаковых электрических зарядов, обратно пропорциональна квадратам внутриионных расстояний; вследствие этого предпочтительно связываются ионы, имеющие наименьшие радиусы.

Таким образом, ионы магния связываются прежде, чем несколько более крупные ионы двухвалентного железа, а последние ранее, чем ионы марганца. В тех случаях, когда, кроме ионных связей, имеется доля ковалентных связей, решающей является общая сумма сил связи; поэтому никель концентрируется в самых ранних выделениях магниевых силикатов из магмы, несмотря на то, что никель и магний фактически имеют одинаковые ионные радиусы. Хромовые шпинели кристаллизуются ранее, чем обычные шпинели, благодаря наличию ковалентных связей в минералах с трехвалентным хромом.

Ионное замещение в минералах магм происходит не только между ионами одинаковых зарядов и сходных радиусов, но часто и тогда, когда радиусы сходны, а величина зарядов различна. В таких случаях ион с более высоким зарядом улавливается кристаллической решеткой предпочтительнее, чем ион с меньшим зарядом. Хорошо известным примером такого случая является ряд полевых шпатов (плагиоклазов), для которых характерно взаимное замещение двухвалентного кальция и одновалентного натрия. Другим примером являются взаимные замещения одновалентного лития и двухвалентного магния в некоторых минералах группы слюд. В таких случаях последовательность вхождения в кристаллическую решетку также является следствием силы связи: наиболее высоко заряженные ионы улавливаются кристаллической решеткой, более низко заряженные ионы допускаются только тогда, когда запас нормальных составляющих решетки почти истощен.

Вообще мы можем классифицировать редкие элементы по их главнейшим ионным радиусам, соответствующим главнейшим степеням их ионизации или валентности. Такая классификация дает возможность установить главные компоненты минералов, которые имеют такие же ионные радиусы, что и связанные в них редкие элементы. При кристаллизации остаточных растворов и газообразных фаз магмы редкие элементы могут образовывать свои собственные минералы.

Начиная нашу классификацию с катионов, имеющих самые большие радиусы, мы должны в первую очередь отметить те из них, которые имеют размеры, близкие к размерам иона калия. Магматическими минералами, которые содержат такие ионы, являются калиевые полевые шпаты, различные минералы типа слюд и в сравнительно небольшом количестве, главным образом в вулканических породах, — фельдшпатоидный минерал лейцит.

Одновалентный ион калия (1,33 Å) по радиусу соизмерим с одновалентными ионами рубидия (1,49 Å), таллия (1,49 Å), цезия (1,65 Å), двухвалентными ионами европия (1,25 Å), самария (1,27 Å), стронция (1,27 Å), свинца (1,32 Å), бария (1,43 Å) и до некоторой степени трехвалентными ионами неодима (1,15 Å), празеодима (1,16 Å), церия (1,18 Å) и лантана (1,22 Å). Цезий может входить в калиевые полевые шпаты в очень ограниченных количествах; в больших количествах он входит в слюды или поллуцит, в котором он ассоциируется с рубидием.

Двухвалентный кальций (1,06 Å) по размерам ионов сходен с одновалентным натрием (0,98 Å), двухвалентным кадмием (1,03 Å) и до

некоторой степени с двухвалентными марганцем (0,91 Å) и стронцием (1,27 Å), возможно, также двухвалентным иттербием (1,1 Å), трехвалентными ионами иттрия (1,06 Å) и всеми трехвалентными лантанидами от лантана (1,22 Å) до лютеция (0,99 Å). К четырехвалентным ионам тех же размеров, что и кальций, относятся церий (1,02 Å), уран (1,05 Å) и торий (1,10 Å). Близкими по размерам являются, кроме того, ионы трехвалентного таллия (1,05 Å) и висмута (1,1 Å), а также ионы одновалентного серебра (1,13 Å). Важными минералами изверженных пород, в которых происходят замещения ионов, являются плагиоклазы, авгит, апатит, сфен, флюорит.

К размеру иона двухвалентного магния (0,78 Å), кроме двухвалентного железа (0,83 Å), близки размеры большего количества ионов редких элементов. К ним относятся: одновалентный литий (0,78 Å); двухвалентные — никель (0,78 Å), кобальт (0,82 Å), цинк (0,83 Å), марганец (0,91 Å); трехвалентные — скандий (0,83 Å), сурьма (0,8 Å), индий (0,92 Å); четырехвалентные — олово (0,74 Å), свинец (0,84 Å), цирконий (0,87 Å), гафний (0,85 Å), теллур (0,89 Å). Важнейшими минералами магния, в которых происходит изоморфное замещение, являются оливин, пироксены, амфиболы и биотит.

Трехвалентное железо (0,67 Å) может замещаться: трехвалентными ионами алюминия (0,57 Å), галлия (0,62 Å), хрома (0,64 Å), ванадия (0,65 Å), родия (0,68 Å), титана (0,69 Å), марганца (0,70 Å); четырехвалентными — марганца (0,52 Å), ванадия (0,61 Å), титана (0,64 Å), рутения (0,65 Å), иридия (0,66 Å), осмия (0,67 Å), молибдена (0,68 Å), вольфрама (0,68 Å); пятивалентными — ниобия (0,69 Å), тантала (0,69 Å) и сурьмы (0,6 Å). Важнейшими минералами железа, в которых могут происходить изоморфные замещения, являются магнетит и другие железные руды, а также многие алюмосиликаты.

Четырехвалентный кремний (0,39 Å) может замещаться двухвалентным бериллием (0,34 Å), четырехвалентным германием (0,44 Å), пятивалентным фосфором (0,34 Å) и, возможно, шестивалентными[1] молибденом и вольфрамом. Трехвалентные алюминий и галлий могут до некоторой степени замещать четырехвалентный кремний. Важными минералами кремния, в которых могут происходить эти замещения, являются многие силикаты и алюмосиликаты.

Трехвалентный бор (0,20 Å), четырехвалентный углерод (0,15 Å) и пятивалентный азот (0,11 Å) в боратах, карбонатах и нитратах принадлежат к группе самых малых атомов[2] с положительными электрическими зарядами. Характернейшими минералами являются карбонаты, карбонато-силикаты и боросиликаты.

---

[1] *И. Д. Борнеман* (Институт геологических наук АН СССР) доказала изоморфизм $Si^{4+} — P^{5+} — S^{6+}$ ($S^{6+} \cong 0{,}34$ Å) — *Прим. ред.*

[2] Радиусы даны для фиктивного состояния положительных центральных ионов в анионах кислородных кислот.

Из числа анионов, имеющих большое значение в составе ряда минералов, можно указать одновалентный фтор (1,33 Å), гидроксил (1,4—1,8 Å) и двухвалентный кислород (1,32 Å). Все они по своим размерам относятся к одному классу. Другой класс анионов представлен одновалентными хлором, бромом, иодом и двухвалентными отрицательными — серой, селеном и теллуром с радиусами от 1,74 до 2,20 Å.

Геохимическое распределение редких элементов в изверженных породах (Гольдшмидт [3], Санделл и Гольдич[1] [7], Вагер и Митчелл[1] [8]) в соответствии с их радиусами ионов и ионными зарядами иллюстрируется хорошо известными ассоциациями, как, например, связью хрома, никеля, кобальта и скандия с ультраосновными изверженными породами; связью железа, титана, ванадия и меди с основными и средними породами, связью германия, бериллия, редкоземельных элементов, урана, тория, калия, рубидия и цезия с более кислыми породами и продуктами кристаллизации остаточных растворов.

ВЫВЕТРИВАНИЕ И ЦИКЛ СЕДИМЕНТАЦИИ: ИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Процессы выветривания и цикл образования осадочных пород (Гольдшмидт [3]) во многих отношениях можно сравнить с производством гигантских полуколичественных химических анализов, включающих химическое разделение в крупных масштабах. Мы можем выделить ряд этапов в этих анализах, характеризующихся главным образом выделением следующих продуктов:

1. Нерастворимые остатки, как, например, пески или песчаники, состоящие из устойчивых минералов, таких, как кварц и циркон.
2. Гидролизаты, такие, как боксит, глина и глинистые сланцы с гидратами окислов и гидросиликатами алюминия.
3. Продукты окисления типа многих осадочных железных и марганцевых руд с окислами и гидроокислами трехвалентного железа и трех- или четырехвалентного марганца.
4. Продукты восстановления, такие, как уголь, битуминозные породы, осадочные сульфиды и сера.
5. Карбонаты — известняки и доломиты.
6. Продукты испарения водных растворов, содержащие такие соли, как хлориды, сульфаты и бораты щелочей и щелочноземельных металлов, а также карбонаты и в виде исключения нитраты.

В группе 1 концентрируются сравнительно нерастворимые, твердые, часто тяжелые минералы, как ильменит, рутил, турмалин, монацит, гранат, самородное золото и алмаз.

К группе 2 относится основная масса алюминия, галлия, титана, циркония, ионы группы магния, такие, как никель, скандий и олово, ниобий, тантал, сурьма, многие редкоземельные металлы и, кроме того, адсорбированные калий, рубидий и цезий.

В группе 3 местами концентрируются не только железо и марганец, часто в больших количествах, но и такие элементы, как фосфор, ванадий, свинец, цинк, сурьма, мышьяк[2], германий, селен, молибден и вольфрам.

К группе 4, кроме большого количества железа, серы и мышьяка, относятся медь, цинк, индий и серебро, а иногда и ванадий.

---

[1] См. статьи этих авторов в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

[2] Осаждение многих ядовитых веществ вместе с окисными осадками является весьма важным геохимическим процессом, предохраняющим океанические воды от губительного загрязнения.

В группе 5 преобладают кальций и магний и, кроме того, содержится много стронция, бария, фтора и бора, а также редкоземельных элементов.

Если мы постараемся найти закономерность, управляющую распределением элементов в процессах выветривания и в седиментационном цикле, то окажется, что наблюдаемые дифференциации и ассоциации зависят от ионного потенциала[1]. Ионный потенциал — это отношение ионного заряда к ионному радиусу, то есть сила электрического поля на поверхности каждого иона, управляющая взаимодействием между ионом и молекулами воды. Если потенциал низок (большие ионы с малыми зарядами), то ионы способны скапливаться в продуктах выпаривания, если только они не адсорбируются в гидролизатах вследствие их сильных поляризационных свойств. Это наблюдается в случае калия, рубидия и цезия, интенсивность адсорбции которых увеличивается пропорционально росту радиуса их ионов[2]. С точки зрения явлений обмена основаниями в гидролизатах почв, особо важным является сходность ионных радиусов калия (1,33 Å), аммония (1,43 Å) и гидроксония (около 1,4 Å).

Различные члены седиментационного цикла часто осаждаются в одних и тех же осадках; так, гидролизаты и окислы обычны в глинах и глинистых сланцах. Возможна также обратная последовательность осаждения.

ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Распределение большинства редких элементов во многом зависит от степени их окисления. Железо, марганец и кобальт часто теряют подвижность в результате процессов окисления; сера, селен, мышьяк, ванадий, хром, молибден и вольфрам могут в результате окисления приобретать подвижность, переходя в легко растворимые комплексные анионы в соответствии со значением ионного потенциала; уран тоже становится более растворимым вследствие окисления из четырехвалентного в шестивалентное состояние. Разница в геохимическом поведении селена и серы является следствием разницы в окислительном потенциале. В процессах окисления и восстановления принимают участие, а часто и преобладают, важные биохимические процессы.

Многие особенности геохимического распределения редких элементов обязаны своим происхождением особым биогеохимическим процессам, таким, как концентрация большого количества редких элементов в лесной подстилке и лесном гумусе, а также углях, зола которых содержит много редких элементов (Гольдшмидт [2]). Другие редкие элементы обязаны своим особым распределением миграции через атмосферу и гидросферу, как, например, иод.

Опыт современной геохимии ясно показывает, что одни и те же законы управляют распределением, как преобладающих на земле, так и редких химических элементов.

---

[1] Объяснение распределения химических элементов в процессах выветривания и осадкообразования только различиями в ионных потенциалах, как это делает Гольдшмидт, является упрощением. Исследования советских ученых показали, что поведение элементов в этих процессах нередко подчиняется значительно более сложным закономерностям, в которых влияние ионного потенциала приобретает второстепенное значение (работы В. И. Вернадского, Б. Б. Полынова, А. П. Виноградова и др.). — *Прим. ред.*

[2] В геохимии калия большое значение имеет также захват этого элемента живыми организмами. — *Прим. ред.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldschmidt V. M., Crystal structure and chemical composition, „Trans. Faraday Soc.", **25**, 253—282 (1929).
2. Goldschmidt V. M., Rare elements in coal ashes. „Indus. and Engin. Chem.", **17**, 1100—1104 (1936).
3. Goldschmidt V. M., The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks, „Journ. Chem. Soc.", London, 655—673 (1037)[1].
4. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und Atom-Arten, „Skr. Norske Vidensk. Akad. Oslo, M.-N.Kl.", **4**, 1—148 (1938).
5. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, ed. 2, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1942.
6. Russell H. N., The cosmical abundance of the elements, „Science", **94**, 375—381 (1941).
7. Sandell E. B., Goldich S. S., The rarer metallic constituents of some American igneous rocks, „Journ. Geol.", **51**, 99—115, 167—189 (1943).
8. Wager L. R., Mitchell R. L., Preliminary observations on the distribution of trace elements in the rocks of the Skaergaard intrusion, Greenland, „Min. Mag.", **26**, 283—296 (1942).

---

[1] Имеется русский перевод; В. М. Гольдшмидт, Сборник статей по геохимии редких элементов, ГОНТИ, М.-Л., 1938. — *Прим. ред.*

Х. ХАБЕРЛАНДТ

ЗНАЧЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ [1]

Сравнительно молодая отрасль науки — геохимия — за последние 20 лет по-новому осветила происхождение и значение редких элементов.

В предлагаемой работе современное состояние этой науки по многочисленным, хотя и весьма рассеянным литературным сведениям, появлявшимся в иностранных специальных журналах, охарактеризовано недостаточно полно, так как, к сожалению, в последние годы иностранная периодика была нам доступна далеко не полностью. Несмотря на это важность использованных нами работ оправдывает настоящее обобщение, причем оно позволяет соответственно осмыслить наши собственные исследования.

Современное развитие физических методов анализа обусловило возможность широкого развития качественных и количественных определений редких элементов. В особенности разработка спектральных количественных методов привела к познанию распределения многих рассеянных элементов, таких, как редкие земли, галлий, германий, индий, благородные и щелочные металлы. Норвежский геохимик В. М. Гольдшмидт [1] внес значительный вклад в эту отрасль науки [2].

Оптические спектрально-аналитические методы определения рассеянных элементов прекрасно дополняются рентгено-спектральными исследованиями. В этой связи упомянем классические работы Хевеши [2], которые, как известно, привели к открытию гафния в цирконе.

В то время как при качественном спектральном анализе (Герлях [3]) для измерений служат так называемые последние линии, при рентгеноспектрографии используются наиболее сильные линии различных рентгеновских серий. При флуоресцентном анализе измеряются проявляю-

---

[1] H. Haberlandt, *Die Bedeutung der Spurenelemente in der geochemischen* Forschung, „Monatshefte für Chemie", **77**, 293 (1947).

[2] *Первые исследования в этом направлении были проведены в* 1908—1916 гг. одним из основоположников современной геохимии русским ученым В. И. Вернадским. *Приводим некоторые его работы по геохимии редких элементов:*

1. К вопросу о распространении скандия, „Изв. Акад. наук", **2**, 1273—1274 (1908)
2. О цезии в полевых шпатах, „Изв. Акад. наук", **3**, 163—164 (1909).
3. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. I. К истории рубидия, цезия и таллия. II. О распространении таллия в земной коре, „Изв. Акад. наук", **3**, 820—832 (1909).
4. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. III. Наблюдения 1909—1910 гг., „Изв. Акад. наук", 1129—1148 (1910).
5. О распространении индия. „Изв. Акад. наук", **5**, 187—193 (1911).
6. О рубидиевых и цезиевых полевых шпатах. „Изв. Акад. наук", **5**, 561—562 (1911).
7. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. V. Наблюдения 1910 г., „Изв. Акад. наук", **5**, 1007—1018 (1911).
8. Материалы о спектроскопии земной коры. I. Вопросы концентрации и рассеяния, „Изв. Акад. наук", **8**, 989—1008 (1914).
9. О распространении индия, „Изв. Акад. наук", **10**, 1323—1343 (1916).—*Прим. ред.*

щиеся в ультрафиолетовом свете, при наличии определенных рассеянных элементов, тонкие полосы свечения спектра (Принсгейм [4]). Так, определенные редкоземельные элементы: самарий, европий, диспрозий, тербий и эрбий, — находясь в кристаллических решетках некоторых минералов (флюорит, апатит, циркон, шеелит, кальцит), дают спектры с резкими узкими полосами, положение которых в случае однородного материала хорошо изучено, а для разнородного материала может быть установлено закономерное их смещение в зависимости от типа решетки и кристаллохимического строения вещества минерала-хозяина (Хатеррье [5]). Также окись хрома при изоморфном вхождении в глиноземсодержащие соединения дает четкие тонкие линии, преимущественно в красной части спектра флуоресценции (например, у рубина) (Дейчбейн [6]). Уран обладает тем характерным свойством, что, находясь в виде уранилового комплекса в многочисленных минералах (например, в отените), вызывает светлозеленое свечение в ультрафиолетовых лучах, вследствие чего в спектре флуоресценции появляются многочисленные линии в определенном положении относительно друг друга. Таким путем при помощи кварцевой лампы открываются ничтожные количества различных урановых минералов, определяемых по особенностям их спектров (Мейкснер [7]).

Из органических веществ некоторые комплексные соединения порфирина дают характерный абсорбционный спектр в обычном свете и своеобразный флуоресцентный спектр в ультрафиолетовом освещении. Таким же замечательным способом были обнаружены комплексные соединения галлия в кальцитовом месторождении (Хаберландт [8]).

Все эти качественные методы могут быть в принципе разработаны как методы количественного определения путем фотометрирования спектров, сравнения их с контрольными снимками синтетических препаратов при устранении мешающих примесей, которые должны быть удалены из минералов аналитическим путем.

К наиболее чувствительным методам относится определение радиоактивных элементов. В то время как спектральный анализ рассеянных элементов на 1 *г* минерала улавливает их содержание до 10^{-6} *г*, в особых случаях — до 10^{-10} *г* (ван Калкер [9]), а флуоресцентный анализ — до 10^{-9} *г* и в случае урана — до 10^{-11} *г* (Хернеггер [10]), чувствительность метода определения радиоактивных элементов достигает 10^{-15} *г* и может быть еще выше (Панет [11]).

Современные усилительные устройства позволяют вести с помощью счетчиков Гейгера прямые измерения радиоактивности почв, пород и минералов на местности (Цвергер [12]). Кроме того, радиоактивность может быть довольно просто установлена при помощи радиографии полированных шлифов пород и минералов (Ягода [13]).

Подобным образом могут быть выявлены ничтожнейшие следы искусственных радиоактивных элементов. Так, например, после облучения шлифа породы медленными нейтронами (Годман и Пиктен [14]) можно обнаружить радиоактивный марганец. Наряду с выдающимся развитием физико-оптических методов анализа за последние 20 лет тщательно развились микрохимические методы качественного и количественного определения следов элементов (Эмих [15]).

Удачным сочетанием микрохимии и флуоресцентного анализа Хайтингер и др. [16] достигли значительных успехов в области открытия редких земель и других элементов. К шедеврам современного аналитического искусства принадлежат определения золота в морской воде Хабера и его коллег [17]. Спектрально-аналитические методы, применявшиеся ранее только для качественных определений редких элементов,

в последнее время развивались как методы количественного анализа (Маннкопф и Петерс и др. [18]). Бо́льшая часть количественных определений редких элементов в минералах выполнена этим способом. Интересно отметить, что современные наши познания были сравнительно давно предвосхищены некоторыми исследователями. Так, Хартли и Рамэдж [19] уже в 1897 г. спектрально-аналитическим путем обнаружили такой рассеянный элемент, как галлий, и указали ассоциацию элементов, с которой он обычно связан.

Теперь ознакомимся с некоторыми особыми результатами геохимических и биохимических исследований.

При выделении кристаллической фазы из силикатного расплава в магме или в остаточных растворах будут накопляться те атомы, которые оказались либо слишком крупными, либо слишком малыми, для вхождения в решетки минералов главной фазы кристаллизации. Это, с одной стороны, малые атомы, или, точнее, ионы типа бериллия или бора, с другой — крупные атомы, такие, как лантан, торий или уран. Согласно Гольдшмидту: «Способность тяжелых атомов входить в легкие остаточные магмы и остаточные растворы противодействует силе тяжести, вызывающей накопление тяжелых элементов во внутренних частях Земли». Эти положения имеют огромное практическое значение для человечества, поскольку таким образом в зонах, близких к земной поверхности, в пегматитовых и пневматолитовых месторождениях концентрируются ценные редкие элементы, такие, как уран и редкие земли. Так, например, бо́льшая часть редких земель, применяемых в технике, добывается из монацита, образующегося в пегматитах.

Распределение рассеянных элементов внутри различных минералов подчинено законам кристаллохимии и прежде всего зависит от размеров ионов и атомов. По Гольдшмидту, в случае сходных ионных радиусов и равной валентности, вхождение редкого элемента в кристаллическую решетку характеризуется как «маскировка» (Tarnung), в то время как при разной валентности внедряющегося иона и основного компонента следует говорить о «захвате» (Abfangen).

Как «захват», так и «замаскированное» вхождение иона могут вести к определенному обогащению редкими элементами. Классическим примером этого является присутствие гафния в цирконе, галлия — в алюминиевых и германия — в кремниевых минералах [1].

Особый случай представляет собой двухвалентный европий, замаскированно входящий вследствие сходства ионных радиусов в свинец- и стронцийсодержащие минералы (пироморфит, урановая смолка, стронцийсодержащий полевой шпат). Будут «захватываться», например, скандий и литий в магнезиальных минералах, ниобий — в титановых минералах, торий — в цериевых соединениях, иттрий, так же как целый ряд редких щелочноземельных металлов и уран, — в различных кальциевых

[1] Автор не совсем правильно трактует вопрос, так как, говоря о гетеровалентном изоморфизме, не различает случаев вхождения в решетку ионов с низшей валентностью от случаев вхождения ионов с высшей валентностью. Вхождение иона с высшей валентностью энергетически выгодно и последний действительно „захватывается" решеткой, в то время как вхождение иона с низшей валентностью энергетически невыгодно, в связи с чем здесь правильнее говорить о том, что данный ион „допускается" в кристаллическую решетку. Так, например, скандий „захватывается" магнезиальными минералами (трехзарядный ион скандия замещает двухзарядный ион магния, что энергетически выгодно), в то время как литий лишь „допускается" магнезиальными минералами, так как в этом случае однозарядный ион лития замещает двухзарядный ион магния, что энергетически невыгодно. При анализе изоморфизма также необходимо учитывать даже небольшие различия в размерах ионных радиусов и влияние поляризации. — *Прим. ред.*

минералах. Помимо этих кристаллохимических закономерностей, существуют и иные условия для вхождения редких элементов в кристаллическую решетку, основанные, по Зейферту [20], на законах образования аномальных смешанных кристаллов. Зейферт на примере иода, встречающегося повсеместно, но в крайне незначительных количествах, убедительно показывает, что в данном случае соединения иода в виде субмикроскопических ориентированных вростков «пристраиваются» к кристаллической решетке минерала-хозяина в строгом соответствии с его структурой [1]. Этим объясняется дисперсное состояние иода. Изложенные исследования дают определенное освещение известному постулату И. Ноддак [21] о повсеместном распространении химических элементов, согласно которому каждый элемент присутствует в любом минерале и может быть открыт достаточно тонким аналитическим методом.

Как уже установлено Гольдшмидтом, эта так называемая «всюдность» элементов с геохимической точки зрения проявляется только для технического продукта или породы, но не для чистого выкристаллизованного минерала, поскольку в кристаллах могут находиться только те рассеянные элементы, которые отвечают кристаллохимическим и структурным особенностям их строения.

Для нераскристаллизованных минеральных гелей, например псиломелана, условия уже иные. В этом случае определяющими являются преимущественно процессы адсорбции, приводящие к обогащению геля многочисленными «примесями», такими, как барий, стронций, литий, ванадий и др. Было бы весьма интересно проследить, какими геохимическими закономерностями обусловлено дисперсное распределение золота [2] и рения (И. и В. Ноддак [22]), встречающихся в минералах в количествах, не больших 10^{-5} г. Для золота вероятной причиной является его способность сравнительно легко переходить в коллоидальное состояние и тем самым дисперсно рассеиваться (Траубе [23]). Широкое распространение урана и радия связано как с кристаллохимическими закономерностями (сходство размеров ионных радиусов кальция и урана), так и с адсорбцией обоих элементов в минеральных гелях (гидроокись железа, гидроокись марганца, гель кремнекислоты [3]).

Суммируя последние достижения геохимических и кристаллохимических исследований, можно сказать, что в большинстве минералов имеет место определенная ассоциация рассеянных элементов, зависящая от геохимических условий данного месторождения и кристаллохимического строения минерала-хозяина. Эта закономерность распространяется также на различные формы одного и того же минерала, поскольку именно в них возможна дифференциация рассеянных элементов в соответствии с геохимической обстановкой.

С одной стороны, рентгеноспектральное исследование монацита и ксенотима, произведенное Гольдшмидтом, показывает почти одинаковый состав редкоземельных металлов в различных месторождениях.

С другой стороны, методы флуоресцентного анализа позволяют обнаружить отчетливую дифференциацию, в особенности двухвалентных редких земель (европия, иттербия, повидимому, также самария) во флюорите и полевом шпате в зависимости как от условий их образования, так и от типа их месторождений. Также и спектрографические исследования

[1] Еще в 1928 г. это было доказано П. П. Пилипенко. — *Прим. ред.*

[2] Уже алхимикам средневековья, например Глауберу, было известно рассеянное состояние золота. Интересные сведения в книге В. И. Вернадского „Очерки геохимии", 1934.

[3] Такие гели часто встречаются как отложения источников (термальных), например в районе Бадгаштейна.

устанавливают геохимически обусловленное распределение редких элементов в зависимости от месторождений, например у сфалеритов. Для таких минералов можно говорить о геохимически «руководящих» (диагностических) элементах, весьма характерных для определенных условий образования. Эти микропарагенезисы редких элементов широко исследовались в новейшее время, в особенности за границей, при многочисленных производственных работах. Стоит особо отметить, что эти работы обещают иметь также огромное практическое значение для исследований рудных месторождений (Хаберландт [27]).

Благодаря обстоятельным люминесцентно-аналитическим исследованиям Венского радиевого института и Минералогического института Венского университета была установлена дифференциация двухвалентных редких земель: европия и иттербия — среди флюоритов различных месторождений.

Гидротермальный флюорит из месторождений, связанных со средними изверженными породами, дает преимущественно светлую сине-фиолетовую флуоресценцию в ультрафиолетовом свете, в то время как для флюорита пегматитов, связанных с остаточными растворами, обогащенными кремнекислотой, характерна желто-зеленая низкотемпературная флуоресценция (Хаберландт [25]).

Фиолетовое свечение обусловлено содержанием двухвалентного европия, что подтверждено спектральными анализами; желто-зеленое свечение вызывается присутствием иттербия. Количественный спектральный анализ (Вильд [26]) показывает содержание до $4 \cdot 10^{-4}$ *г* европия (на 1 *г* минерала) в английских флюоритах и около 10^{-4} *г* иттербия в альпийских розовых флюоритах из Гешенеля (Швейцария). Английские флюориты имеют совсем иной минеральный парагенезис, чем альпийские. Первые встречаются с галенитом и сфалеритом, последние — с дымчатым кварцем. Кроме того, существуют нефлуоресцирующие плавиковые шпаты в известняке, не содержащие каких-либо примесей. Явная дифференциация трехвалентных редких земель может быть доказана флуоресцентно-спектральным методом для генетически различных шеелитов (Хаберландт [27]), а именно если линии иттровых земель: тербия, диспрозия, эрбия — преимущественно обнаруживаются в шеелитах из кислых гранитных пегматитов и гранитных остаточных растворов, то линии европия, так же как и самария, главным образом устанавливаются в спектрах флуоресценции шеелитов из месторождений, связанных с основными породами (Сервинь [28]) [1].

В согласии с данными Гольдшмидта [29] в определенных калиевых полевых шпатах и плагиоклазах было обнаружено присутствие двухвалентного европия по синей флуоресценции в ультрафиолетовом свете. При этом для сравнения была исследована флуоресценция синтетического полевого шпата с добавками европия в рассеянном состоянии (Хаберланд и Кёлер [30]). Сходство ионных радиусов двухвалентного европия и стронция обусловливает возможность «маскировки» первого в стронцийсодержащих полевых шпатах. То же самое относится и к свинецсодержащим полевым шпатам и свинцовым минералам, в которых европий может маскироваться вследствие близости ионных радиусов Eu^{2+} и Pb^{2+}.

В итоге многочисленных спектральных определений Каробби [31] обнаружил этот редкоземельный элемент в пироморфите, красной свинцовой руде и вульфените.

[1] По устному сообщению А. Гаттерера, в трех пробах шеелита из пегматитов им были спектрально обнаружены иттербий и иттрий, а в шеелитах месторождения Троверселл — также европий, самарий и, вероятно, церий.

Заметные количества европия (до 0,1% Eu_2O_3) были найдены Гольдшмидтом с сотрудниками [1] с помощью спектрального анализа в пироморфите из Эмса. Кроме того, теми же исследователями было обнаружено в норвежских иттротитанитах до 0,0173% Eu, в полевых шпатах — до 0,0006% Eu и в кальцитах из области Фен — до 0,001% Eu. Весьма обогащенным европием оказался стронцианит из Стронциана (Шотландия).

Значительное обогащение европием было обнаружено, по Маршу [33], в урановых смолках из сульфидных руд Катанги и Яхимова, то есть в гидротермальных месторождениях, в то время как исследованные смолки и бреггериты пегматитовых жил бедны европием. Бросается в глаза определенное сходство этих геохимических закономерностей с наблюдавшимися у флюорита. Так же как и в предыдущем случае, гидротермальный флюорит обогащен двухвалентным европием, в то время как пегматитовый флюорит либо лишен его совсем, либо содержал ничтожные количества европия. Этот элемент обнаруживается также в некоторых гидротермальных розовых апатитах по светлофиолетовой люминесценции в ультрафиолетовом свете (еще не опубликованные спектральные исследования А. Гаттерера) апатита из Принценштейна и одного японского апатита [1]. Содержание трехвалентных редких земель изучалось в апатитах самого различного генезиса многочисленными исследователями. Рентгеноспектральные определения Гольдшмидта и Томассена [1] обнаружили в раннемагматических, так же как и в габбропневматолитовых и гранитпегматитовых апатитах полный состав редких земель, среди которых преобладают цериевые земли. Наивысшее суммарное содержание редких земель констатируется в габбропневматолитовом апатите из Одегардена (1,25% редких земель). Еще более высокие содержания с преобладанием церия показывают апатиты нефелиновых сиенитов. Интересно, что в этих апатитах обнаружено более или менее значительное содержание кремния, что ведет к уравниванию валентных зарядов в решетке (так называемый бритолит из Южной Гренландии с 60,54% цериевых земель) (Махачки и Хегеле [34]).

В то время как такая богатая церием разновидность приурочена к нефелино-сиенитовым пегматитам, апатит, обогащенный иттрием, встречается в гранит-сиенитовых пегматитах Южной Гренландии. В Японии известен исключительно иттровый апатит (так называемый абукумалит). Киндом [35] были опубликованы исследования по определению редких земель в породообразующих магматических апатитах. Он устанавливает наибольшие количества редких земель в апатитах из монцонитов, нефелиновых сиенитов и фойяитовых пегматитов, следы редких земель — в гранитных пегматитах, а в апатитах габбро — еще меньшие содержания, чем в апатитах гранитов.

Бьерликке [6] исследовал рентгеноспектральным путем апатиты норвежских гранитных пегматитов из Ивланда в Сетесдале и обнаружил в апатитах магматических пегматитовых жил редкие земли с преобладанием иттрия наряду с значительным содержанием марганца, в то время как в апатитах кварцевых жил пневматолитического и гидротермального происхождения иттрия не оказалось совсем, а марганца было весьма немного. Распределение редких земель в апатитах различных пород Зейландской области в Норвегии было изучено Бартом [37]. Причем он установил, что апатиты нефелиново-сиенитовых пегматитов с 2,3% редких земель сравнительно богаче цериевыми землями, в то время как апатиты плумазитовых пегматитов, в которых определено лишь 0,01%

[1] Личное сообщение Гаттерера.

редких земель, содержат относительно больше иттрия и иттровых земель. Наши исследования показали наивысшее содержание редких земель в апатитах, связанных не с очень кислыми породами, причем как иттровые, так и цериевые земли были установлены в так называемых габбропневматолитовых образованиях (Хаберландт [38]). В апатитах гранитных пегматитов Рудных гор и Фихтельгебирге редкие земли не были обнаружены. Апатиты атлантических пород из Катценбюккеля (Оденвальд), относящиеся к ранней и остаточной кристаллизации, исследовались спектрографически Шредером [39]. В последних было обнаружено более высокое содержание редких земель наряду со значительным содержанием ванадия. Наши исследования показывают присутствие ванадия и мышьяка в апатите из Хумильи (Испания); этот апатит является типичным пневматолитическим образованием и встречается вместе с железным блеском в лейцитсодержащей изверженной породе.

Распределение редких земель находится в зависимости от химизма материнской породы также и в таких минералах, как титанит и ортит. В гранитных пегматитах чаще всего встречаются богатые иттрием титаниты (иттротитаниты), в то время как в нефелино-сиенитовых пегматитах появляются цериевые разности, как, например, так называемый эйколиттитанит с 2,57% Ce_2O_3 и только 0,59% иттровых земель, затем, по новым данным анализов Сахамы [40], — *церийсодержащие титаниты Кольского* полуострова. Среди ортитов доминируют цериевые типы, хотя в гранитных пегматитах (например, Иттерби) встречаются ортиты и со сравнительно высоким содержанием иттрия. Все выглядит так, как будто бы существует определенная закономерность, выражающаяся в том, что основные редкие земли тяготеют к основным изверженным породам, а кислые редкие земли — к кислым изверженным породам. Это распределение действительно, однако, не для всех минералов. Так, например, Гольдшмидт показал, что в различных минеральных месторождениях монацит и ксенотим имеют одинаковый состав редких земель: у монацита с заметным преобладанием цериевых земель, у ксенотима — иттровых земель. Точно так же цирконы различного происхождения содержат преимущественно иттровые земли, вследствие возможности вхождения иттрового фосфата в цирконовую решетку.

При наблюдении спектров флуоресценции различных цирконов в ультрафиолете автор почти всегда устанавливал эти же линии редких земель (и даже диспрозия). Исследованные автором японские цирконы богаты редкими землями (до 17,7%); наегит, хагателит и оямалит частично содержат ниобий, торий, уран и фосфорную кислоту [1]. Бьерликке обнаружил в цирконах магматических гранитных пегматитов более высокое содержание редких земель, чем в цирконах гидротермальных, богатых кварцем пегматитов.

По вопросу распределения редких земель в породах и породообразующих минералах имеются обстоятельные исследования Сахамы [42]. Он обнаружил характерную дифференциацию редких земель в различных финских изверженных породах, например удивительное обогащение офитового диабаза европием и обогащение пегматитов остаточной кристаллизации менее основными редкими землями. Эти открытия также находятся в прекрасном соответствии с вышеизложенными данными. Далее Сахама обнаружил в полевых шпатах гранулитов заметное содержание редких земель, а в различных гранитах — иттрий.

Для рудных месторождений состав редких земель может иметь диагностическое значение, как это вытекает из исследований Ландергрена [43].

[1] Эти данные автором еще не опубликованы.

Так, например, в магнетитах Блотбергета он нашел такое же распределение редких земель, как и в недифференцированной силикатной магме, например, силикатных метеоритах, зато в рудных телах Гелливаара состав редких земель отвечает их содержанию в глинах, изученных Минами.

Распределение других редких элементов в минералах и породах исследовано в классических, большей частью спектрографических работах Гольдшмидта и др. [1,44], выполненных в Геттингене. В последнее время эти исследования были дополнены главным образом работами финских геохимиков.

Из рассеянных элементов были изучены среди прочих: литий, рубидий, стронций, галлий, германий, благородные металлы, бор, бериллий, скандий и селен. Для того чтобы из всей массы результатов этих исследований сделать наиболее важные заключения, необходимо кратко остановиться *на некоторых геохимических особенностях этих рассеянных* элементов.

По исследованиям Штрока [45], литий вследствие идентичности его ионного радиуса с ионным радиусом магния может замещать последний и поэтому накапливаться в слюдах и темноцветных минералах пород (эгирин и моноклинный пироксен).

Отношение лития к магнию изменяется в пользу лития в кислых *дифференциатах глубинных и излившихся пород, причем сиениты зани*мают в этом отношении исключительное положение. Точно так же и стронций; по исследованиям Нолля и др. [46], может служить руководящим геохимическим элементом. Это типичный элемент сиенитовых и щелочных сиенитовых пород. Он содержится преимущественно в калиевом полевом шпате и апатите. В то время как скандий, встречающийся главным образом в основных породах, накапливается в таких минералах, как тортвейтит и вольфрамит, бериллий следует с кислыми гранитными остаточными растворами и появляется в сравнительно больших *количествах в сиенитах и нефелиновых сиенитах (например, в* Западной Лапландии) (Сахама [47]) [1]. Большой интерес представляет присутствие бериллия в некоторых ортитах и везувиане (Квензель [48]).

Заметные концентрации бериллия найдены в биотитовом трахите из Монте Катини, так же как и в Вольтерре (Тоскана), в так называемом «селагите». Пьеруччини [49] спектрографически определил в селагите 0,0022% BeO, *а в санидине из селагита* — 0,0030% BeO.

Также в граните из Сан-Пьетро с острова Эльбы Пьеруччини обнаружил заметное содержание бериллия — 0,0021% BeO. Финские граниты отличаются значительно меньшим содержанием бериллия. Так, Сахама определил в сиенитах Западной Лапландии около 0,0006% BeO, в то время как финские граниты в среднем содержат около 0,0003% BeO (Сахама [47]) [1].

Особенно богаты редкими элементами грейзены и минералы касситеритовых пневматолитов Рудных гор. В частности, грейзен обогащен *галлием; станнин, вольфрамит и касситерит — индием, касситерит и* топаз германием, а литиевая слюда — таллием. Скандий находится преимущественно в вольфрамите. В шеелите, как автор указывал, может накапливаться уран, который в нем был впоследствии определен количественно Хернеггером.

Рубидий в заметных количествах может быть установлен в некоторых калиевых полевых шпатах пегматитов, в особенности в сине-зеленых

[1] См. эту работу Сахамы в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

амазонитах. Так, в одном амазоните из Уто содержится 2,54% Rb_2O (Гольдшмидт, Бауер, Витте [50]).

О рассеянном содержании олова в минералах из пегматитов и руд Норвегии имеется работа Офтедаля [51]. Он доказал присутствие этого элемента спектрографически в галените, халькопирите и сфалерите, далее в ниобо-танталатах и титановых минералах (иттротитанит и ильменорутил), так же как в заметных количествах (более 1%) в тортвейтите. Вхождению олова в эти минералы в одном случае должно благоприятствовать подобие ионных радиусов олова и ниобия-тантала, в другом случае — олова, скандия и титана. Оттеман [52] с помощью спектрального анализа исследовал на содержание олова силикаты и различные глубинные породы Гарца. При этом особенное обогащение оловом было обнаружено во фтор- и индийсодержащих силикатах. Биотит, турмалин и в особенности вольфрамит содержали значительное количество олова. Для выяснения возможности вхождения олова в плагиоклаз должна быть выяснена степень сходства ионных радиусов Ca^{2+} и Sn^{2+}.

Исключительно важно было бы установить, что состав рассеянных элементов, содержащихся в породообразующих силикатах главной кристаллизации, связан с составом возникающих из той же магмы рудных жил.

В Америке на содержание редких элементов был также исследован ряд изверженных пород. Так, например, Брей [53] [1] (см. также [54]) изучал изверженные породы Колорадо и их минералы, причем было проведено сравнение содержания определенных диагностических элементов («indexelementen») в третичных жильных и древних изверженных породах. Плагиоклазы жильных пород оказались богаче Sr, Ba, Ti, V и Mn, по сравнению с полевыми шпатами докембрийских пород, в то время как биотиты последних были богаче Sc, La и Mn, по сравнению с биотитами жильных пород. Напротив, содержание бария в биотитах третичных жильных пород оказалось гораздо выше.

Содержание скандия в биотитах в особенности зависит от температуры образования минерала, то есть от степени дифференциации магмы, как это обстоятельно разобрал в своей образцовой работе Офтедаль [55]. На основании спектральных количественных определений скандия он нашел закономерное возрастание содержания этого элемента при переходе от высокотемпературных биотитов основных изверженных пород к биотитам молодых гранитов, выражающееся в абсолютных величинах приблизительно от 10 до 30 *г* на 1 *т*. В магнезиальной слюде одного тортвейтитсодержащего гранитного пегматита содержание скандия поднялось до 1000 *г* на 1 *т*.

По Офтедалю, вхождение скандия в железные и магнезиальные минералы обусловлено сходством ионных радиусов Fe^{+2}, Mg^{+2} и Sc^{+3}, согласно представлениям Гольдшмидта. При этом скандий в основных породах будет захвачен главным образом пироксеном и роговой обманкой, а для биотита скандия останется не так много, в то время как в кислых гранитоидах скандий главным образом захватывается биотитом, кристаллизующимся при низкой температуре. Обогащение скандием норвежских остаточных гранитпегматитовых растворов объясняется увеличением содержания скандия при контактном воздействии остаточной пегматитовой магмы на амфиболиты.

В гидротермально-пневматолитовую фазу гранитпегматитовых остаточных растворов скандий входит в богатые железом мусковит и

[1] См. эту работу Брея в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

цинвальдит, в то время как безжелезистые мусковит и лепидолит (литиевая слюда) весьма бедны скандием.

Геохимическая распространенность ниобия и тантала изучена Ранкама [56] в его сводной работе. Тантал может замещать четырехвалентный титан, цирконий, олово и вольфрам, иногда трехвалентный хром или марганец. Он концентрируется в заключительную стадию магматической дифференциации, в особенности в пегматитах, связанных с гранитами и нефелиновыми сиенитами, причем в его распределении выявляются характерные местные различия. Тантал находится также в пегматитовых и пневматолитовых образованиях щелочных изверженных пород, а также в районах проявления касситеритового пневматолиза — в Цинвальде, Шлагенвальде и Корнуолле.

По вопросу распространенности молибдена и вольфрама в изверженных породах мы располагаем данными Хевеши и Хобби [57]. В кислых гранитах содержание обоих элементов значительно выше, чем в основных изверженных породах.

Санделл [58] указывает на постоянную зависимость содержания вольфрама в гранитах от содержания SiO_2 [1].

Исключительное значение имеет содержание радия и урана в различных минералах и породах. Если в настоящее время сделано огромное число точных определений интенсивности радиоактивности физическими методами, позволяющими косвенным путем, на основании равновесных соотношений уран — радий, высчитать содержание урана, то прямых определений урана в минералах мы почти не имеем [2]. В косвенных определениях заложен явный источник ошибок за счет радиоактивности калия в богатых калием породах [3]. Кроме того, из отдельных минералов (например, радиобарита) уран может быть вынесен, вследствие чего нарушается радиоактивное равновесие. На основании определений радиоактивности среднее содержание урана в изверженных породах приблизительно соответствует $4 \cdot 10^{-6}$ *г* урана на 1 *г* породы. Наивысшие содержания радия в породах до сих пор обнаружены в гранитах; так, например, в гранито- и сиенито-гнейсах Центральных Альп (Бергалларский гранит, массив Аара до $22 \cdot 10^{-12}$ *г* Ra на 1 *г* породы (Хирши [59]). Высокий Тауэрн до $70 \cdot 10^{-12}$ *г* Ra на 1 *г* породы). Лавы Везувия также отличаются высоким содержанием радия (до $16 \cdot 10^{-12}$ на 1 *г* породы) (Джоли [60]).

Любопытно, что содержание радия в современных лавах Везувия приблизительно в 6 раз выше, чем в древних. Из сопоставлений Ранкамы [61] следует, что между древними и юными гранитами не существует заметной разницы в содержании радия. По Ипполито [62], юные граниты по сравнению с древними должны обладать более высоким содержанием радиоактивных веществ. Действительно, отдельные массивы гранитов, сиенитов и диоритов отличаются более высоким содержанием радия вследствие обогащения радиоактивными минералами, обнаруживаемыми в железосодержащих слюдах и роговых обманках благодаря плеохроичным дворикам. Обычно цирконы, ортиты, частично титаниты и апатиты окружены такими плеохроичными двориками.

В некоторых породах, как, например, в гранитах Рудных гор, эти радиоактивные дворики были обнаружены Штарком [63] в больших количествах. На основании подробного изучения большого количества

[1] См. эту работу Санделла в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

[2] С помощью предложенного Херне гером флуоресцентно-аналитического метода стало возможным прямое определение ничтожных содержаний урана.

[3] Как раз наиболее радиоактивные породы в несколько раз богаче калием против обычного.

шлифов наибольшее распространение двориков в ряду кальциево-щелочных пород оказалось характерным для разностей богатых SiO_2, таким образом, их максимум располагается в наиболее кислых конечных членах этого ряда. Заметно отсутствие или уменьшение радиоактивных двориков в основных в излившихся породах (кислых кварцевых порфирах).

Учитывая более слабое изменение окраски в метаморфических породах, последующее изменение окраски и исключая наиболее молодые породы, в которых для образования двориков не было достаточного времени, можно было бы на основании просмотра шлифов, путем количественного учета двориков (подсчета при одинаковой толщине шлифов), измерять с определенной точностью массу радиоактивного вещества в породе. Также имели место попытки изучения плеохроичных двориков для определения возраста пород (Хирши [64]). Совершенно новый метод определения возраста минералов развивается в последнее время Ханом с сотрудниками [65]. Если в минерале присутствует чистый изотоп, возникший из радиоактивного изотопа при распаде и соотношение обоих изотопов известно, то возраст данного минерала вполне определим [1].

Хану с сотрудниками удалось из весьма древней в геологическом отношении слюды, содержащей рубидий, извлечь сульфат стронция, который, по Маттауху, содержал исключительно изотоп стронция 87.

Отношение рубидия, присутствовавшего в минерале в количестве нескольких процентов, к стронцию могло быть использовано для определения возраста. По Ваалю [66], такое определение возможно и для минералов, содержащих неодимий, то есть для ортитов, титанитов и апатитов, в которых должно быть установлено отношение изотопа неодимия 144 (образующегося из изотопа самария 148 при потере одной альфа-частицы) к изотопам неодимия 143, 145 или 146.

В Центральных Альпах существует целый ряд обогащенных радием пород, главным образом богатых калием гранито-сиенитов и сиенитов. В районе массива Ааре, по Хиршу, активность калиевых сиенитов наивысшая. В гранитогнейсах содержание радия значительно превышает среднее содержание радия в гранитах, составляющее, по Пигго, $2{,}5 \cdot 10^{-12}$ *г* Ra *на* 1 *г породы* (*Пигго* [67]). Так, например, гранитогнейсы из туннеля Сен-Готарда (17 проб) содержат в среднем около $6{,}9 \cdot 10^{-12}$ *г* Ra на 1 *г* породы (Джоли [68]), гранитогнейсы из туннеля Тауэрн (27 проб) — в среднем $4 \cdot 10^{-12}$ *г* радия на 1 *г* породы (Махе и Бамбергер [69]).

Высокое содержание радия в породах явно зависит от содержания в них циркона и ортита; последний часто накапливается в сиенитах. Этим объясняется, например, ненормально высокое содержание радия в одном изученном Вебером [70] сиените из Высокого Тауэрна (круг Анкогель) с $7 \cdot 10^{-11}$ *г* Ra *на* 1 *г породы*. По Барту [71], содержание радия в финских породах изменяется параллельно содержанию биотита, не находясь в зависимости от содержания калия. Но и в последнем случае при определении содержания Ra должна быть учтена масса радиоактивных минералов, в особенности циркона и ортита.

Весьма разнообразные задачи возникают при определении содержания радия в гранитах в связи с определением их возраста. В сводке Холмса [72] о радиоактивности финских гранитов устанавливается увеличение содержания радия от древних к молодым интрузиям.

---

[1] Автору, видимо, неизвестна огромная литература по этому вопросу. — *Прим. ред.*

Однако, по новым определениям Пигго [73], данные Пуля и Джоли [74], использованные Холмсом, выглядят явно завышенными. С учетом результатов обоих определений среднее содержание радия в гранитах рапакиви оказывается около $3{,}03 \cdot 10^{-12}$ *г* Ra на 1 *г* породы (9 проб), против даваемых Холмсом $6{,}21 \cdot 10^{-12}$ *г* Ra на 1 *г* породы. Во всяком случае, в заключениях об отношении содержания радия в изверженных породах к их возрасту должны учитываться новые взгляды, изложенные в одной из работ Вааля [75].

Для того чтобы получить широкие и вместе с тем однозначные выводы, подобные вышеупомянутым, относительно связи радиоактивности с возрастом пород, необходимо провести петрографическое и геохимическое сравнение по возможности наибольшего числа разных гранитов одного орогена. Установлено, что древнейшие гнейсограниты Финляндии, близкие к гранодиоритам, внедрившиеся в начале складчатости, содержали только незначительное количество радиоактивных минералов, в то время как палингенные граниты, сопровождавшиеся мигматитами и пегматитами, внедрившиеся в кульминационный момент складчатости и период возникновения разломов, были обогащены как радиоактивными минералами, так и минералами редких земель. Эта закономерность, по-видимому, имеет значение и для других областей, так, например, для района Альп, где, по Корнелиусу [76], послетектонические, вероятно, третичные пегматитовые жилы (район Вельтлин и Бергелля) обогащены редкими землями, бериллием, молибденом и урановыми минералами, в то время как более ранние пегматиты (каменноугольные и более древние), весьма обеднены этими минералами.

Прямые определения урана в породах изложены в весьма неполноценных работах Гоффмана [77], оперировавшего со слишком малыми навесками, чтобы в случае грубозернистых гранитов были получены достоверные средние данные.

Определения урана были выполнены для различных минералов. Так этот элемент был установлен с помощью спектра абсорбции в цирконах (Вейгель [78]). На основании изучения спектра люминесценции во флюоритах (Хаберландт, Карлик и Пржибрам [79]) было определено содержание урана до $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ *г* на 1 *г* минерала (месторождение Вельзендорф), а в голубом барите из Теплитца — около $1 \cdot 10^{-5}$ *г* на 1 *г* минерала (Хаберландт [80]). С помощью флуоресцентноаналитического метода Хернеггером было обнаружено в шеелитах Циннвальда (Хаберландт [81]) $3 \cdot 10^{-5}$ *г* урана на 1 *г* минерала, в апатите Умилья (Испания) — $1 \cdot 10^{-5}$ *г* урана на 1 *г* минерала, в опалах (Хаберландт и Хернеггер [82]) из пегматитов (Шпитцкопье, Юго-Западная Африка) — до $6 \cdot 10^{-4}$ *г* урана на 1 *г* минерала и в каменной соли (Кемени [83]) — до $1 \cdot 10^{-9}$ *г* урана на 1 г минерала.

В ортитах (алланитах) и монацитах уран содержится в количествах порядка 10^{-3}—10^{-4} *г* на 1 *г* минерала и может быть установлен непосредственно микроаналитическим методом.

О нахождении тория в породах мы осведомлены благодаря исследованиям Джоли [84] и Хевеши [85]. Изверженные породы в среднем содержат $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ *г* тория, глинистые осадки — $1{,}14 \cdot 10^{-5}$ *г* тория на 1 *г* породы.

Особенно интересным оказывается присутствие гелия в минералах и породах. На основании содержания гелия в сильвине и голубой каменной соли Борн [86] считает вероятным наличие зависимости между содержанием гелия-свинца и радия. Он думает, что сильвин и каменная соль кристаллизовались под воздействием глубинных вод, обогащенных

радием, что сопровождалось захватыванием RaD. Последний обусловил образование гелия и изменение окраски.

Однако Коши [87] не обнаружил увеличения содержания гелия в голубой каменной соли по сравнению с бесцветной каменной солью.

Весьма большое промышленное значение имеет содержание гелия в минерале берилле, в общем возрастающее с возрастом минерала, вне прямой зависимости от периода полураспада (Рейлей [88]). Поскольку в берилле не установлено альфа-излучение (Борн [89]), причину образования гелия следует искать в поступающих излучениях извне (космические лучи или гамма-излучение радиоактивных боковых пород и минералов). По Гольдшмидту [90], кривая распространенности элементов характеризуется исключительно глубоким минимумом для лития, бериллия и бора. Это явление общее для всей вселенной и представляет собой феномен ядерной физики.

Кадмий и ртуть принадлежат к рассеянным элементам, встречающимся в осадочных породах в значительно больших количествах, чем в изверженных. В то время как обогащение кадмием фосфоритов достигает 10^{-4} *г* на 1 *г* породы, а содержание ртути в глинисто-песчаных отложениях подымается до $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ *г* на 1 *г* породы (Гольдшмидт [29], Шток и Кукель [91]), в магматических силикатных породах кадмий концентрируется весьма редко (в лабрадоритах Западной Норвегии — до $5 \cdot 10^{-6}$ *г* на 1 *г*, а среднее содержание ртути в изверженных породах, по Гольдшмидту, лежит ниже $1 \cdot 10^{-7}$ *г* на 1 *г* породы).

Эта относительная обогащенность осадочных пород ртутью, по Гольдшмидту, могла быть связана с тем, что ртуть в осадочные породы поступала не только из продуктов выветривания изверженных пород, но большей частью из восходящих газовых эманаций, таких, как вулканические эксгаляции, термальные источники, продукты выветривания рудных жил. Это было бы вполне совместимо с геологическими данными о связи ртутных месторождений с термальными источниками. Следует отметить также сравнительно юный возраст ртутных месторождений.

Подобно ведущим геохимическим элементам (например, редким землям), распределение которых находится в определенной зависимости от способа образования минералов, в которых они встречаются, и в рудах также существует ряд определенных рассеянных элементов, которые могут давать важнейшие указания о генезисе данного месторождения.

Так, Аугер [92], исследуя распределение редких элементов в пиритах канадских золоторудных месторождений, нашел, что оно зависит от типа месторождения и от температуры его образования и не зависит от вмещающих пород. Кроме того, наблюдается местное преобладание определенных рассеянных элементов над другими. Карстенс [93] устанавливает следующие закономерности в распределении тяжелых металлов и фосфора в норвежских серных колчеданах: гидротермальные образования содержат в среднем меньше 0,1% марганца, осадочные пириты — более 0,1% марганца. Напротив, в гидротермальных образованиях больше серебра, меди и цинка, чем в осадочных колчеданах, в то время как последние содержат больше фосфора.

Хегеманн [94] пытался использовать данные о содержании кобальта и никеля в различных пиритах для определения их генезиса. Ничтожные содержания никеля и более высокие кобальта должны служить признаком высокотемпературных месторождений. Одинаковый порядок содержания кобальта и никеля должен указывать на осадочное происхождение колчеданных месторождений. Выводы Хегеманна, к сожалению, не убедительны, так как в месторождениях метаморфических

пород соотношения компонентов весьма сложны и определение содержания только кобальта и никеля недостаточно для однозначных выводов. Результаты Карстенса имеют то преимущество, что им было принято во внимание значительно большее число рассеянных элементов. Редкие руководящие элементы в различных сфалеритах определялись с весьма хорошей сходимостью результатов как русскими, так американскими (Гретон и Харкурт [95]) и норвежскими геохимиками. Сфалериты, образовавшиеся при высоких температурах, характеризуются наличием марганца, кобальта и индия, в то время как содержание галлия и германия в них ничтожно, а ртуть и таллий в подобных образованиях вообще не улавливаются. Возможно, что в низкотемпературных сфалеритовых месторождениях могут присутствовать и последние из перечисленных элементов. Эта закономерность установлена для совершенно различных месторождений, причем могут конечно проявляться и местные особенности.

Так, например, присутствие индия характерно для норвежских и американских сфалеритов мезотермального происхождения, а для русских— гипотермального происхождения. Альпийские перимагматические, так же как и апомагматические, месторождения содержат, по Торнквисту [96], мышьяк. По Н. М. Прокопенко, изучавшему русские месторождения, присутствие индия особенно характерно для темных, богатых железом разностей сфалеритов. Кроме того, Н. М. Прокопенко смог установить содержание индия в гранитах, точнее в гранодиоритах. По Офтедалю [97], норвежские месторождения содержат галлий в количествах порядка 0,1%, поскольку они возникли не при очень высоких температурах. Некоторые сфалериты оказались висмут- и кобальтсодержащими (норвежские контактовые месторождения).

Висмут может значительно накапливаться в галените, который изменяет при этом свою обычную спайность по кубу на спайность по октаэдру. По Гольдшмидту, висмут может также входить в апатит вследствие сходства ионных радиусов трехвалентного висмута и двухвалентного кальция.

Любопытные закономерности относительно содержания галлия и ванадия в различных касситеритах были открыты С. А. Боровиком. В касситеритах пегматитов он определил галлий, но не обнаружил ванадия, а в касситеритах кварцевых жил обнаружил ванадий и только в отдельных случаях — галлий.

Распределение рассеянных элементов в морских отложениях связано с содержанием их в морской воде (Калле [98]).

Весьма важным является вопрос о накоплении урана и радия в определенных глинистых осадках. По Вернадскому [99], на обогащение осадков ураном сильно влияет стабильность ванадатов уранила в присутствии органики. Органическое вещество, так же как и гели кремнекислоты и глинозема, адсорбирует соединения урана, которые обнаружены в форме ванадатов в песчаниках различных месторождений.

В последние годы были проведены точные определения содержания урана, радия и тория в морской воде. Они показали в среднем около $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ *г* урана на 1 *г* или 1,5 *мг* урана на 1000 $м^3$ (Хернеггер и Карлик [100]) морской воды. Содержание тория (Файн и др. [101]) несколько меньше чем $5 \cdot 10^{-10}$ *г*, радия в среднем около $1 \cdot 10^{-16}$ *г* на 1 *г* морской воды.

К тому же содержание радия в морской воде в 7 раз меньше того количества, которое отвечает равновесию уран/радий, судя по содержанию урана в морской воде.

Причину нехватки радия следует, повидимому, искать в одновременном выпадении в осадок совместно с гидроокисью железа исходного для радия элемента — иония. В результате подобного же соосаждения осуществляется обеднение морской воды торием, так как в морской воде отношение тория к урану меньше 1, в то время как в осадках оно достигает 2,8. Явлениями адсорбции и соосаждения вызваны сравнительно высокие концентрации радия в морских илах и поверхностной корке марганцевых конкреций из глубинных осадков. (Петтерсон [102] и Пиггот [103]). Эта высокая концентрация радия в осадках морского дна обусловливает обогащение радоном (эманацией радия) глубинных морских вод. Содержание радона в морской воде приблизительно в 10 раз выше, чем оно должно было бы быть, исходя из равновесия с радием морской воды (Эванс, Кип и Мобери [104]).

Некоторые элементы, как, например, иод, бор, ртуть и, вероятно, фтор и бериллий, согласно сводке Гольдшмидта, более распространены в осадочных, чем в изверженных породах. Обогащение осадочных отложений бором, фтором и ртутью явно вызвано деятельностью гидротерм и газовых эманаций.

В осадочном цикле породообразования бериллий мигрирует с глинистым материалом и накапливается в элювии гранитов и сиенитов (Пьеруччини [105]).

Цирконий находится преимущественно в кластических песчаных отложениях вследствие устойчивости главного цирконийсодержащего минерала — циркона.

Ряд новых работ о редких элементах в осадочных отложениях выполнен Каробби с сотрудниками [106]. Следует отметить обогащение медью глинистых осадков тосканских Апеннин, обусловленное, повидимому, адсорбционными свойствами глин.

В бокситоносных красноземах Истрии Мингуцци [107] установил высокое содержание титана, а также ванадия (0,15% V_2O_3) и хрома (0,37% Cr_2O_3) наряду с галлием, германием, редкими землями, цирконием, гафнием, молибденом, вольфрамом, платиновыми металлами, мышьяком и сурьмой.

Для процесса разделения веществ при осадкообразовании руководящими факторами являются величины концентрации водородных ионов в воде и преобладающего окислительно-восстановительного потенциала. В наипростейшей форме эти величины выражаются в виде так называемого ионного потенциала — отношения заряда иона к ионному радиусу (Картледж [108]) [1]. Гольдшмидт с успехом применил величины ионных потенциалов при геохимических исследованиях явлений седиментации. Ионы со средним ионным потенциалом образуют в водных растворах гидроксильные радикалы и выпадают вследствие гидролиза в виде гидроокисей (пример: церий и титан). Кроме того, в процессах седиментации большую роль играет сорбционная способность глинистых осадков по отношению к щелочным металлам: калию, литию, рубидию, цезию, так же как способность гидроокисей железа и марганца захватывать (соосаждение) тяжелые металлы (Pb, Zn, Cu) и комплексные ионы (As, Se, Mo).

В осадочных железных минералах наблюдается обогащение селеном, мышьяком и свинцом, в марганцевых осадках — молибденом, в морских скоплениях фосфатов — цинком, кадмием, индием и висмутом (особо высокая концентрация индия установлена в сидерите) и в битуминозных

---

[1] За год до Картледжа, в 1927 году, советский ученый В. К. Семенченко опубликовал в литературе эту функцию „Zr. phys. chem.", **129**, 176 (1927) под названием „обобщенный момент". — *Прим. ред.*

веществах (перегнойно-илистых образованиях) — ванадием, ураном, молибденом и медью (Иост [109], Архангельский и Копченова [110]).

Особо привлекательной областью науки является изучение геохимии минеральных источников и терм с точки зрения содержания в них рассеянных элементов. Выясняются весьма важные связи между содержанием редких элементов в термах и в минеральных и рудных месторождениях определенной области.

Исследования должны выяснить, в какой мере и в каких соотношениях рассеянные элементы, обнаруживаемые в рудных месторождениях, присутствуют в термальных источниках той же области. Известные положения об образовании рудных месторождений в результате деятельности подземных горячих вод были уже ранее изложены Добре [110-а], де Лонэ [111] и Пошепным [112]. В Австрии в районе Бадгаштейн существует весьма благоприятная возможность для исследования отношения термальных источников к минеральным и рудным жилам соседних золоторудных месторождений Радхаусберга. Предыдущие исследования указывали на явную связь этих явлений, как, например, наличие флюорита в рудных жилах и трещинах термальных источников, появление других характерных гидротермальных редких минералов в районе Радхаусберга (Торнквист [113]).

Весьма интересны также исследования, проведенные на различных немецких радиоактивных минеральных источниках, показавшие исключительное, отчасти даже неожиданное содержание в них радия (Генсен [114]; Борн [115]).

Особенно важны данные Борна о содержании радия в глубинных водах для выяснения содержания в каменной соли радия, свинца и гелия и выяснения причины ее голубой окраски.

Также с точки зрения выяснения лечебных свойств источников весьма ценно количественное определение рассеянных элементов в них, тем более, что в нашем распоряжении пока что имеются только весьма устаревшие анализы. Соотношение концентрации редких элементов в минеральных источниках и их минеральном остатке может служить масштабом для геохимической оценки заканчивающейся магматической деятельности и в этом случае может определить характер дифференциации заключительных порций постмагматических растворов (Кесслер [116]).

В связи с этим важна работа Штрока [117], который сравнил концентрацию редких элементов в минеральных водах с их средней концентрацией в литосфере.

Заслуживает внимания обогащение лечебных источников стронцием и литием (Кнет [118]), наличие бериллия в сухом минеральном остатке воды источника и многочисленные определения галлия в термах (Рецек [119] и Бардет [120]). Наличие этих элементов позволяет, повидимому, также установить, являются ли данные термальные воды ювенильными. В связи с этим определение тяжелых металлов в минеральных водах имеет большое значение (Абрамчик [121]) [1].

В заключение отметим, что работами крупнейшего русского геохимика Вернадского и др. [122] было установлено значение живых организмов биосферы для круговорота химических элементов и для своеобразного накопления редких элементов. Вследствие деятельности живых организмов подобные концентрации редких элементов возникают в нефтях, нефтеносных сланцах и в особенности в углях. В нефтях чаще всего накапливаются кобальт, никель и ванадий (Хейде [123]), далее — уран и

---

[1] В СССР этот вопрос изучался И. П. Новохатским и С. К. Калининым; „Докл. АН СССР", 22, № 6, 326—327 (1939), и др. — *Прим. ред.*

радий (Саломон-Кальви [124]), точно так же в нефтеносных сланцах — ванадий, в битуминозных сланцах — уран и радий (Ассарсон [125]). В каменных углях содержатся многие редкие элементы в количествах, значительно превосходящих их средние содержания в земной коре.

Особенно высокое обогащение углей германием обнаружили Гольдшмидт и Петерс [126] (в английском каменном угле содержание германия в 1600 раз выше, чем в обычных горных породах), далее мышьяком, висмутом, золотом, серебром, рением и бериллием. Эти концентрации обусловливаются как первичным накоплением элементов в растениях, так и вторичными процессами, в частности выщелачиванием легко растворимых веществ при гниении растительных остатков в гумусовых почвах и адсорбционным и восстановительным действием углей на растворы, содержащие эти элементы.

Иод, являющийся типичным рассеянным элементом (Вернадский [99]), в наибольшей степени концентрируется в месторождениях селитры пустынных областей и встречается в заметных количествах также в соляных месторождениях и нефтеносных горизонтах совместно с каменной солью (Робер [127], Фелленберг [128] и др.).

Тухолит — удивительное, напоминающее асфальт вещество, — представляет собой богатую углеродом массу с титаном, ураном, торием, ванадием, редкоземельными металлами и летучими составными частями (*CO*, CO_2, CH_4, *H*, *N*, благородные газы); весьма странно, что тухолит встречается в геологически древних пегматитовых жилах (Канада) (Эллсворт [130]) и рудных месторождениях (Болиден) (Аминов [131]).

Способ образования этого странного вещества неясен.

В то время как одни исследователи (Эллсворт) принимают неорганическое происхождение, другие (Спенс [132]) ставят образование тухолита в зависимость от выходов нефтеносных зон дробления в канадских пегматитах. Данный продукт должен возникать при разложении нефти на контакте с урановой смоляной рудой. Значительное содержание ванадия говорит об органическом происхождении тухолита, и Баклунд утверждает, что месторождения этого вещества в Северной Швеции могли возникнуть путем превращения углистых глинистых сланцев согласно его гранитизационной теории [1].

Исключительно важным для «улавливания» ванадия, как, вероятно, и других редких элементов, является образование комплексов металлов с высокомолекулярными органическими веществами, среди которых в особенности следует назвать порфирин, который мог образоваться как из хлорофилла, так и из животных остатков и в виде комплексного соединения отличался высокой прочностью и устойчивостью.

Обогащение нефтей и нефтеносных сланцев ванадием объясняется Бадером [134] (см. также [133]) образованием комплексов этого элемента с порфирином. Аналогичным путем мог накапливаться также галлий в виде комплексной порфириновой соли, как это автором было установлено в одном гидротермальном месторождении кальцита в Дейч-Альтенбурге на Дунае близ Вены (Хаберландт [135]). При этом в определенных зонах кальцита размещались указанные комплексные соединения карминовой окраски, распознаваемые по характерным линиям в абсорбционных спектрах и линиям свечения в спектрах флуоресценции (в ультрафиолетовом свете).

Особое значение приобретает обогащение пород редкими элементами в результате деятельности микроорганизмов. Подобные процессы играют определенную роль также при осаждении минеральных химических

[1] Личное сообщение Баклунда.

соединений из термальных источников, как, например, при осаждении марганецсодержащего «рейссахарита» — осадка термальных источников Бадгаштейна, в котором установлены многочисленные редкие элементы (Диттлер и Абрамчик [135a]). В илах, содержащих органические вещества, находятся интереснейшие скопления элементов, как, например, молибден и рений в мансфельдских медистых сланцах. Поскольку, по Шнейдерхену [136], в образовании этих сланцев принимали активное участие серные бактерии, следует соответствующие концентрации рассеянных элементов рассмотреть под этим углом зрения: Во всяком случае, при больших поступлениях образующегося сероводорода рассматриваемые металлы могли выпасть в виде сульфидов.

Новейшим практическим применением исследования рассеянных элементов в растениях является геохимический метод поисков рудных месторождений с помощью «почвоуказывающих» растений на основании содержания металлов в золе растений (Линстов [137]).

Уже давно известна в качестве указателя цинковых месторождений галмейная фиалка (*Viola calaminaria*), в золе которой содержится до 4% цинка.

Другим «цинковым» растением является *Thlaspi calaminare* с содержанием в золе до 21% ZnO.

Некоторые мхи указывают на медь, а именно *Mielichhoferia nitida* и *Scopeliphila ligulata*. В растениях, произрастающих на бериллийсодержащих почвах острова Эльбы, установлено явное содержание бериллия. Молибден был обнаружен в растениях в районе реки Оттавы вблизи молибденовых месторождений, в то время как растения за пределами этого района не содержали молибдена. Эти факты были выявлены шведскими исследователями, и ими же были разработаны геохимические поисковые методы (Ландергрен [138]).

В Финляндии Ранкама [139] изучал содержание никеля в золе растений в районе некоторых финских никелевых месторождений. При этом сравнивалось содержание никеля в растениях, взятых на почвах ледникового моренного покрова и непосредственно на рудоносных породах. При этом были бесспорно установлены наиболее высокие концентрации никеля в растениях на почвах, сформировавшихся непосредственно над никелевыми месторождениями. Бабичка [140] на основании обширных исследований установил значительное обогащение золотом хвощей из района Богемских золоторудных месторождений почти до 610 *г* на 1 *т*, в то время как вообще хвощи золота не содержат. Между геохимией и биохимией здесь пролегает интереснейшая пограничная область.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldschmidt V. M.[1], Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, I—IX. „Norske Vid. Selsk. Skrift. Math.-Naturwiss. Kl.," Oslo, 1923 bis 1938. В IX томе изложены последние результаты количественных определений. Goldschmidt V. M. с сотрудниками, Различные работы в „Известиях общества" в Геттингене с 1930 по 1937 год. Goldschmidt V. M., Drei Vorträge über Geochemie, „Geol. Fören. Stockholm Förh.", **56**, 385 (1934). Goldschmidt V. M., The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks, „J. Chem. Soc." (London), 655 (1937). Goldschmidt V. M., Spektralanalysens anvendelse i mineralogi geokjemie og metallurgi. „Tidskrift f. Kjemie og Bergvesen", **5**, 3 (1939). Goldschmidt V. M., Berucksichtigung „seltener" Elemente bei Gesteins-Analysen, „Naturwiss.", **21**, 363 (1933)[1].
2. Hevesy G., Chemical Analysis by X-Rays and its Applications, 1932.

[1] Большинство указанных статей имеется в русском переводе, см. В. М. Гольдшмидт, Сборник статей по геохимии редких элементов, ГОНТИ, НКТП СССР, 1938.— *Прим. ред.*

3. Gerlach W., Die chemische Emissionsspektrsanalyse, 3 Teile, Leipzig, 1930 bis 1936, Spektralanalytische Erfassung kleinster Mengen, „Z. Angew. Chem.", **46**, 557 (1933). Seith W., Ruthardt K., Chemische Spektralanalyse, 3 Aufl., Berlin, 1944.
4. Pringsheim P., Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3 Aufl., Berlin, 1928.
5. Chatterjee B. N. Über die Fluoreszenzspektren der seltenen Erden in künstlichen Fluoriten, „Z. Physik", **113**, 96 (1939).
6. Deutschbein O., Die linienhafte Emission und Absorption der Chromphosphore, 5 Folge, **14**, No. 7, 712 (1932).
7. Meixner H., Fluoreszenzanalytische, optische und chemische Beobachtungen an Uranmineralien, „Chem. d. Erde", **12**, 433 (1940).
8. Haberlandt H., Porphyrinkomplexverbindungen als färbende Einlagerungen in hydrothermalen Kalkspatkristallbildungen, „Wiener Chemiker-Ztg.", **47**, 80 (1944).
9. Van Calker, „Z. analyt. Chem.", **105**, 405 (1936). (Обнаружение в 1 г. образца, при особых условиях до 10^{-10} г. ртути).
10. Hernegger Fr., „Anz. Akad. Wiss. Wien" (vom 19. I. 1933).
11. Paneth F. A., „Nature", **149**, No. 3786, 565 (1942).
12. Zwerger R., Erdölgeologische und technische Auswertungsmöglichkeiten von radioaktiven Bohrlochuntersuchungen, „Oel u. Kohle", **39**, 333 (1943).
13. Yagoda H., The localization of uranium and thorium minerals in polished section, Part I, „The American Mineralogist", **31**, 87 (1946).
14. Godman und Picten, „Phys. Rev.", **60** (1941).
15. Emich, Festschrift, „Mikrochem.", E. Haim, Wien, 1930. Emich F., Über Mikrochemie, „Z. angew. Chem.", **44**, 725 (1931). Klein G., Strebinger R., Fortschritte der Mikrochemie, Wien, 1928. Feigl F., Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig, 1938. Böttger, Feigl, Nieuwenburg, Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse, Leipzig, 1938. Rosenqvist I. Th., Determination of lead in silicate rocks, „Arch. Math. Naturvidensk.", **44**, 183 до 194 (1941). Hecht F., Donau J., Anorganische Mikrogewichtsanalyse, Wien, 1940. Beck G., Mikrochemischer Nachweis von Europium in Gemischen seltener Erden, „Mikrochem.", **3**, 141 1938.
16. Haitinger M., Die Fluoreszenzanalyse in der Mikrochemie, Wien, 1937. Haitinger M., Fluoreszenzanalyse, Aus *D'Ans* Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, I Teil, Berlin 1939. Die Fluoreszenzerscheinungen des Cers und anderer seltener Erden, „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, 142, 339 (1933). Przibram K., Über die Fluoreszenz des Europiumdichlorids und über Alkalihalogenid-Europium-phosphore, „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **144**, 141 (1935). Karlik B., Przibram K., Über die Fluoreszenz der zweiwertigen seltenen Erden, „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, 146, 209 (1937). Об определении редких земель см. „Handbuch der analytischen Chemie", 3, 2 und 3 Teil, Berlin (1942, 1944). О флуоресцентно-аналитическом определении урана см. Hernegger F., Methoden für einen empfindlichen Urannachweis in Quellwässern und Quellsedimenten, „Anz. Akad. Wiss., Wien, math.— naturwiss. Kl." (vom 19. I 1933).
17. Haber F., Das Gold im Meerwasser, „Z. angew. Chem.", **40**, 303 (1927). Haber F., Jaennicke O., Gold im Meerwasser, „Z. anorg. allg. Chem.", **147**, 156 (1925).
18. Mannkopff R., Peters Cl., Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen, „Z. Physik", **70**, 444 (1931). Preuss E., Beiträge zur spektralanalytischen Methodik, „Z. angew. Mineral.", **1**, 167 (1938). Gatterer A., Junkes J., Die quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Europium in Samarium, „Spektrochem. Acta" (Berlin)' **1**, 31 (1939). Gatterer A., Frodl V., Spektrochemischer Nachweis und Bestimmung der Halogene und anderer Nicht-metalle durch Anregung mit Ultrakurzwellen, „Ric. spettroscop.", **1**, No. 7, Vatikan (1946).
19. Hartley W. N., Ramage H., The wide Dissemination of some of the Rarer Elements and the Mode of their Association in Common Ores and Minerals, „J. Chem. Soc." (London), **71**, 533 (1897).
20. Seifert H., Geochemische Tarnung in anomalen Mischkristallen, „Tschermaks Mineral. u. Petrogr. Mitt.", **45**, 191—208 (1934).
21. Noddack J., Über die Allgegenwart der chemischen Elemente, „Z. angew. Chem." **49**, 835 (1936).
22. Noddack I., Noddack W., Das Element Rhenium, Metallforschung, H. 15, Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, Berlin, 1930.
23. Traube J., Alchimistische und kolloidchemische Betrachtungen über das Gold „Köthener Chemiker-Ztg.", **52**, 3—4 (1928).
24. Haberlandt H., Lumineszenzanalyse und Lagerstättenforschung, „Z. prakt. Geol.", **8**, 99 (1942).
25. Haberlandt H., Karlik B., Przibram K., Zur Fluoreszenz des Fluorits, IV, „S.-B. Akad. Wiss. Wein", Abt. IIa, **144**, 135 (1935).

26. Wild G., Spektralanalytische Untersuchungen von Fluoriren. „S.-B. Akad. Wiss Wien", Abt. IIa, **146**, 479 (1937). См. также: S. Merkaader, *Quantitative Bestimmung* von Europium und Samarium in Fluoriten, „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **149**, 349 (1940).
27. Haberlandt H., Ueber den fluoreszenzanalytisch nachgewiesenen Gehalt an seltenem Erdmetallen und Uran in bestimmten Scheelitvorkommen, „Chem. d. Erde", **14**, 107 (1941).
28. Servigne M., Sur la recherche de l'oxyde d'ytterbium par luminescence, „C. R. hebd. Séances Acad. France", 212, 540 (1941). Servigne M., Sur la photoluminescence des scheelites, „C. R. hebd. Séances Acad. Sci.", **210**, 440 (1940).
29. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze, **IX**, Oslo, 1937.
30. Haberlandt H., Koehler A., Lumineszenzuntersuchungen an Feldspaten und anderen Mineralien mit seltenen Erden, „Chem. d. Erde", **13**, 363 (1940). Hoffmann J., Matschak G., Über europiumführende Mineralien in granitischen Gesteinen des westlichen Sudetengaues, „Zbl. Mineral., Geol., Paläont.", Abt. A, **78** (1940).
31. Carobbi G., Ricerce sui Minerali del Gruppo Apatite, Atti II, „Congr. naz. Chim. Palermo", 1156 (Rom) (1926). Carobbi G., Ricerce spettrografiche sulla crocoite di Tasmania e sulla wulfenite di Bleiberg, „Annal. Chim. appl." 18, Fasc. 11, 485 (1928).
32. Goldschmidt V. M., Spektralanalysens anvendelse i Mineralogi, Geokjemi og Metallurgi, „Tidsskr. Kjemi Bergves", 5, 6 (1939).
33. Marsh J. K., „Phil. Mag. J. Sci.", **7**, 1005 (1929). см. также: Meyer R. J., Seltene Erden, „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Syst.", No. 39 Berlin (1938).
34. Machatschki F., Hägele G., Der Britholith ist ein Cererden. Silikat-apatit, „Zbl. Mineral., Geol., Paläont.", Abt. A, 165 (1939).
35. Kind A., Der magmatische Apatit, „Chem. d. Erde", **12**, 50 (1939/40).
36. Bjoerlykke H., The mineral Paragenesis of the Granite Pegmatites of Iveland, Setesdal, „Southern Norway, Norsk. geol. Tidsskr.", **XIV**, 211 (1935).
37. Barth Th., Die Pegmatitgänge der kaledonischen Intrusivgesteine im Seilandgebiete „Vidensk. Akad. Oslo", Kl. I, **8**, 34 (1927).
38. Haberlandt H., Spektralanalytische Untersuchungen an Fluoriten und Apatiten. „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **147**, 137 (1938).
39. Schroeder F., Spektrographische Untersuchungen von Gesteinen und Mineralien des Katzenbuckels im Odenwald, „Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont.", Beil.— Bd. (Abh.) Abt. A, **63**, 215 (1932).
40. Sahama Th. G., On the Chemistry of the Mineral Titanite, „C. R. Soc. geol. de Finl.", **XIX**, 88 (1946).
41. Th. G. Sahama, The Rare Earth content of Wiikite, „C. R. Soc. geol. de Finl.", **XIII**, I (1939).
42. Sahama Th. G., Akzessorische Elemente in den Granuliten von Finnisch — Lappland „C. R. Soc. geol. de Finlande", **IX**, 267, (1936). Sahama Th. G., Rankama K., *Preliminary Notes on the Geochemical Properties of the Maarianvaara* Granite, там же, **XIII**, I (1938). Sahama Th. G., Veikko Vaehaetalo, X-Ray Spectrographic Study of the Rare-Earth in some Finnish Eruptive Rocks and Minerals, там же, **XIV**, 50 (1939).
43. Landergren St., En orienterande undersokning over elementfordelningen i nagra svenska *järmalmstyper*, „Jernkontorets Annaler", **711** (1936).
44. Wickmann Fr. E., Some Aspects of the Geochemistry, „Geol. Fören, Stockholm Förh.", **65**, 371 (1943). Tröger E., Der Gehalt an selteneren Elementen bei Eruptivgesteinen, „Chem. d. Erde", **9**, 286 (1935).
45. Strock L. W., Zur Geochemie des Lithiums, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", **15**, 171 (1936).
46. Noll W., Geochemie des Strontiums, „Chem. d. Erde" 8, 507 (1934). См. также Dworzak R., Kiscly E., Zur Bestimmung kleiner Mengen von Barium und *Strontium*, „Mikrochem.", **30**, 154 (1942).
47. Sahama Th. G., Spurenelemente der Gesteine im südlichen Lapland, „Bull. Commiss. geol. Finlande", **135**, Helsinki (1945).
48. Quenzel P., Beryllium*orthit*, „Ark. Kem., Mineral. K. Svensk. Vetensk.", ser. A, **18**, No. 22, I (1944).
49. Rodolico F., Pieruccini R., Il berillio nella differenziazione del magma selagitico, „Rend. della Soc. Mineralog. Italiana", N. I, 42 (1942).
50. Goldschmidt V. M., Bauer H., Witte H., Geochemie der Alkalimetalle, II, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", Math.-physik., Kl. N. F., **I**, 39 (1934).
51. Oftedal I., On the occurence of Tin in Norwegian Minerals, „Norsk. geol. Tidsskr.", **19**, 314 (1939).
52. Ottemann J., Untersuchungen zur Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes, „Z. angew. Mineral.", **3**, 142 (1941).

53. Bray J. M., Spectroscopic distribution of minor elements in igneous rocks from Jamestown, Colorado, „Geol. Soc. Am. Bull.", **53**, No. 5, 765—814 (1942). Bray J. M., Distribution of Minor Chemical Elements in Tertiäry Dike Rocks of the Front Range, Colorado, „Amer. Mineralogist", **27**, 425 (1942).
54. Freeman G. O., Spectrographic data concerning less common elements in rocks, „Amer. Mineralogist", **27**, 776 (1942).
55. Oftedal I., Scandium in Biotite as a Geologic Thermometer, „Norsk. geol. Tidsskr.", **23**, 202 (1943).
56. Rankama K., The Niobium and Tantalum content of three Finnish Archaen Granites, „C. R. Soc. geol. Finl.", **XV**, 34 (1941). Rankama K., On the Geochemistry of Tantalum, Dissertation, Helsinki, 1944.
57. Hevesy G., Hobby R., Über die Häufigkeit des Molybdäns und des Wolframs in Eruptivgesteinen, „Z. anorg. allg. Chem.", **212**, 134 (1933).
58. Sandell E. B., Abundance of Tungsten in Igneous Rocks, „Amer. J. Sci.", **244**, 9, 643 (1946).
59. Hirschi H., Radioaktivität der Intrusivgesteine des Aaremassiv „Schweiz. min. petr. Mitt., **7**, 98 (1927); **4**, 81 (1924); **5**, 173 (1925). Hirschi H., Radioaktivität der wichtigsten Granitmassen des Gotthardmassivs, там же, **8**, 318 (1928). Hirschi H., Radioaktivität einiger Schweizer Gesteine (2) „Ztschr. naturforsch. Ges." (Zürich), **LXV**, 545 (1920).
60. Joly J., Die Radioaktivität der Gesteine, „Philos. Mag. J. Sci." (6), **24**, 694 (1912); (5), **18**, 577 (1909).
61. Rankama K., On the Geochemical Differentiation in the Earth Crust, „Bull. Commiss. geol. Finlande", No. 137 (Helsinki) (1946).
62. Ippolito F., „Rend. R. Acc. Sc. Napoli", ser. 4, **XIII**, 45 (1942).
63. Stark M., Radioaktive Höfe, ihre Verbreitung in den Gesteinen und ihre Veränderlichkeit, „Chem. d. Erde", **10**, 566 (1936). Hirschi H., Radiohalos im Chlorit der Erzlagerstätte von Kaltenberg (Wallis), „Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.", **19** (1939); **18**, 12 (1938).
64. Hirschi H., Anregung zu absoluten Altersbestimmungen radioaktiver Gesteine der Schweiz, *Heim-Festschrift*, „*Naturforsch. Ges. Zürich*" **LXIV**, 65 (1919).
65. Hahn O., Geologische Altersbestimmungen nach der Strontiummethode, „Forsch. u. Fortschr.", **18**, 353 (1942). Hahn O., Strassmann F., Mattauch I., Ewald H., Hat in früheren Erdperioden ein radioaktive Cäsium existiert? „Naturwiss.", **36**, 541 (1942); „Z. Physik", **120**, 598 (1943).
66. Wahl W., *Die Bedeutung der Isotopenforschung für die Geologie*, „Geol. Rundschau", **32**, 550 (1941).
67. Piggot Ch. Sn., „Amer. J. Sci.", **25**, 229 (1933).
68. Joly J., The Radioaktivity of the Rocks of the Gotthard Tunnel, „Philos. Mag. J. Sci.", **XXIII**, 201 (1912).
69. Mache H., Bamberger M., Radioaktivität der Quellen des Tauerntunnels, „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **123**, 325 (1914).
70. Weber A., Der Radiumgehalt der Gesteine aus der Hochalm-Ankogel Gruppe, „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **145**, **163** (1936). Roessner H., Über den Radiumgehalt der Gesteine des Gleinalpenkerns, „Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.", **44**, 495 (1933).
71. Barth Tom. F. W., Radium and the Petrology of certain granites of Finland, „Amer. J. Sci." (5), A, **35**, 231 (1938).
72. Holmes A., Contributions to the Theory of Magmatic Cycles, „Geol. Mag.", **63**, 318 (1926).
73. Piggot Ch. Sn., Radium in Rocks, „Amer. J. Sci.", **35**, A, 227 (1938).
74. Poole J. H. L., Joly J., *The Radioaktivity of Basalts and other Rocks*, „Philos. Mag. J. Sci.", **XLVIII**, 819 (1924). Graeven H., Kirsch, Über die Radioaktivität der Granite Südfinnlands. „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **141**, 521 (1932).
75. Wahl W., Altersvergleich der Orogenesen, „Geol. Rdsch.", **34**, 209 (1943).
76. Cornelius H. P., Über Auftreten und Mineralführung der Pegmatite im Veltlin und seinen Nachbartälern, „Zbl. Mineral., Geol., Paläont.", Abt. A, **1928**, 281.
77. Hoffmann J., Uran in Gesteinen des Erzgebirgsbruches. „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **148**, 189 (1939).
78. Weigel O., *Zirkone von Ceylon*, Leipzig, R. Noske, 1938.
79. Haberlandt H., Karlik B., Przibram K., Zur Fluoreszenz des Fluorits **IV**, „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **144**, 135 (1935).
80. Haberlandt H., Über die sogenannten Radiobaryte von Teplitz und Karlsbad, „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **47**, 415 (1938). Hoffmann J., Uran im nördlichen Teil des Erzgebirgsbruches. „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIb, **150**, 16 (1941).
81. Haberlandt H., Lumineszenzanalyse und Lagerstättenforschung, „Z. prakt. Geol.", **101** (1942).

82. Haberlandt H., Hernegger Fr., Uranbestimmungen bei Glasopalen, „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa (1947).
83. Kemeny E., Uran und Radiumgehalt von Steinsalz und Sylvin, „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **150**, 193 (1941).
84. Joly J., *On the Distribution of Thorium in the Earths Surface Materials*, „Philos. Mag. J. Sci." (6), 18 (1909). Joly J., The Amount of Thorium in Sedimentary Rocks, II, „Philos. Mag. J. Sci." (6), **20**, 353 (1910).
85. Hevesy G., Chemical Analysis by X-Rays and its Applications, 1932.
86. Born H. J., Geochemische Zusammenhänge zwischen Helium-, Blei- und Radiumvorkommen in deutschen Salzlagerstätten, „Kali", **30**, 41 (1936).
87. Koczi Fr., Heliumbestimmengen an Steinsalz und Sylvin, „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **148**, 89 (1939). Paneth, Mitarbeiter, „Z. physik. Chem.", Abt. A. I. **188** (1928). Strutt R. J., „Proc. Roy. Soc." (London), **81**, 278 (1908).
88. Rayleigh, Beryllium and Helium, I, The Helium contained in Beryls of varied Geological Age, „Proc. roy. soc." (London), ser. A142, 370 (1933).
89. Born H. J., Der Heliumgehalt nicht alpha-strahlender Mineralien und seine Deutung, „Naturwiss.", **24**, 73 (1935). Walke H. J., The helium content of beryls, „Physiologic. Rev.", **47**, 969 (1935).
90. Goldschmidt V. M., Problems und Methoden der Geochemie, „Gerlands Beiträge zur Geophysik", **15**, 38, 44 (1926).
91. Stock A., Cucuel F., Die Verbreitung des Quecksilbers, „Naturwiss.", 22, 390 (1934).
92. Auger P. E., Zoning an district variations of the minor elements in pyrite of Canadian Gold Deposits, „Econ. Geol.", **35**, 401 (1941).
93. Carstens C. W., *Ein neuer Beitrag zur geochemischen Charakteristik norwegischer* Schwefelkiese, „Kong. norske Vidensk. Selsk. Forth.", **15**, I (1941).
94. Hegemann Fr., Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrit, „Z. angew. Mineral.", **4**, 121 (1943).
95. Graton L. C., Harcourt G. A., Spectroscopie evidence on origin of ores of *Mississippi Valley type*, „*Econ. Geol.*", **30**, *800 (1935)*. Stoiber R. E., *Minor* elements in sphalerite, „Econ. Geol.", **35**, 501 (1940).
96. Tornquist A., Der Arsengehalt in ostalpinen apomagmatischen Blenden und Bleiglanzen, „Verh. geol. Bundesants", No. 9, 197 (1930).
97. Oftedal I., Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer *Zinkblende* führender Vorkommen, „Skrift. Norske Vidensk. Akad. Oslo". I. Math.-naturw., Kl. No. 8, 103 (1940).
98. Kalle K., Der Stoffhaushalt des Meeres, Leipzig, 1943.
99. Вернадский В. И., Очерки геохимии, 1934.
100. Hernegger F., Karlik B., Die quantitative Bestimmung sehr kleiner Uranmengen und der *Urangehalt des Meerwassers*. „S.-B. Akad. Wiss. Wien", Abt. IIa, **144**, 217 (1934).
101. Foeyn E., Karlik B., Pettersson H., Rona E., The Radioactivity of Seawater, „Göteborgs Vetensk. Handl.", **6**, No. 12, I (1939).
102. Pettersson H., Manganese nodules and the chronology of the ocean floor, „Göteborgs *Vetensk. Handl.*", **6**, No. 8, 43 (1943).
103. Piggot C. S., Radium content of ocean bottom sediments, „Amer. J. Sci.", **225**, 229 (1933).
104. Evans R. D., Kip A. F., Mobery E. G., The Radium and Radon content of Pacific water, life and sediments, „Amer. J. Sci.", **36**, 192 (1938).
105. Pieruccini R., Determinazione spettrografica del berillio in alcune rocce sedimentarie dell'appennino tosco-emiliano, „Spectrochim. Acta" (Berlin), **2**, 269 (1943).
106. Carobbi G., Pieruccini R., Dosatura spettrografica del rame in alcune rocce sedimentarie dell'Appennino toscano ed emiliano, „Atti R. Accad. d'Italia, Cl. Fis. Mat.", **14**, 161 (1943).
107. *Minguzzi C., Geochimica applicata, sopra i costituenti minori dei „fanghi rossi"* provenienti dalla lavorazione delle bauxiti istriane, „La Chimica", 19 (1943); **21**, No. 2, 1.
108. Cartledge G. H., The Jonic Potential and related Properties, „J. Amer. Chem. Soc.", **50**, 176 (1928).
109. Jost K., *Über den Vanadiumgehalt der Sedimentgesteine und sedimentären* Lagerstätten, „Chem. d. Erde", **7**, 177 (1932).
110. Архангельский А. Д., Копченова Е. В., Заметки об органическом веществе, фосфате и ванадии в отложениях Черного моря, „Изв. АН СССР", 205—215 (1930).
110a. Daubree A., Les eaux *souterraines* à l'époque actuelle, Paris, 1887.
111. De Launay L., Traité de gîtes minéraux métallifères, Paris, 1913.
112. Posepny F., Über die Genesis der Erzlagerstätten, Berg.-u. hüttenmänn, „Jb. Montan. Hochschule Leoben", **43**, I (1895).

113. Tornquist A., Mineralquellen und Minerallagerstätten in den Ostalpen, „Mitt. Geolog. Ges.", Wien, **21**, I (1928).
114. Gensen C., Radioaktive Heilquellen in Deutschland, „Z. dtsch. geol. Ges.", 482 (1933). Genser C., Über die Entstehung und die Natur radioaktiver Quellen, „Geol. Rdsch.", **23**, 188 (1932).
115. Born J. H., Das Vorkommen von Radium in nord- und mitteldeutschen Tiefenwässern, „Naturwiss.", **43**, 739 (1935).
116. Kessler P., Die Beziehungen von Erzgängen, Tektonik und Vulkanismus zu den bekannten Heilbädern in Süddeutschland, „Z. prakt. Geol.", **35**, **33**, **55** (1927). Delkeskamp R., Fortschritte auf dem Gebiete der Erforschung von Mineralquellen, „Z. prakt. Geol.", **16**, 401 (1908).
117. Strock L. W., Geochemical Data on Saratoga Mineral Waters-Applied in deducing a new Theory of their Origin, „Saratoga Spa", No. 14 (1944). Strock L. W., Drexler S., Geochemical study of Saratoga mineral water, „J. opt. Soc. America", **31**, 167 (1941).
118. Knett J., Die strontiumreichste Heilquelle der Welt? Bad Einöd in Steiermark, Osterreiche Kurorte und Heilquellen, 1923, H. 12, I. Fresenius L., Fresenius R., Untersuchungen einiger Wiesbadener Quellen, „Jb. Nass. Ver. Naturk.", **83**, 27 (1936).
119. Rezek A., Tomic K., Beryllium im Sediment des Mineralwassers der Tempel-Quelle in Rohitsch-Sauerbrunn, „Der Balneologe", **9**, 9 (1942).
120. Bardet J., „C. R. hebd. Seances Acad. Sci.", **157**, 224 (1913). Kuroda K., Das Vorkommen von Gallium in den Mineralquellen von Japan, 15, **234** (1940).
121. Abrahamczik E., Zur Bestimmung geringer Mengen von Schwermetallen in Wässern, „Mikrochem.", **25**, 228 (1938).
122. Вернадский В. И., Очерки геохимии, 1934. Berg G., Das Leben im Stoffhaushalt der Erde, Leipzig, 1936. Backlund H. G., Zum Werdegang der Erze, „Geol. Rdsch.", **32**, 60 (1941).
123. Heide F., „Naturwiss.", **26**, 693 (1938). Treibs A., Chlorophyll und Häminderivate in organischen Mineralstoffen, „Z. angew. Chem.", **49**, 682 (1936).
124. Salomon-Calvi W., Radiumreiche Erdölsohlen. „S.-B. Heidelberger Akad. Wiss.", math.-naturwiss. Kl. (1931). Bell K. G., Goodman C., Whitehead W. L., Radioactivity sedimentary rocks and associated petroleum, „Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists", **24**, 1529 (1940).
125. Assarsson G., Vanadiumgehalt der schwedischen Olschiefer und das Auftreten des Vanadiums, „Geol. Fören. Stockholm Förh.", **63**, 182 (1941).
126. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", math.-naturwiss. Kl. **3**, 371 (1933). Goldschmidt V. M., Über das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlenprodukten, тем же, „Fachgr.", IV, I, 398 (1930). Goldschmidt V. M., Rare Elements in Coal Ashes, „Ind. Eng. Chem., analyt. Edit.", **27**, 1000 (1935).
127. Roeber J., Der Jodgehalt der deutschen Salzlagerstätten, „Jb. Halleschen Verbandes f. d. Erforsch. d. mitteldtsch. Bodenschätze", **16**, 129, N. F. (1938).
128. Fellenberg Th., Lunde G., Contribution a la géochimie de l'iode, „Norsk. geol. Tidsskr.", 9, 48 (1926). Krejci-Graf K., Forschritte der Ölgeologie, „Geol, Rdsch.", 26, I (1935).
129. Seifert H., Geochemische Tarnung in anomalen Mischkristallen, „Z. Krist., Min. Petr.", Abt. B, 45, 191 (1934).
130. Ellsworth H. V., Titano-thucholite, a remarkable primary carbon mineral from. the vicinity of Parry Sound. Ontario, „Amer. Mineralogist", **13**, 419 (1928).
131. Aminoff G., A Titano-Thucholite from the Boliden mine, „Geol. Fören, Stockholm, Förh.", **65**, 31 (1943).
132. Spence H. S., Remarkable occurence of Thucholite and Oil in a pegmatite dyke, Parry Sound district, Ontario, „Amer. Mineralogist", **15**, 499 (1930).
133. Успенский В. А., Горская А. И., К вопросу о присутствии порфиринов в битумах, „Природа", № 7—8 (1938).
134. Bader E., Vanadian in organogenen Sedimenten, „Zb. Mineral. Geol., Paläont.", Abt. A, 1937, 164.
135. Haberlandt H., Porphyrinkomplexverbindungen als färbende Einlagerungen in hydrothermalen Kalkspatkristallbildungen, „Wiener Chemiker, Ztg.", **47**, 80 (1944).
135a. Dittler E., Abrahamczik E., Über die mineralischen Absätze der Gasteiner Thermen, „Zbl. Min. Geol., Paläont.", Abt. A, 201, 1938. Haberlandt H., Über die Anreicherung seltener Elemente in mineralchemischen Bildungen durch Beimengungen organischer Herkunft, „Forsch. u. Fortschr.", **20**, 154 (1944).
136. Schneiderhoehn H., Erzführung und Gefüge des Mansfelder Kupferschiefers, „Metall u. Erz", **23**, 143 (1926).
137. Linstow O., Bodenanzeigende Pflanzen, „Abh. preutz. Geol. Land.-Anst. N.F.H.", **114**, 1—246 (1929). Thyssen St., v., Geochemische und pflanzenphysiologische Zusammenhänge im Lichte der angewandten Geophysik, „Beitr. angew. Geophysik„

10, 35 (1942). Freise Fr. W., Pflanzen als Anzeichen für Erzlagerstätten, „Z. prakt. Geol.“, **43**, 109 (1935).

138. Landergren St., Om spektralanalytika metoder och deras användning vid malmundersökningar och malmprospektering, „Tekn. Tidsskr. Bergvetenskap“, 65 (1939). Lundberg H., New Techniques in Geoexploration, „Mining and Metallurgy“, **22**, 257 (1941). Vogt Th., Verschiedene Arbeiten, „Kong. norske Vidensk. Selsk., Forh.“, **16** (1943). St. v. Thyssen, Geochemische und pflanzenphysiologische Zusammenhänge im Lichte der angewandten Geophysik, „Beitr. angew. Geophysik“, **10**, 35 (1942).
139. Rankama K., On the Use of trace Elements in some Problems of practical Geology, „C. R. Soc. geol. de Finlande“, **14**, 90 (1940). Rankama K., Über eine neue Prospektionsmethode, „Geol. Rdsch.“, **32**, 575 (1942).
140. Babička J., Gold in Lebewessen, „Mikrochem.“, **31**, 201 (1943).

ДОПОЛНЕНИЯ К СПИСКУ ЛИТЕРАТУРЫ

Автор считает необходимым указать ряд позднее поступивших работ иностранных исследователей, на которые не было сделано ссылок в тексте.

Kvalheim Asl., Strock L. W., Spectrochemical Determination of Scandium in Silicate Rocks, „Spectrochim. Acta“, **1**, 221 (1939).

Strock L. W., Quantitative spectrographic Determination of minor Elements in Zinc Sulphide Ores, „Am. Inst. Min. Metallurg., Eng. Techn. Publ.“, No. 1866, N. Y. (April 1945).

Larsen E. S., Keevil N. B., The Distribution of Helium and Radioactivity in Rocks III, „Am. J. Sc.“, **240** (1942).

Keevil N. B., Keevil A. R., Ingham N. W., Crombie G. P., Causes of Variations in Radioactivity Data, „Am. J. Sc.“, **241**, 345 (1943).

Osborne Hutton C., The nuclei of pleochroic Haloes, „Am. J. Sc.“, **245**, 154 (1947).

Hess V. Fr., Über die von den Gammastrahlen des Quincy-Granites hervorgerufene Ionisation, „Act. Phys. Austr.“, **1**, 7 (1947).

Ahrens L. H., Quantitative spectrochemical Examination of the minor Constituents *in Pollucite*, „Am. *Min.*“, **30**, 616 (1945).

Ahrens L. H. Geochemical Studies on the Rarer Elements (Lithium, Thallium, Rubidium) in South African Minerals and Rocks, „Trans. Geol. Soc., S. Africa“, **XLVIII**, 75, 207 (1945).

II

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МИНЕРАЛАХ

Л. Х. АРЕНС и У. Р. ЛИБЕНБЕРГ

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ЮЖНОАФРИКАНСКИХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД

ЛИТИЙ В СЛЮДАХ И ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ[1]

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание исследователей в значительной степени сконцентрировалось на изучении геохимии редких элементов, что явилось результатом внедрения таких чувствительных физических методов анализа, как рентгенохимический и спектрохимический.

Южная Африка почти незатронута такими исследованиями; между тем эта страна весьма интересна в минералогическом и петрографическом отношении и дает обширный материал для геохимических исследований.

С помощью спектрографического метода было проанализировано 57 образцов полевых шпатов и 55 образцов слюд.

Ряд качественных спектроскопических анализов различных образцов слюд и полевых шпатов показал, что постоянное присутствие лития в слюде, часто в значительных количествах, резко противоположно малому количеству этого элемента в полевых шпатах, большинство анализов которых на литий вообще дает отрицательные результаты.

Это и вызвало необходимость систематического количественного исследования содержания лития в ряде образцов слюд и полевых шпатов; результаты такого исследования приводятся и рассматриваются в настоящей статье.

Среди изученных слюд преобладает мусковит. Кроме мусковитов, для анализов было отобрано несколько образцов флогопита и один образец парагонита. Биотит пришлось исключить, так как сравнительно большое количество содержащегося в нем железа мешало анализу, малые же количества железа, постоянно присутствующие в мусковите, не затрудняли определений. Было проанализировано также большое количество образцов калиевых полевых шпатов и несколько образцов кислых плагиоклазов. Среди первых было также несколько зеленых микроклинов (амазонитов).

Анализы проводились спектрохимически с применением микрофотометра для оценки интенсивности линий. Все анализы были произведены в двух параллельных пробах.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ

Результаты анализов приведены в табл. 1 и 2. Ввиду того что чувствительность данного метода лежит примерно в пределах 0,0005—0,001% Li_2O, знак (—) означает еще меньшие содержания Li_2O или его отсутствие.

---

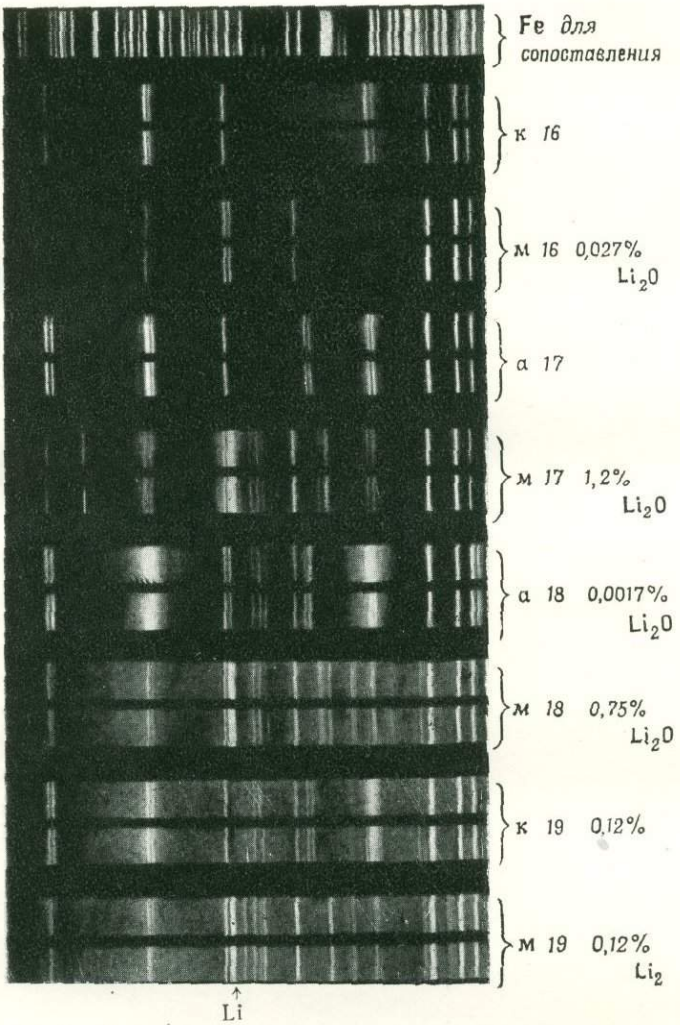
[1] L. H. Ahrens, W. R. Liebenberg, Geochemical studies on some of the rarer elements in South African minerals and rocks, Lithium in Mica and Feldspar „Trans. of the Geol. Soc. of South Africa", XLVIII, 75—82 (1946).

Таблица 1

СЛЮДЫ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ПОЛЕВЫЕ ШПАТЫ

Местонахождение	Слюды			Полевые шпаты		
	минерал	№ образца	Li_2O, %	минерал	№ образца	Li_2O, %
Майка Сайдинг, восточный Трансвааль	м	1	0,007	к	1	—
То же	м	2	0,011	к	2	—
» »	м	3	0,010	а	3	—
Район реки Селати	м	4	0,015	а	4	—
Южная Родезия	м	5	0,003	а	5	—
Кенхардт, Южно-Африканский Союз	м	6	0,004	а	6	—
Джордж, Капская провинция	м	7	0,012	а	7	—
Гордония, Южно-Африканский Союз	м	8	0,030[1])	к	8	—
Си Пойнт, Капская провинция	м	9	0,12	а	9	—
Сэлисбэри, Южная Родезия	м	10	0,42	а	10	—
Штайнкопф, Намаквaленд	м	11	0,12	к	11	0,002
Эронго, Юго-западная Африка	м	12	0,04	к	12	0,006
Район реки Иллово, Натал	м	13	0,03	к	13	0,0016
Бухта Бэнтри, Капская провинция	м	14	0,002	к	14	0,001
Район реки Урэнуп, Намаквaленд	м	15	0,015	к	15	—
То же	м	16	0,027	к	16	—
» »	м	17	1,2	а	17	—
» »	м	18	0,75	а	18	0,0017
» »	м	19	0,12	к	19	—
» »	м	20	1,0	а	20	—
» »	м	21	1,2	а	21	—
» »	м	22	0,03	к	22	—
» »	м	23	0,042	к	23	—
» »	м	24	0,012	к	24	—
» »	м	25	0,058	к	25	—
» »	м	26	0,071	а	26	—
Палабора, восточный Трансвааль	ф	27	—	к	27	—
То же	ф	28	0,0024	к	28	—
» »	ф	29	—	к	29	—
» »	ф	30	—	к	30	—
» »	в	31	—	к	31	—
» »	в	32	—			
» »	в	33	—			
» »	в	34	—			

[1]) Этот результат слегка завышен, так как образец представляет собой темную слюду и линии железа перекрывали линии лития.



Фиг. 1. Сдвоенные спектры некоторых образцов слюд и *ассоциированных с ними полевых шпатов из различных пегматитов* района реки Урэнуп, Намаквaленд.

Обогащение литием слюд по сравнению с полевыми шпатами видно в каждой паре минералов, например м18 и а18 и т. д.

В табл. 1 приведены анализы тех образцов, в которых слюды и полевые шпаты встречаются одновременно, а в табл. 2 — анализы произвольно отобранных образцов этих минералов.

В этих таблицах применяются следующие сокращения:

м — мусковит,
ф — флогопит,
п — парагонит,
в — вермикулит (связанный с флогопитами Палабора, Трансвааль),
к — калиевые полевые шпаты (микроклин и ортоклаз),
а — кислые плагиоклазы (обычно альбит),
ам — зеленый микроклин (амазонит)

Все проанализированные образцы слюд содержали литий, за исключением нескольких образцов флогопита и вермикулита (образцы *ф* 27 и 29 и *в* 30, 31, 32, 33 и 34), имеющих метаморфическое происхождение (см. работу Стивенса и Шэллера [5], в которой также приводятся анализы слюд на литий). В полевых же шпатах содержание лития лишь в исключительных случаях превышает 0,005—0,001%. В тех случаях, когда слюда и полевой шпат ассоциируют, первая всегда оказывается более богатой литием.

Фиг. 1 показывает типичные спектры слюд и связанных с ними полевых шпатов из различных пегматитов. В каждом случае бросается в глаза более высокое содержание лития в слюдах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Факторы, обусловливающие вхождение иона лития в решетку слюды

Рассмотрение химических свойств лития определенно указывает на то, что он должен легко входить в состав силикатов. Литиевые силикаты, такие, как сподумен, лепидолит и петалит, довольно распространены и часто встречаются в поздних пегматитовых фазах. Однако во время процессов дифференциации в магме может быть недостаточно лития для образования отдельных литиевых минералов; в таком случае мы должны найти подходящие минералы, к которым могут присоединиться ионы лития. Этот процесс ни в коем случае не является случайным; он обусловливается размером иона лития (0,78 Å), который может войти только в минералы, имеющие решетку, способную принять в себя ион таких размеров. Различные кристаллические решетки ведут себя по отношению к ионам редких элементов во время кристаллизационной дифференциации, по Гольдшмидту, как своего рода сита.

Геохимические исследования Штрока [7] показали, что литий обычно присутствует в железо-магнезиальных минералах, в которых Li^+ замещает Mg^{++} (0,78 Å) и Fe^{++} (0,83 Å). Штрок проанализировал также ряд образцов слюд и полевых шпатов, но, к сожалению, автору настоящей работы не удалось познакомиться с его статьей.

Сравнение кристаллических структур полевых шпатов и слюд показывает ряд различий. Для рассматриваемого вопроса наибольшее значение имеют следующие особенности: в то время как решетка полевых шпатов содержит места для маленьких ионов в четверной координации и для более крупных катионов, таких, как Na^+, K^+ и т. д., решетка слюд предоставляет, кроме того, места для катионов в шестерной координации,

Таблица 2

ПРОИЗВОЛЬНО ОТОБРАННЫЕ ОБРАЗЦЫ СЛЮД И ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Слюды				Полевые шпаты			
местонахождение	минерал	№ образца	Li_2O	местонахождение	минерал	№ образца	Li_2O
Букко, Кения	м	35	0,0025	Хенкрис, Намаквaланд	к	32	—
Местность близ Джонбурга, Трансвааль	м	36	0,0021	Порт Шепстон, Натал	к	33	—
Узакос, Юго-западная Африка	м	37	0,10	Район реки Умжени, Натал	к	34	—
То же	м	38	0,11	Аус, Юго-западная Африка	к	35	—
Северная Каролина, США	м	39	0,011	Муту Файдс, Трансвааль	к	36	—
Пенсильвания, США	м	40	0,032	Бандолир Коп, Трансвааль	а	37	—
Штайнкопф	м	41	0,40	Иоганнесбург, Трансвааль	к	38	—
Миами, Южная Родезия	м	42	0,009	То же	к	39	—
Узакос, Юго-западная Африка	м	43	0,072	„ „	к	40	—
Лейдсдорп, западный Трансвааль	м	44	0,009	„ „	к	41	—
Порт Иелланд, Зулуленд	м	45	0,0032	Мессина, Трансвааль	к	42	—
Район реки Олифант, Трансвааль	м	46	0,002	Мулдерс Дрифт, Трансвааль	к	43	—
Силезия	м	47	0,0028	Швеция	к	44	—
Скуттеруд, Норвегия	м	48	0,0048	Нью-Джерси, США	к	45	—
Тироль	м	49	0,009	Заутпансберг, Трансильвания	ам	46	—
Мэн, США	м	50	0,058	Шпитцкоп, Юго-западная Африка	ам	47	—
Антверп, штат Нью-Йорк	ф	51	0,0016	Мальтахехе, Юго-западная Африка	ам	48	—
Онтарио, Канада	ф	52	0,011	Гордония, Южно-Африканский Союз	ам	49	—
Флакфонтейн, Трансвааль	ф	53	0,003	Мадагаскар	ам	50	0,02
Муихоэк, Трансвааль	ф	54	0,08	Отживаронго, Юго-западная Африка	ам	51	0,004
Каринтия	п	55	0,0015	Колорадо, США	ам	52	0,001
				Лабрадор	ам	53	—
				Эль Пассо, Колорадо, США	ам	54	—
				Лилль Хоссид, Норвегия	ам	55	—
				Онтарио, Канада	ам	56	—
				Ксамчаб, река Оранжевая	ам	57	

то есть для ионов средних размеров, таких, как Mg^{++}, Al^{+++}, Li^{+} (*как в лепидолите*), Fe^{++} *и т. д. Следовательно, вхождение ионов лития* в решетку растущего кристалла слюды в шестерной координации весьма вероятно, в то время как растущий кристалл полевого шпата будет стремиться отбросить ионы «чуждых» размеров.

Поэтому решетка слюды является удобным вместителем для ионов лития.

Обогащение литием поздних кристаллов слюды

По Штроку [7], литий предпочтительно стремится войти в более поздние железо-магнезиальные кристаллы, так как электростатически его поле притяжения слабее, чем поле конкурирующих катионов близких размеров, но более высокой валентности. Таким же образом, в течение кристаллизации слюд конкурирующие ионы алюминия, железа, магния и др. войдут в шестерной координации в решетку более ранних кристаллов слюд предпочтительно перед литием, так как электростатическое притяжение первых ионов значительно больше, чем ионов Li. Поэтому кристаллы слюды последних фаз кристаллизации должны быть обогащены литием, и это должно решать вопрос о том, образовались ли слюды непосредственно в результате процесса комплексного замещения, обычного для пегматитов (Геверс и др. [2]), или же в результате фракционной кристаллизации. В поле замещение подтверждалось многими наблюдателями. Например, Геверс [3] указывал, что в древних гранитах Намаквaленда переходы между мусковитом и лепидолитом довольно часты, причем более поздние лепидолиты стремятся включить и заместить мусковит.

В подтверждение обогащения литием поздних кристаллов слюды могут быть приведены следующие соображения.

Таблица 3

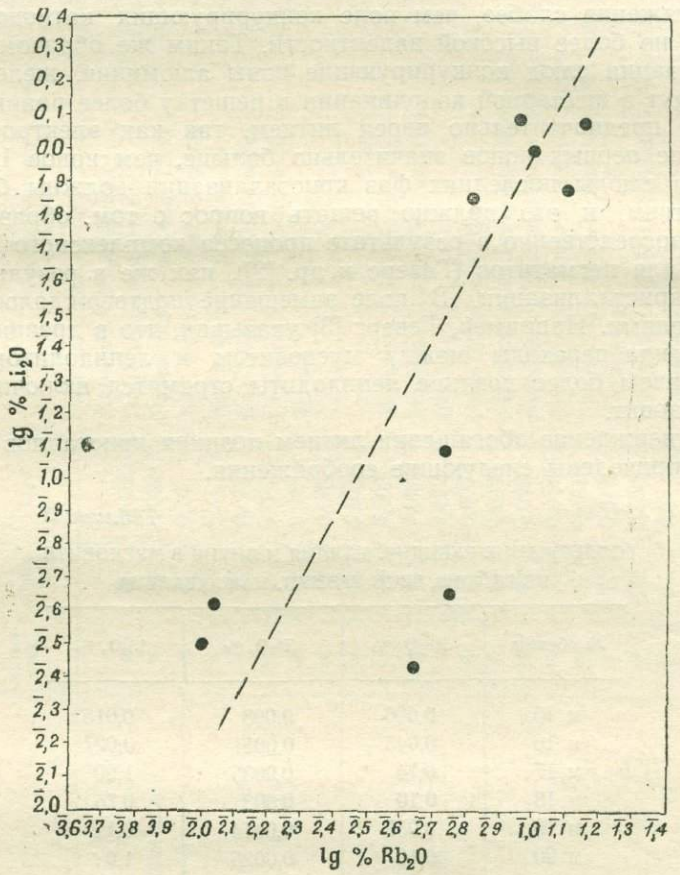
СОДЕРЖАНИЕ РУБИДИЯ, ТАЛЛИЯ И ЛИТИЯ В МУСКОВИТЕ ИЗ РАЙОНА РЕКИ УРЭНУП, НАМАКВАЛЕНД

№ образца	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Li_2O, %
м 15	0,096	0,003	0,015
м 16	0,045	0,0011	0,027
м 17	0,14	0,0035	1,20
м 18	0,10	0,003	0,75
м 19	0,053	0,0014	0,12
м 20	0,10	0,0025	1,0
м 21	0,087	0,0023	1,2
м 22	0,010	0,00021	0,03
м 23	0,011	0,00031	0,042
м 24	0,063	0,0017	0,012
м 25	0,045	0,0011	0,058
м 26	0,066	0,002	0,71

Известно, что литиевые слюды (лепидолит и циннвальдит) богаты таллием и рубидием. Это указывает на связь между литием, рубидием и таллием. Радиусы ионов последних двух элементов равны 1,49 Å и, следовательно, эти ионы крупнее, чем ион калия (1,33 Å), который они

замещают в силикатах, причем их электростатическое притяжение слабее, чем у K^+, и они в большей мере, чем калий, стремятся концентрироваться в остаточных расплавах. В настоящее время получено достаточно данных для подтверждения этого явления обогащения. Поэтому в приведенной парагенетической последовательности слюды более поздней кристаллизации должны были бы обогатиться рубидием и таллием, а если в остаточном расплаве концентрируется литий, то богатые рубидием и таллием слюды — продукты поздней кристаллизации — должны быть также богаты и литием (см. Стивенс и Шэллер [6]).

12 анализов мусковита (от *м* 15 до *м* 26) из разных пегматитов района реки Урэнупа в Намаквaленде, которые были проанализированы



Фиг. 2. Изменения соотношений Li_2O и Rb_2O в 10 образцах мусковита из района реки Урэнуп, Намаквaленд.

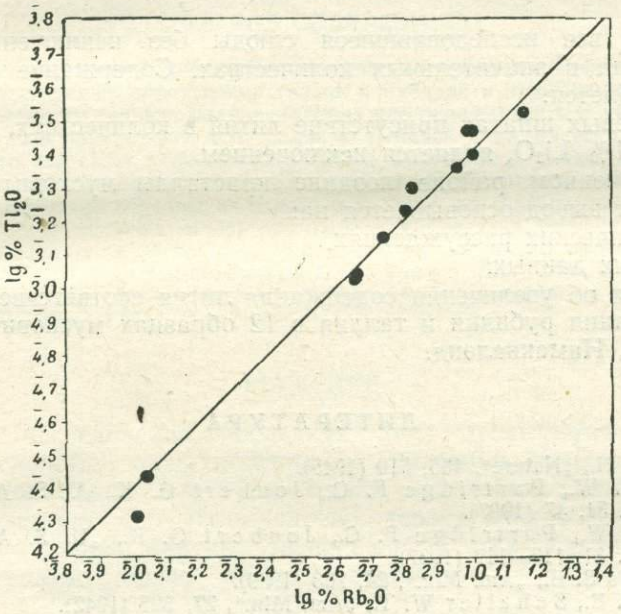
на рубидий и таллий, содержали очень изменчивые количества этих двух элементов, что указывает на несколько стадий кристаллизации слюды. Эти результаты приведены в табл. 3, а чтобы облегчить сравнение, в нее включены также содержания Li_2O.

За исключением образцов 15 и 24, изменения содержания Rb_2O и Tl_2O в общем соответствуют изменениям содержания Li_2O. Это показано графически на фиг. 2, где точками нанесены и lg% Rb_2O и lg% Li_2O. Образцы 15 и 24 исключены. Ввиду того что рубидий и таллий ведут

себя одинаково (фиг. 3), графическое изображение соотношения содержания таллия с содержанием лития излишне. Несмотря на то, что расположение точек на фиг. 2 указывает на довольно незакономерные соотношения между рубидием и литием, все-таки в общем изменения в их содержании единообразны.

Более тесную связь между этими двумя элементами вряд ли и можно ожидать, так как с кристаллографической точки зрения поведение лития резко отличается от поведения рубидия, ибо ионы последнего занимают другие места в решетке, чем ионы лития.

В противоположность случайной связи между рубидием и литием, рубидий исключительно тесно связан с таллием. Это видно по графику



Фиг. 3. Изменения соотношений Rb_2O и Tl_2O в 12 образцах мусковита из района реки Урэнуп, Намаквеленд.

(см. фиг. 3), на котором нанесены точки lg% Rb_2O и lg% Tl_2O для 12 слюд, на которые мы ссылались выше.

То обстоятельство, что кривая имеет постоянный наклон вследствие одинакового роста содержания рубидия и таллия, говорит о том, что Rb^+ и Tl^+ с совершенно одинаковой легкостью входят в решетки минералов. Такое поведение «сиамских близнецов» замечательно, особенно если принять во внимание сложность химических процессов, громадное количество материала, принимающего в них участие, и незначительность содержания таллия и рубидия.

Для дальнейшего знакомства с этим вопросом читателю рекомендуется статья одного из авторов (Аренс [1]).

Смесимость молекул мусковита и литиевой слюды

Присутствие сравнительно больших количеств лития (до 1—2%) указывает на возможность образования смешанных кристаллов между мусковитом и лепидолитом. В чистом мусковите все места шестерной координации в решетке заняты трехвалентным катионом Al^{+++}. Когда

Al^{+++} замещен Li^{+}, электростатический баланс должен восстановиться совокупным замещением в другом месте решетки. Последние работы в области полиморфизма слюд указывают на то, что небольшие количества лития могут входить в структуру мусковита, вследствие чего образуется литиевый мусковит (Хендрикс [4]).

Но эти литиевые мусковиты не являются членами лепидолитовой системы, с которой они не образуют изоморфных смесей. Ввиду этого образцы, богатые литием, возможно, являются литиевыми мусковитами, а не изоморфными смесями мусковита и членов лепидолитовой системы.

ВЫВОДЫ

1. Почти все исследовавшиеся слюды без исключения содержат литий, иногда в значительных количествах. Содержание лития значительно колеблется.

2. В полевых шпатах присутствие лития в количествах, больших чем 0,0005—0,001% Li_2O, является исключением.

3. В изученном районе поздние кристаллы мусковита обогащены литием. Этот вывод основывается на:

а) теоретических рассуждениях,

б) полевых данных,

в) данных об увеличении содержания лития соответственно увеличению содержания рубидия и таллия в 12 образцах мусковита из района реки Урэнуп, Намаквaленд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ahrens L. H., „Nature", **155**, 610 (1945).
2. Gevers T. W., Partridge F. C., Joubert G. K., „U. S. Afr. Geol. Surv. Memoir", No. 31, 47 (1937).
3. Gevers T. W., Partridge F. C., Joubert G. K., „U. S. Afr. Geol. Surv. Memoir", No. 31, 116—117 (1937).
4. Hendricks S. B., „Am. Min.", **24**, 763 (1939).
5. Stevens R. E., Schaller W. T., „Am. Min.", **27**, 525 (1942).
6. Stevens R. E., Schaller W. T., „Am. Min.", **27**, 537 (1942).
7. Strock L. W., „Nachr. d. Ges. d. Wiss. Cöttingen Math.-phys. Kl.", I, No. 15, 171 (1936).

Л. Х. АРЕНС

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ЮЖНОАФРИКАНСКИХ МИНЕРАЛОВ И ПОРОД

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ ТАЛЛИЕМ И РУБИДИЕМ В МИНЕРАЛАХ МАГМАТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ[1]

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Применяя спектрохимический метод, описание которого приводится ниже, автор выполнил количественные определения таллия и рубидия в многочисленных образцах минералов гипогенного происхождения (преимущественно богатых калием). Результаты этих анализов показывают, что таллий и рубидий геохимически тесно связаны и, возможно, что эта связь теснее, чем в любой другой паре элементов. Отношение Rb_2O/Tl_2O (по весу) меняется в пределах от 30 до 650 (в среднем равно 110).

Если анализируются образцы из одного источника или района, значение отношения Rb_2O/Tl_2O остается почти точно постоянным в пределах точности определений; постоянство отношения почти такое же, как в случае отношения изотопов.

Таллий и рубидий в основном приурочены к минералам, богатым калием, причем наибольшее количество обоих элементов обнаружено в лепидолитах (средние значения: Tl_2O 0,015%, Rb_2O 1,5%).

ВВЕДЕНИЕ

Широкие исследования последних двух десятилетий совершенно изменили основные представления о геохимии редких элементов. Вместо предположения, что очень малые количества редких элементов рассеяны в земной коре беспорядочно, теперь можно нарисовать более или менее точную картину распределения этих элементов, которые оказались гораздо более распространенными, чем предполагалось ранее.

Геохимия этих элементов обусловлена определенными факторами, среди которых автор выделяет и рассматривает следующие:

1. Основные химические свойства элементов.

2. Размеры ионов и изоморфизм. Размер радиуса иона влияет не только на особенности химизма кристаллов, но также и на общие свойства химического элемента. Автор ограничивается рассмотрением вопроса «в механическом аспекте», то есть вопроса о размерах ионов и их влиянии на изоморфные замещения.

3. Радиоактивность. Этот фактор также следует принимать во внимание, поскольку некоторые виды атомов образовались в результате процесса атомного распада. Например, свинец в урановых и ториевых минералах обычно имеет радиогенное происхождение, то же можно сказать о стронции в лепидолитах, причем в последнем случае прародителем является изотоп рубидия с массовым числом 87.

С точки зрения значения названных факторов, проводится сравнительное исследование свойств одновалентных таллия и рубидия.

---

[1] L. H. Ahrens, Geochemical Studies on some of the rarer elements in South African minerals and rocks. The Geochemical relationship between thallium and rubidium in minerals of igneous origin, „Trans. Geol. Soc. South Africa", XLVIII, 207—231 (1946).

СВОЙСТВА ОДНОВАЛЕНТНЫХ ТАЛЛИЯ И РУБИДИЯ

Основные химические свойства

Химики давно обратили внимание на особые двойственные химические свойства одновалентного таллия; некоторые свойства сближают таллий с такими элементами, как серебро, свинец, ртуть и медь, в то время как другие поразительно сходны со свойствами щелочных металлов, особенно тех, которые имеют более высокий атомный вес.

Эта статья посвящена «щелочному металлу» таллию и его геохимической связи с рубидием.

В периодической системе элементов таллий находится в группе III, к которой относятся элементы с положительной валентностью 3^+. Если рассмотреть расположение электронов у типичных элементов этой группы, а также элементов сектора (*б*) группы III, в котором помещается таллий, становятся очевидными некоторые интересные черты этого элемента.

РАСПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ

Порядковый номер	Название элемента	Слой															
		K	L		M			N				O			P		
		Орбита															
		1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	6*s*	6*p*	6*d*
5	B	2	2	1													
13	Al	2	2	6	2	1											
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1								
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1				
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1	

С увеличением маскировки положительного заряда ядра вводом добавочных электронов во внешние орбиты размеры атома увеличиваются, так что радиусы ионов растут с увеличением атомного веса. Валентные электроны (орбит *s* и *p*) становятся свободнее и элементы более высокого атомного веса приобретают изменчивую валентность (один, два или три).

В атоме таллия, наиболее тяжелого члена этой группы, ядерное притяжение самых внешних электронов является самым слабым, так что электрон 6*p* удерживается наименее сильно.

Два электрона 6*s* ведут себя, как инертная пара; полные K, L, M, N и O слои плюс два 6*s* электрона образуют постоянную сердцевину, и хотя возможно образование трехвалентных соединений таллия, он обычно образует одновалентные соединения.

При переходе трехвалентного таллия в одновалентный размеры его иона значительно увеличиваются; это заметное увеличение размера иона таллия с образованием устойчивого одновалентного иона является весьма знаменательным. Ввиду того, что щелочные металлы одновалентны, а ионы щелочных металлов более высоких атомных весов очень велики, некоторые свойства одновалентного таллия весьма схожи со свойствами катионов щелочных металлов, чего и следовало ожидать. Особенно большое геохимическое значение имеет основная природа окисла таллия Tl_2O, который очень близок к Na_2O, K_2O, Rb_2O и Cs_2O. Добавление воды к Tl_2O дает щелочь TlOH, которую по силе можно сравнить с едкими щелочами.

В двух отношениях одновалентный таллий отличается от щелочных металлов: он образует нерастворимый сульфид и нерастворимый хлорид, в то время как соответствующие соединения щелочных металлов растворимы. Слабая растворимость хлорида будет влиять на распределение таллия в осадках, но данные по этому вопросу будут опубликованы позже.

Ионный радиус и изоморфизм

Радиус Tl^+ (1,49 Å) близок к радиусу K^+ (1,33 Å) и Cs (1,65 Å) и совершенно одинаков с радиусом Rb^+ (1,49 Å). Вследствие близости размеров радиусов таллия и щелочных металлов соединения этих элементов всегда изоморфны и часто дают смешанные кристаллы.

Ввиду того что радиусы Rb^+ и Tl^+ одинаковы, изоморфные связи между их соединениями исключительно тесны, а размеры решеток могут также быть одинаковыми.

Бреккен и Харанг [2] исследовали кристаллические связи между высокотемпературными перхлоратами цезия, рубидия, таллия, аммония и натрия и получили следующие размеры решеток:

Таблица 1

РАЗМЕРЫ РЕШЕТОК В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРХЛОРАТАХ

Соединение	Постоянная решетки, Å	Радиус катиона, Å
$NaClO_4$	7,08	0,98
$KClO_4$	7,50	1,33
NH_4ClO_4	7,67	1,43
$RbClO_4$	7,70	1,49
$TlClO_4$	7,70	1,49
$CsClO_4$	7,98	1,65

Из табл. 1 видно, что размеры решеток меняются в соответствии с размерами катиона. Вследствие того что радиусы Rb^+ и Tl^+ одинаковы, перхлораты этих двух элементов совершенно изоморфны. Замещение одного катиона другим не должно вызывать изменений энергии решетки, то есть Rb^+ и Tl^+ должны входить в кристаллическую решетку с одинаковой легкостью.

Радиоактивность

Рубидий, аналогично калию, обнаруживает слабую β-радиоактивность. Для таллия известно образование при некоторых радиоактивных превращениях недолго существующего изотопа.

Вследствие того что рубидий характеризуется радиоактивным распадом, его количество в минералах должно быть меньше, чем первоначально, когда эти минералы впервые кристаллизовались. Однако вследствие очень большого периода полураспада распалось сравнительно небольшое количество рубидия. В 1 000 000 000 лет из 2% рубидия образуется 0,006% стронция, то есть около 0,3% (1/333) первичного рубидия распадается, что не имеет значения для практических целей. Если даже

минерал имеет больший возраст, будут потеряны настолько незначительные количества рубидия, что ими можно пренебречь при проведении анализов.

Хэрш [8] утверждает, что таллий, обнаруженный в образце лепидолита Кеннардом [9], может иметь радиогенное происхождение за счет распада тория.

Радиогенное происхождение таллия в минералах весьма маловероятно по двум причинам. Во-первых, в образце лепидолита, содержавшем 0,015% Tl_2O, не был обнаружен торий, который должен был бы присутствовать, если бы он являлся прародителем таллия. Во-вторых, присутствие таллия в лепидолитах, так же как и в других минералах, может быть легко объяснено с химической и кристалло-химической точек зрения. Если бы в каждом случае присутствие таллия зависело от радиоактивного распада тория, то самая связь таллия и рубидия во всех содержащих эти два элемента минералах, которая будет показана в дальнейшем, была бы совершенно невероятной. Поэтому можно с уверенностью утверждать, что радиоактивность не играет никакой роли в распределении таллия в земной коре.

ИССЛЕДОВАННЫЕ МИНЕРАЛЫ

Вследствие большого сходства ряда основных и постоянных химических свойств таллия и рубидия, а также ввиду идентичности радиусов Rb^+ и Tl^+, эти два элемента должны быть тесно связаны в минералах магматического происхождения. Как уже упоминалось выше, влиянием радиоактивности можно пренебречь. Было предпринято специальное исследование, чтобы выяснить, действительно ли таллий и рубидий совместно находятся в различных минералах магматического происхождения, действительно ли их ионы с одинаковой легкостью входят в кристаллические решетки минералов.

Ввиду того, что сведения о распространении таллия и рубидия весьма немногочисленны, авторы считают, что их данные в этом отношении будут иметь значительную ценность.

Существующие данные указывают на то, что рубидий и «щелочной металл» таллий приурочены к богатым калием минералам; Rb^+ и Tl^+ могут замещать K^+ в решетках калиевых минералов. Кроме того, Tl^+ и Rb^+ стремятся концентрироваться относительно калия в остаточных магматических расплавах вследствие того, что их электростатические поля притяжения слабее, чем у K^+.

Для исследования были отобраны следующие минералы: калиевые полевые шпаты (главным образом микроклин, ортоклаз и пертит), амазонит (зеленый микроклин), лепидолит, циннвальдит, мусковит, флогопит и поллуцит.

Кроме того, для доказательства отсутствия таллия и рубидия (в пределах точности определения) был проанализирован ряд натриевых полевых шпатов, парагонит, берилл, амблигонит и петалит. Биотит был исключен вследствие значительного наложения линий железа.

МЕТОД АНАЛИЗА

Аппаратура

Все анализы выполнялись спектроскопически на большом кварцевом спектрографе Хилгера. В качестве электродов применялись графитовые стержни длиной 37 *мм* с внешним диаметром 3,6 *мм*, в которых высвер-

ливались отверстия глубиной 3,2 *мм* и диаметром 2,8 *мм*. После заполнения испытуемым образцом электрод помещался в нижний держатель штатива и являлся анодом, из которого и испарялся анализируемый материал. Катод диаметром 6,5 *мм* был заострен на конце. Сила тока при дуговом промежутке 5 *мм* была 2,5 ампера, причем экспозиция, длящаяся 1 мин., начиналась спустя 2—3 сек. от начала горения дуги. Спектры снимались на пластинки «Илфорд Экстра — чувствительные» (чувствительность по H и D 400); проявление велось проявителем «Илфорд I.D.2», в течение 3 мин. при 18°. Необходимое напряжение получали от 250-вольтового генератора постоянного тока.

Более чувствительные пластинки, по сравнению с обычно применяемыми для количественного анализа, были выбраны по двум причинам: во-первых, при их использовании получаются более низкие пределы определения, что является исключительно важным для такого типа исследований; во-вторых, контрастность (гамма) чувствительных пластинок низка и может покрыть сравнительно большой предел концентраций, что весьма необходимо для анализов различных минералов.

Для оценки интенсивности линий применялся не регистрирующий микрофотометр Хилгера, а для эталонирования пластинок применялся вращающийся ступенчатый сектор с 7 ступенями и соотношением ступеней, равным 2.

Выбор линий анализа

Рубидий. Длины волн двух наиболее чувствительных линий рубидия соответственно равны 7800 и 7948 Å, однако, если нет в распоряжении подходящих пластинок, чувствительных для таких длин волн, эти две линии не могут быть применены. Кроме того, для таких больших длин волн является неудовлетворительной и кварцевая оптика. Линия Rb 4202 Å оказалась достаточно чувствительной (предел определения 0,002% Rb_2O) и применялась во всех анализах, несмотря на частое наложение линий железа (см. раздел о влиянии железа).

Таллий. Таллий имеет две очень чувствительные линии: Tl 5350,5 и Tl 3775,7 Å. Несмотря на то, что вторая из них находится в области циановой полосы, она является очень чувствительной и была применена для анализа. При наиболее благоприятных условиях предел определения был около 0,00003% Tl_2O.

Способ возбуждения

Применялось анодное возбуждение, так как для целей настоящего исследования оно имеет определенное преимущество перед возбуждением в катодном слое. Эти преимущества заключаются в следующем:

1. При анодном возбуждении эмиссия циановых полос много меньше и почти исчезает, если применять малую силу тока и если в вольтовой дуге присутствует много паров щелочных металлов. Подавление циановой эмиссии особенно важно, потому что линии как Tl 3775, так и Rb 4202 находятся в области циановых полос.

2. Известно, что преобладающий пар в столбе вольтовой дуги является важным фактором, определяющим энергетические условия возбуждения в дуге, и влияет на относительную интенсивность линий; следовательно, нужно, чтобы все анализы, по возможности, проводились в присутствии одного и того же преобладающего пара. Минералы, которые

анализировались в настоящем исследовании, имеют одну общую черту: они все богаты щелочными металлами. Ввиду того что избирательная летучесть особенно значительна, когда материал улетучивается с анода, и так как щелочные металлы, так же как и Tl, очень летучи, оказывается возможным в присутствии преобладания паров щелочных металлов использовать для анализа только первый период горения вольтовой дуги. Когда применяется возбуждение в катодном слое, такая резко выраженная избирательная летучесть не отмечается.

3. С помощью низкоамперного анодного возбуждения получается бо́льшая чувствительность, чем при возбуждении в катодном слое. Это, возможно, зависит от ослабления до минимума цианновой эмиссии при применении низкоамперного анодного возбуждения.

4. При применении анодного возбуждения может быть доведено до минимума препятствие, зависящее от наложения линий Tl 4202,03 и Rb 4201,85.

Гольдшмидт, Берман, Гауптман и Петерс [4], применявшие для определения рубидия возбуждение в катодном слое, нашли, что линия Rb 4201,85 может использоваться только в том случае, если электроды свободны от железа и если железо предварительно извлечено из образцов. Влияние железа при применении анодного возбуждения меньше, чем при возбуждении в катодном слое по двум причинам: во-первых, возбуждение в катодном слое более легко открывает присутствие загрязнений в электродах и, во-вторых, вследствие того, что избирательная летучесть очень значительна при применении низкоамперного анодного возбуждения, а железо обладает много меньшей летучестью, чем щелочные металлы. Таким образом, при использовании для съемки только первого периода горения вольтовой дуги влияние железа становится ничтожным (см. раздел о влиянии железа).

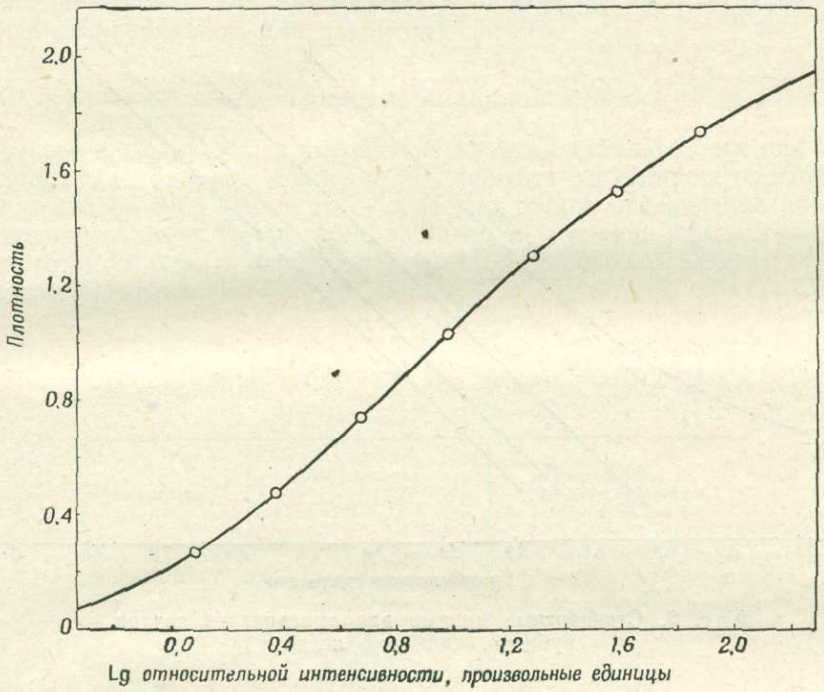
Изготовление синтетических стандартов

Стандарты изготовлялись добавлением к синтетической основе, содержащей 80% кварца и 20% смеси K_2CO_3 и Na_2CO_3 (1 : 1), различных количеств RbCl и Tl_2O для получения следующего ряда концентраций рубидия и таллия соответственно 1,0; 0,32; 0,1; 0,032; 0,01; 0,0032; 0,001; 0,00032; 0,0001 и 0,000032%. Присутствие калия и натрия обеспечивает преобладание этих двух элементов в парах пламени дуги и, следовательно, делает легко сравнимыми между собой неизвестные и синтетические стандарты. Вследствие того что таллий и щелочные металлы очень легко улетучиваются, фотографируется только первая минута горения дуги, так как только в этот ранний период горения дуги пары щелочных металлов преобладают в ней. При этом применение слабого тока (2—3 ампера) еще более способствуют получению почти чистых спектров щелочных металлов.

Когда анализировались лепидолит и поллуцит, в пламени дуги присутствовало относительно большое количество лития и цезия. Вследствие того что ионизационные потенциалы лития и цезия близки к потенциалам калия и натрия, различие относительных интенсивностей линий определяемых элементов будет так мало, что этим можно пренебречь; поэтому указанные синтетические стандарты могут служить также для анализов лепидолита и поллуцита.

Стандартные кривые

Стандартные кривые (логарифм интенсивности линий в зависимости от логарифма процентного содержания) были получены следующим образом. После того как все стандарты были сняты в двух параллельных пробах, пластинки калибрировались путем съемки при точной экспозиции в 10 сек. с вращающимся ступенчатым сектором в свете ртутной лампы (λ Hg 3984 Å), которая предварительно зажигалась на

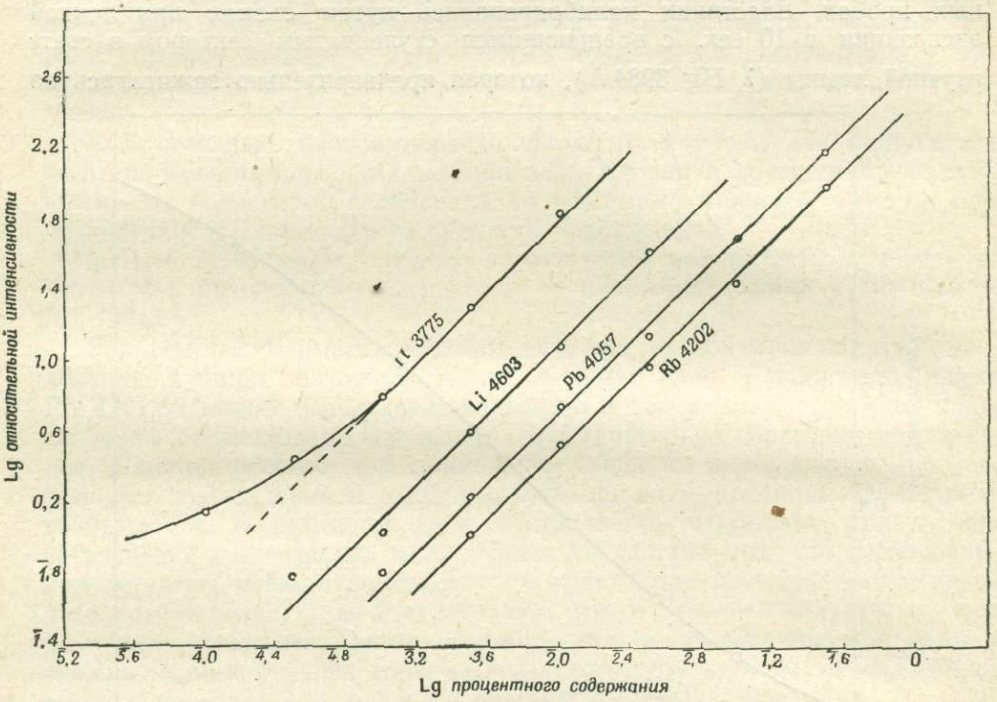


Ф и г. 1. Пример калибровочной кривой для илфордской сверхчувствительной пластинки (λ 3984 Å). Каждая точка отвечает одной из семи ступеней ступенчатого сектора.

9 мин. Таким образом, ртутная лампа применялась как эталонный источник постоянного излучения (Славин [12]). Если нанести на ось ординат плотности, а на ось абсцисс — логарифм относительной интенсивности для каждой ступени, то мы получим калибровочную кривую для каждой отдельной пластинки (фиг. 1). Затем определяются плотности аналитических линий для каждой концентрации и по калибровочной кривой оцениваются значения логарифма интенсивности (в произвольных единицах) для линий и фона. Для фона вносятся поправки вычитанием его интенсивности из общей интенсивности, а значения логарифмов исправленной интенсивности для каждого стандарта наносятся на ось ординат, на оси же абсцисс наносятся соответствующие логарифмы процентного содержания.

Таким образом получаются стандартные кривые, показанные на фиг. 2. На этой фигуре приводятся также кривые для определения лития и свинца по линиям Li 4603 и Pb 4057, и, таким образом, эти два элемента могут быть удовлетворительно определены описанным в данной статье методом.

При анализе исследуемых образцов каждый из них, как указано выше, снимался дважды, причем каждая пластинка калибрировалась по способу ступенчатого сектора. Из калибровочных кривых для каждой пластинки получают логарифм относительных значений интенсивности,



Фиг. 2. Стандартные кривые для определения таллия, рубидия, свинца и лития.

в который вносится поправка на фон вычитанием его интенсивности из интенсивности линии, после чего по стандартным кривым получают процентное содержание рубидия и таллия.

Наклоны стандартных кривых для рубидия, лития и свинца очень близки к 45°, и поэтому каждая из этих аналитических линий подчиняется равенству

$$I = KC,$$

или $\lg I = \lg K + \lg C$, где I — интенсивность данной линии, C — концентрация излучаемых атомов, K — постоянный коэффициент. Эти кривые сохраняют данный наклон даже при более высоких концентрациях, при которых еще не обнаруживается самообращения.

Для Tl 3775 характерна тенденция стандартной кривой асимптотически приближаться к оси абсцисс при малых количествах таллия. Это может зависеть либо от присутствия загрязнения в электродах или основе, применяемой для изготовления стандартов, либо от недостаточной поправки на фон. Исследования показали, что здесь имеет значение последняя причина. Tl 3775, видимо, совпадает с одной из линий цианоовой полосы, начало которой лежит при 3883 Å и интенсивность которой невозможно точно учесть, в результате чего определение очень малых количеств таллия (от близких к пределу определения, то есть от 0,00003 и до 0,0001% Tl_2O) менее точно, чем определение его бóльших количеств.

Когда определяются сравнительно большие количества рубидия и таллия, как, например, при анализах лепидолита или амазонита, интенсивности линий настолько сильны, что может возникнуть затруднение в достаточно точном их определении. Если это затруднение зависит от микрофотометра, то рекомендуется разбавление лепидолита и амазонита соответствующим количеством альбита, в котором обычно нет ни таллия, ни рубидия.

На фиг. 3 приведены спектры нескольких минералов, каждый из которых снят дважды (*А* — лепидолит, *Б* — амазонит, *В* — мусковит, смешанные с микроклином или альбитом).

Точность анализов

Авторы не пытались применять внутренний стандарт, так как путем параллельных анализов можно было добиться удовлетворительной точности около 8—9%. Кроме того, особенно точное определение абсолютных количеств не является столь важным, как точное определение отношений рубидия к таллию. Это определение отношений зависит от отношения линий интенсивностей Rb 4202 и Tl 3775, которое само заключает

Таблица 2

ВОСЬМИКРАТНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦА ПОЛЕВОГО ШПАТА НА Tl_2O

№ анализа	Содержание Tl_2O, %	Расхождение со средним значением, %
1	0,00047	+ 12
2	0,00040	— 5
3	0,00036	— 14
4	0,00036	— 14
5	0,00039	— 7
6	0,00044	+ 5
7	0,00052	+ 25
8	0,00039	— 7
Среднее . .	0,00042	+ 11

в себе принцип внутренней стандартизации. Табл. 2 дает представление о получаемой точности. В ней приведено 8 анализов одного и того же полевого шпата.

Такая же точность была получена и при определении рубидия.

Поправка на влияние Fe 4202, 03

Наложение линий Fe 4202,03 на линию рубидия 4201,85 учитывалось следующим образом: относительные интенсивности линии Fe 4202 и соседней несколько более интенсивной линии железа Fe 4143,87 были определены в присутствии паров щелочных металлов при обычных рабочих условиях. Отношение интенсивностей Fe 4202/Fe 4144 было определено равным 0,85. В любом анализе, если Fe 4144 отсутствует, можно

смело считать, что наложения линий Fe 4202 не произойдет; если же присутствует Fe 4144, то вводятся поправки вычитанием относительной интенсивности Fe 4144 (исправленный на фон), умноженный на 0,85 из общей интенсивности Rb 4201,85 и Fe 4202,03 (с поправкой на фон). Таким образом получаются правильные значения интенсивности для Rb 4201,85. В табл. 3 приводится несколько примеров.

Таблица 3

ПРИМЕРЫ ПОПРАВОК ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ДЛЯ Rb 4201,85 И СООТВЕТСТВЕННО ПОПРАВОК СОДЕРЖАНИЙ Rb

Минерал	Относительная интенсивность Fe 4144	Относительная интенсивность Fe 4202,03 / Rb 4201,85	Исправленная относительная интенсивность Rb 4201,85	Rb_2O %	
				с поправкой	без поправки
Мусковит	12,0	17,5	7,3	0,023	0,067
„	71,0	151,0	91,0	0,29	0,50
„	3,7	30,7	27,5	0,087	0,093

За немногими исключениями, все определения рубидия в мусковитах было необходимо делать с поправкой на железо.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ

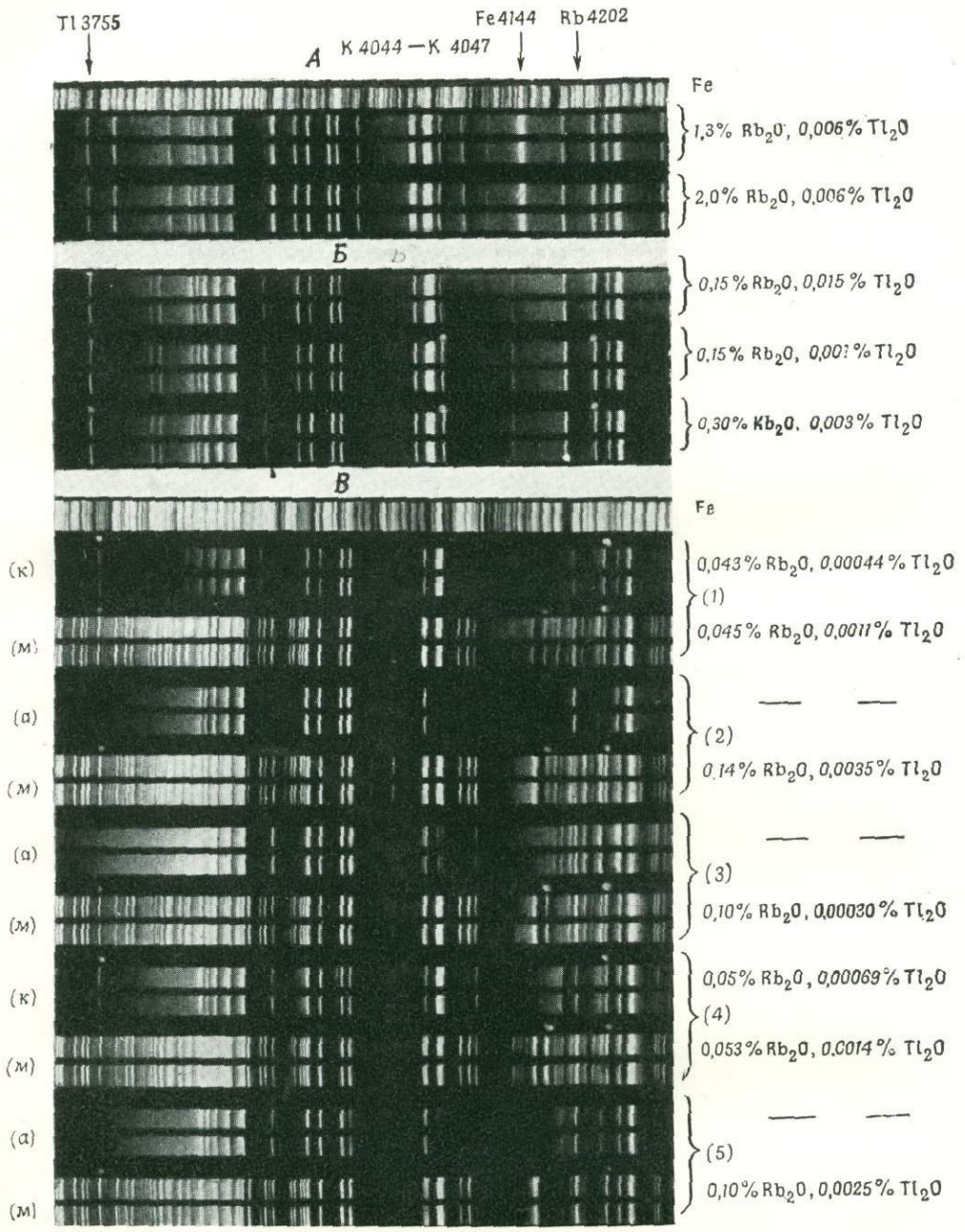
В табл. 4 приведены количества рубидия и таллия, определенные в образцах минералов, а также отношения Rb_2O/Tl_2O (по весу). Почти все перечисленные образцы отобраны из пегматитов. В некоторых случаях авторы не располагали полевыми данными; такие образцы помечены звездочкой. Те образцы, которые отобраны из гранитов, помечены двумя звездочками.

Результаты, приведенные в табл. 4, рассмотрены в нижеследующих разделах:

1) *Отношение* Rb_2O/Tl_2O *в общем.*
2) *Отношение* Rb_2O/Tl_2O *для отдельных районов.*
3) Возможное приложение постоянства отношения Rb_2O/Tl_2O к проблемам генезиса.
4) Распространение таллия и рубидия в различных типах минералов.

Отношение Rb_2O/Tl_2O в общем

Все приведенные отношения, общее число которых равно 141, лежат в пределах от 30 до 650 со средним значением в 110, при максимальном вариационном коэффициенте около 20. Эти отношения охватывают такой ряд содержания рубидия и таллия, в котором крайние значения отличаются почти в 1 000 раз (от 0,003 до 2,4% Rb_2O и от 0,00003 до 0,023% Tl_2O). Тем не менее заметных различий в величине отношений Rb_2O/Tl_2O в зависимости от типа минерала не наблюдается. Единственным фактором, который влияет на величину отношения, является, повидимому, первичное относительное богатство или бедность обоими элементами соответствующего первоисточника.



Фиг. 3. Типичные спектры (сдвоенные) различных минералов.
А — лепидолит; *Б* — амазонит; *В* — мусковит и ассоциирующие микроклин или альбит (*к* — микроклин, *а* — альбит, *м* — мусковит). Следует отметить отсутствие таллия и рубидия в альбите, являющемся в данных примерах типично натриевым, о чем свидетельствует тонкость линий К 4044, 4047. Отметим также присутствие Fe 4144 в спектрах мусковита, указывающее на необходимость поправки на положение линий железа.

Зак. 3666. Редкие элементы.

Таблица 4

СОДЕРЖАНИЕ РУБИДИЯ И ТАЛЛИЯ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ, СЛЮДАХ И ДРУГИХ МИНЕРАЛАХ

№ образца	Объект анализа и местонахождение	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O/Tl_2O
	А. Калиевые полевые шпаты *(микроклин, ортоклаз и пертит)*			
1	Древний гранит, Майка Сайдинг, восточный Трансвааль	0,022	0,00038	60
2	То же	0,024	0,00037	65
3	„ „	0,018	0,00027	70
**4	Гранит Палабора, источник Кливлендса, Лул Коп, восточный Трансвааль	0,006	0,00008	75
**5	Гранит Палабора, к северо-востоку от Лул Коп, восточный Трансвааль	0,009	0,00011	80
6	Древний гранит? Западнее Каллека, Национальный парк Крюгера, восточный Трансвааль	0,013	0,00017	75
7	Древний гранит? К северу от дамбы реки Летаба, Национальный парк Крюгера, восточный Трансвааль .	0,0075	0,00008	90
8	То же	0,010	0,00012	80
**9	Древний гранит? Холмы Машишимала, восточный Трансвааль . . .	0,007	0,00007	100
10	Древний гранит? К югу от Лул Коп, восточный Трансвааль	0,005	0,00005	100
11	? Майор, область Малая Летаба . .	0,011	0,00010	110
12	? Олифантсриверспоорт, восточный Трансвааль	0,0045	0,000055	80
13	Сиенит Палабора, Коттон Коп, восточный Трансвааль	0,022	0,00005	440
14	Сиенит Палабора, Лул Коп, восточный Трансвааль	0,024	0,00006	400
15	То же (*милонитизированная порода*)	0,020	0,00005	400
16	Сиенит Палабора, разработки Валентайн, Лул Коп, восточный Трансвааль	0,024	0,00009	270
17	Сиенит Палабора, Палабора, восточный Трансвааль	0,018	0,00005	360
18	Сиенит Палабора, медный рудник Гайд, Лул Коп, восточный Трансвааль	0,013	0,00005	260
19	Сиенит Палабора, западнее Лул Коп, восточный Трансвааль	0,033	0,00005	650
20	Сиенит Палабора, Палабора, восточный Трансвааль	0,025	0,00005	500
21	То же	0,015	0,00004	400
22	Сиенит Палабора? К юго-западу от Шангаана, восточный Трансвааль	0,015	0,00006	250
23	То же	0,020	0,00005	400
24	„ „	0,025	0,00005	500
25	„ „	0,033	0,00010	330

Продолжение табл. 4

№ образца	Объект анализа и местонахождение	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O/Tl_2O
26	Сиенит Палабора? Область Летаба, восточный Трансвааль	0,011	0,00004	300
27	Древний гранит, район Иоганнесбурга, Трансвааль	0,077	0,00052	150
28	То же	0,088	0,00062	140
29	„ „	0,078	0,00060	130
30	„ „	0,060	0,00050	120
31	„ „	0,058	0,00058	100
32	„ „	0,28	0,0021	130
33	„ „	0,066	0,00060	110
34	„ „	0,040	0,00060	70
35	Древний гранит, Мюльдерс Дрифт близ Иоганнесбурга	0,033	0,00034	100
36	То же	0,035	0,00033	110
37	Древний гранит, Мессина, Трансвааль	0,014	0,00010	140
38	Бушвельдский гранит, ручей Реностер, Ватерберг, Трансвааль	0,028	0,00016	180
39	Бушвельдский гранит, Муту Файдс, Трансвааль	0,030	0,00010	300
40	Бушвельдский гранит близ Лесувпоорт, Оловянный рудник, Трансвааль	0,018	0,00010	180
*41	Матоппос, Южная Родезия	0,014	0,00014	100
42	Древний гранит, южнее порта Шенстоун, Наталь	0,010	0,00016	60
43	Древний гранит, вблизи Умджени Дам, Наталь	0,015	0,00005	300
44	Древний гранит, Ориби Гордж, Наталь	0,019	0,00012	160
45	Древний гранит, Долина тысячи холмов, Наталь	0,009	0,00025	40
46	Древний Гранит, район реки Иллово, Мид-Иллово, Наталь	0,020	0,00032	70
47	То же	0,0084	0,00025	35
48	„ „	0,005	0,00013	40
49	„ „	0,006	0,00012	50
50	Древний гранит, Гордония, северозападнее Капской провинции	0,008	0,00016	55
51	Древний гранит, близ долины Хенкрис, Намаквaленд	0,037	0,00031	120
52	Древний гранит, район реки Урэнуп, Намаквaленд	0,060	0,00072	80
53	То же	0,043	0,00044	100
54	„ „	0,050	0,00069	70
55	„ „	0,012	0,00014	90
56	Древний гранит, район реки Урэнуп, Намаквaленд	0,017	0,00016	100

Продолжение табл. 4

№ образца	Объект анализа и местонахождение	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O/Tl_2O
57	Древний гранит, район реки Урэнуп, Намаквaленд	0,056	0,00056	100
58	То же	0,047	0,00050	90
59	Гранит Кэйп, бухта Бэнтри, Капская провинция	0,019	0,00033	60
*60	Швеция	0,025	0,00041	60
*61	Нью-Джерси, США	0,013	0,00034	35
*62	Бавено, Италия	0,055	0,00062	90
*63	Вер-Эйфель, Германия	0,010	0,00003?	350?
*64	Сен-Готард, Швейцария	0,026	0,00062	40
*65	?	0,014	0,00013	110
*66	?	0,015	0,00034	45
*67	?	0,023	0,00010	230
	Б. Зеленый микроклин (амазонит)			
1	*Древний гранит, Хонидью, Цутпансберг, Трансвааль*	0,82	0,0052	160
2	Гранит Эронго, Клайн Шпицкопф, Юго-западная Африка	0,15	0,0010	150
3	То же	0,13	0,0010	130
4	» »	0,20	0,0012	170
5	» »	0,17	0,0010	170
6	Древний гранит? Мальтахехе, Юго-западная Африка	0,33	0,0031	110
7	*Древний гранит, Отиваронго, Юго-западная Африка*	0,44	0,0018	210
8	Древний гранит, Ксамчаб, Намаквaленд	0,22	0,0016	140
9	*Древний гранит, Гордония, северо-западнее Капской провинции*	0,25	0,0020	120
*10	Мадагаскар	1,30	0,0036	360
*11	Лабрадор	0,13	0,0010	130
*12	Норвегия	0,40	0,0080	50
*13	*Онтарио, Канада*	0,33	0,0010	330
*14	Пайкс Хед, Колорадо, США	1,30	0,0052	260
*15	Флориссант, Колорадо, США	0,19	0,00062	300
*16	?	0,07	0,00062	110

№ образца	Объект анализа и местонахождение	K_2O, %	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O/Tl_2O
	В. Плагиоклазы, главным образом альбиты (чтобы показать существенно натриевую природу этих полевых шпатов, дано также содержание K_2O, определенное спектрохимически)				
1	В плюмазите Бандольер Коп, северо-восточный Трансвааль	0,23	0,003?	—	—
2	Древний гранит, Штайнкопф Резерв, Намаквaленд	0,10	—	—	—

Продолжение табл. 4

№ образца	Объект анализа и местонахождение	K_2O, %	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O/Tl_2O
3	Древний гранит, район реки Урэнуп, Намаквaленд	0,10	—	—	—
4	То же	0,10	—	—	—
5	„ „	0,22	—	—	—
6	„ „	0,20	—	—	—
7	„ „	0,10	—	—	—
8	Древний гранит, район реки Селати, северо-восточный Трансвааль . .	0,20	—	0,00004	—
9	Древний гранит, Уормбэд, Юго-западная Африка	0,28	0,012	0,00030	40
10	Древний гранит, Карибиб, Юго-западная Африка	0,10	0,002?	0,00003?	—
11	Гранит Кэйп, Си-Пойнт, Капская провинция	0,80	—	—	—
*12	Южная Родезия	0,40	0,002?	—	—
*13	Южная Родезия	1,0	—	—	—

№ образца	Объект анализа и местонахождение	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O/Tl_2O
	Г. Лепидолит			
1	Древний гранит, Оконгава Ост 72, Карибиб, Юго-западная Африка .	1,80	0,023	70
2	Древний гранит, тот же район Юго-западная Африка	1,30	0,016	80
3	Древний гранит, Альбрехтс Хехе, Юго-западная Африка	0,88	0,017	50
4	Древний гранит, Омаруру, Юго-западная Африка	2,40	0,013	180
5	Древний гранит, Отжимбойо, Юго-западная Африка	0,90	0,016	55
6	Древний гранит, Арандис, Юго-западная Африка	0,47	0,010	50
7	Древний гранит, Уормбэд, Юго-западная Африка	1,60	0,016	100
8	Древний гранит, Джекалсуотер, Намаквaленд	1,80	0,0052	350
9	То же	2,00	0,0060	350
10	Древний гранит? Мозамбик	1,90	0,019	100
*11	Мэн, США	1,70	0,016	110
*12	Округ Сан-Диего, США	2,00	0,021	100
*13	Пала, Калифорния, США	2,00	0,018	110
*14	Блэк Хиллс, Южная Дакота, США .	1,30	0,0062	210
*15	?	1,70	0,019	90

Продолжение табл. 4

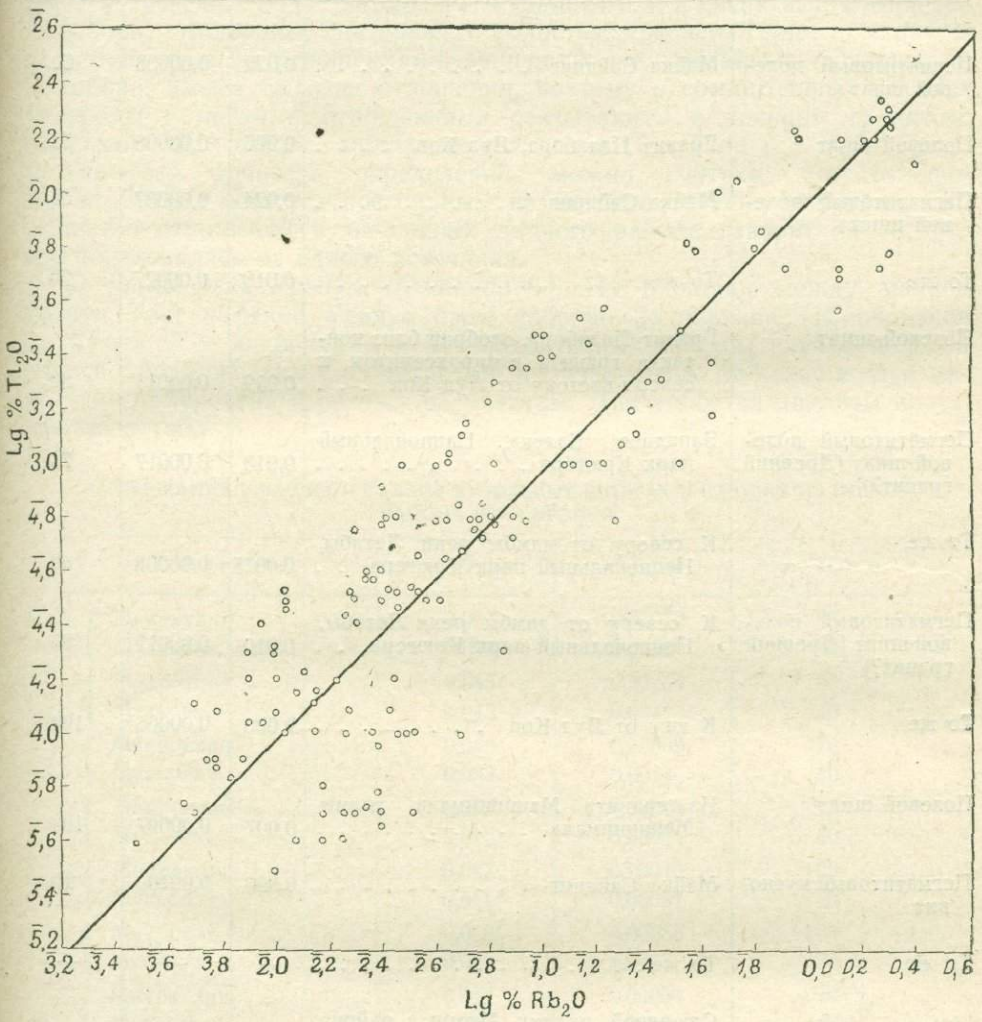
№ образца	Объект анализа и местонахождение	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O/Tl_2O
	Д. Циннвальдит			
*1	Саксония, Германия	0,66	0,0075	90
*2	Рудные горы, Германия	0,35	0,0065	55
	Е. Мусковит			
1	Древний гранит, Майка Сайдинг, восточный Трансвааль	0,066	0,0010	70
2	То же	—	—	—
3	Древний гранит, слюдяной рудник Маори, район реки Олифант, восточный Трансвааль	0,050	0,0012	40
4	Древний гранит, заповедник, восточный Трансвааль	0,150	0,0028	55
5	*Древний гранит, район реки Селати*, восточный Трансвааль	—	—	—
6	Древний гранит, близ Лейдсдорпа, восточный Трансвааль	—	—	—
7	Древний гранит, район реки Олифант, восточный Трансвааль . . .	0,027	0,00034	80
8	Древний гранит, южнее Узакос, Юго-западная Африка	0,044	0,00062	70
9	Древний гранит, южнее Узакос, *Юго-западная Африка*	0,049	0,00070	70
10	Древний гранит, район реки Урэнуп, Намаквеленд	0,096	0,0030	30
11	То же	0,045	0,0011	40
12	„ „	0,14	0,0035	40
13	„ „	0,10	0,0030	30
14	„ „	0,053	0,0014	40
15	„ „	0,10	0,0025	40
16	„ „	0,087	0,0023	40
17	„ „	0,010	0,00021	50
18	„ „	0,011	0,00031	35
19	„ „	0,063	0,0017	35
20	„ „	0,045	0,0010	45
21	„ „	0,066	0,0019	35
22	Древний гранит, заповедник Штайнкопф, Намаквеленд	0,46	0,0024	190
23	Древний гранит, близ Штайнкопфа, Намаквеленд	0,64	0,0060	110
24	Древний гранит, северо-западнее Капской провинции	0,008	0,0002	40
25	То же	0,11	0,0025	40

Продолжение табл. 4

№ образца	Объект анализа и местонахождение	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O/Tl_2O
26	Древний гранит, район реки Иллово, *Мид-Иллово, Наталь*	0,042	0,0010	40
27	Гранит Кэйп, Си-Пойнт, Капская провинция	0,17	0,0038	45
28	Гранит Кэйп, бухта Бэнтри, Капская провинция	0,02	0,00025	80
**29	*Гранит Джордж, Капская провинция*	0,022	0,00037	60
*30	Миами, Южная Родезия	0,028	0,00062	45
*31	Южная Родезия	0,025	0,00031	60
*32	Солисбэри, Южная Родезия	0,30	0,0033	90
*33	Северная Каролина, США	0,078	0,0023	35
*34	Пенсильвания, США	0,020	0,00057	35
*35	Альпы, Тироль	—	—	—
*36	*Везувий, Италия (темная слюда)* . .	0,01	0,00020	50
	Ж. Флогопит и вермикулитизированный флогопит			
1	*Пегматитовая жила в габброидах* Ни Пайп, Влакфонтейн, Трансвааль	0,035	0,00046	80
2	Некк, связанный с дунитом Моойхок, Трансвааль	0,042	0,00031	140
3	Сиенит Палабора, Палабора, Трансвааль	0,072	0,00020	360
4	То же	0,055	0,00012	420
5	„ „	0,050	< 0,00010	—
6	„ „	0,036	< 0,00010	—
7	Сиенит Палабора, Трансвааль . . .	0,012	—	—
8	То же	0,005—0,01	—	—
9	„ „	—	—	—
*10	Антверпен, штат Нью-Йорк, США .	0,029	0,00029	100
*11	Онтарио, Канада	0,012	0,00030	40
	З. Поллуцит			
1	Древний гранит, Оконгава Ост 72, Карибиб, Юго-западная Африка .	0,54	0,011	50
2	Мэн, Массачусетс, США	0,23	0,0013	180
	И. Разные минералы			
1	Берилл. Заповедник Штайнкопф, Намаквaленд	—	—	—
2	Петалит, Оконгава Ост 72, Карибиб, Намаквaленд	—	—	—
3	Амблигонит, Оконгава ОСТ 72, Карибиб, Намаквaленд	—	—	—
4	Парагонит, Каринтия	—	—	—

График (фиг. 4), изображающий изменение содержания Rb_2O в зависимости от содержания Tl_2O, дает представление о тесной связи, существующей между этими двумя элементами.

Прямая линия определенного наклона является наиболее подходящей средней линией для системы точек, изображающих результаты анализов.



Фиг. 4. Связь между таллием и рубидием в 141 магматическом минерале (139 образцов калиевых минералов и 2 поллуцита).

Из наклона этой прямой определяется, что среднее атомное отношение Rb/Tl составляет 260, то есть на каждые 260 атомов рубидия в решетку минерала вошел 1 атом таллия.

Если то или иное отношение Rb/Tl найдено для минерала из определенной области или для минералов какой-либо парагенетической ассоциации, имеющей один общий источник, то это отношение, повидимому, будет постоянным для всего района или источника, независимо от типа минерала.

Этот вывод основан на анализах ряда образцов из определенных районов.

Таблица 5

СОДЕРЖАНИЕ РУБИДИЯ И ТАЛЛИЯ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ И СЛЮДАХ ИЗ ПОРОД РАЙОНА РЕКИ ОЛИФАНТ

Минерал	Местонахождение и порода	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O/Tl_2O
Пегматитовый полевой шпат	Майка Сайдинг	0,022	0,00038	60
Полевой шпат	Гранит Палабора, Лул Коп	0,006	0,00008	75
Пегматитовый полевой шпат	Майка Сайдинг	0,024	0,00037	65
То же	То же	0,018	0,00027	70
Полевой шпат	Гранит Палабора, отобран близ контакта гранита с пироксенитом, к северо-востоку от Лул Коп . . .	0,009	0,00011	80
Пегматитовый полевой шпат (Древний гранит?)	Западнее Калека, Национальный парк Крюгера	0,013	0,00017	75
То же	К северу от дамбы реки Летабы, Национальный парк Крюгера . .	0,0075	0,00008	90
Пегматитовый полевой шпат (Древний гранит?)	К северу от дамбы реки Летабы, Национальный парк Крюгера . .	0,010	0,00012	80
То же	К югу от Лул Коп	0,005	0,00005	100
Полевой шпат	Из гранита Машишимала, холмы Машишимала	0,007	0,00007	100
Пегматитовый мусковит	Майка Сайдинг	0,066	0,0010	70
То же	То же	—	—	—
» »	Слюдяной рудник Маори в районе реки Олифант	0,050	0,0012	40
Пегматитовый мусковит (литиевый мусковит?)	Близ маяка Умцимаан II, заповедник	0,15	0,0028	55
Пегматитовый мусковит	Район реки Селати	—	—	—
То же	Близ Лейдсдорп	—	—	—
» »	Район реки Олифант	0,027	0,00034	80

Отношение Rb_2O/Tl_2O для отдельных районов

а) *Древний гранит района реки Олифант.* Из этого района анализировалось 10 образцов полевого шпата и 7 образцов мусковита. Анализы приведены в табл. 4 и для удобства повторены в табл. 5. Несколько образцов имеют сомнительное происхождение: не совсем ясно, связаны ли они генетически с областью древнего гранита или с сиенитами комплекса Палабора. Минералы, связанные с областью древнего гранита, характеризуются низкими отношениями, минералы же, связанные с сиенитами Палабора, имеют высокие отношения, поэтому в сомнительных случаях минералы с низкими отношениями связываются с древним гранитом, а с высокими — с более молодыми сиенитами Палабора (см. табл. 7).

Учитывая точность определений, можно считать, что отношение Rb_2O/Tl_2O остается постоянным независимо от типа минерала. Постоянство отношений в минералах данного района говорит за то, что они образовались из одного источника.

б) *Район реки Урэнуп, Намаквaленд.* На площади между маяком Урэнуп Триг и рекой Урэнуп было собрано 24 образца (12 образцов мусковита, 7 — микроклина и 5 — альбита). В каждом случае полевой шпат и слюда связаны с одним и тем же пегматитом, но каждая пара минералов приурочена к разным пегматитам. Для удобства анализы повторяются в табл. 6.

Таблица 6

СОДЕРЖАНИЕ РУБИДИЯ И ТАЛЛИЯ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ И СЛЮДАХ ИЗ ПОРОД РАЙОНА РЕКИ УРЭНУП

Минерал	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O, Tl_2O %
Микроклин	0,060	0,00072	80
Мусковит	0,096	0,0030	30
Микроклин	0,043	0,00044	100
Мусковит	0,045	0,0011	40
Микроклин	0,050	0,00069	70
Мусковит	0,053	0,0014	40
Микроклин	0,012	0,00014	90
Мусковит	0,010	0,00021	50
Микроклин	0,017	0,00016	100
Мусковит	0,011	0,00031	40
Микроклин	0,056	0,00056	100
Мусковит	0,063	0,0017	35
Микроклин	0,047	0,00050	90
Мусковит	0,045	0,0010	45
Альбит	—	—	—
Мусковит	0,14	0,0035	40
Альбит	—	—	—
Мусковит	0,10	0,0030	30
Альбит	—	—	—
Мусковит	0,10	0,0025	40
Альбит	—	—	—
Мусковит	0,087	0,0023	40
Альбит	—	—	—
Мусковит	0,066	0,0020	35

Среднее отношение: для микроклина — 90, для мусковита — 40.

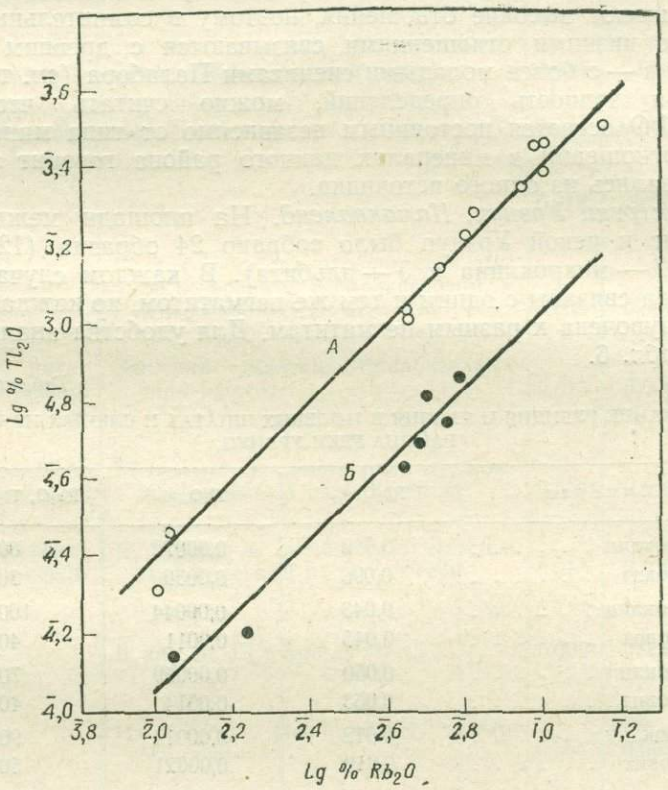
Из этих данных можно сделать следующие интересные выводы:

1) *отношение* Rb_2O/Tl_2O *постоянно для всех слюд;*

2) отношение Rb_2O/Tl_2O постоянно для всех полевых шпатов, но отличается от отношения, характерного для слюд;

3) *слюды, связанные с альбитом, богаче таллием и рубидием,* чем слюды, связанные с микроклином;

4) содержание рубидия в микроклине и ассоциированном с ним мусковите примерно одинаково в каждом случае;



Фиг. 5. Связь между рубидием и таллием в (*А*) мусковите и (*Б*) микроклине из пегматитов района реки Урэнуп, Намаквaленд.

5) в 5 анализированных альбитах не были обнаружены ни таллий, ни рубидий.

Одинаковые отношения для всех микроклинов заставляют предположить, что первичные минералы всех пегматитов в границах данного района произошли из одного источника и что равным образом эманации, приведшие к мусковитизации, тоже поднимались из одного источника. Однако вследствие того, что отношение для микроклина отличается от такового для мусковита, мусковитизация должна представлять фазу, отличную от той, при которой образовался микроклин; если бы эти два минерала кристаллизовались одновременно или почти одновременно, возможно, отношения были бы в обоих случаях одинаковы.

Геверс [3], который изучал пегматиты Намаквaленда, утверждает, что, как и во всех других пегматитах, в первую стадию образования пегматитов Намаквaленда кристаллизовалось «пегматитовое основа-

ние» — первичные полевой шпат и кварц. После затвердения этих первичных минералов остаточные магматические эманации вызывают альбитизацию и мусковитизацию; таким образом, образование микроклина и процесс мусковитизации являются двумя раздельными фазами, что вполне соответствует сказанному выше.

Связь между Rb_2O и Tl_2O в слюдах и полевых шпатах из района реки Урэнуп изображена графически на фиг. 5. По нанесенным точкам правильнее всего провести две прямые линии, имеющие единый наклон.

в) *Комплекс Палабора.* Из этого комплекса было проанализировано 13 образцов полевых шпатов, 2 флогопита, 4 частично вермикулитизированных флогопита и 1 вермикулит. Результаты этих анализов приведены в табл. 7.

Таблица 7

СОДЕРЖАНИЕ РУБИДИЯ И ТАЛЛИЯ В ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ И СЛЮДАХ ИЗ ПОРОД КОМПЛЕКСА ПАЛАБОРА

Минерал	Местонахождение	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O/Tl_2O
Полевой шпат из сиенитпегматита	Коттон Коп карьер, Лул Коп	0,022	0,00005	440
То же	То же	0,024	0,00006	400
» »	» »	0,020	0,00005	400
» »	Разработки Валентайн, Лул Коп	0,024	0,00009	270
» »	Рудник Гайд Коппер, Лул Коп	0,013	0,00005	260
» »	К юго-западу от Шангаан	0,025	0,00005	500
» »	Палабора	0,024	0,000045	530
» »	К юго-западу от Шангаан	0,015	0,000055	300
» »	То же	0,033	0,00010	330
Полевой шпат из жилы в пироксенитовом вермикулите	Палабора	0,018	0,00005	360
То же	То же	0,015	0,00004	400
» »	Западнее Лул Коп	0,033	0,00005	650
Полевой шпат из милонитизированной породы	К юго-западу от Шангаан	0,020	0,00005	400
Флогопит	Палабора	0,072	0,00020	360
То же	То же	0,055	0,00012	420
Вермикулитизированный флогопит	» »	0,050	$<0,00010$	—
То же	» »	0,036	$<0,00010$	—
» »	» »	0,012	—	—
» »	» »	0,005—0,01	—	—
Вермикулит	» »	—	—	—

В тех случаях, когда возможно было определить отношение Rb_2O/Tl_2O, оно всегда оказывалось очень высоким (260—650), причем никакой разницы между полевыми шпатами и слюдами не обнаруживается. К сожалению, вследствие очень низкого содержания таллия, приближающегося к пределу чувствительности, определение его содержания весьма приблизительно. Флогопиты богаче, чем полевые шпаты,

как таллием, так и рубидием; в ходе процесса вермикулитизации калий постепенно исчезает из флогопитов (в вермикулите его нет совсем), содержание рубидия и таллия также уменьшается.

То обстоятельство, что для отношений Rb_2O/Tl_2O в этом районе характерны значительно более высокие числа, чем для минералов древнего гранита, подтверждают полевые данные, указывающие, что минерализацию этой площади (флогопит, апатит и вермикулит) вызвала более поздняя сиенитовая магма, а не Древний гранит.

Хотя анализировались только 2 образца гранита Палабора, однако в каждом случае отношение Rb_2O/Tl_2O было низким и таким же, как в Древнем граните. Отсюда можно заключить, что гранит Палабора связан с Древним гранитом как более поздняя и более кислая фаза, а не с сиенитами, как предполагалось ранее.

г) *Область Узакос-Карибиб, Юго-западная Африка.* Из Древнего гранита этой области анализировались 5 образцов лепидолита, 2 мусковита и 1 поллуцита. Результаты анализов приведены в табл. 8.

Таблица 8

СОДЕРЖАНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ В СЛЮДАХ И ПОЛЛУЦИТЕ ИЗ ГРАНИТОВ ОБЛАСТИ УЗАКОС-КАРИБИБ

Минерал	Местонахождение	Rb_2O, %	Tl_2O, %	Rb_2O/Tl_2O
Лепидолит	Оконгава Ост 72, Карибиб, Юго-западная Африка . . .	1,80	0,023	70
То же	То же	1,30	0,016	80
» »	Высоты Альбрехта, Карибиб, Юго-западная Африка . . .	0,88	0,017	50
» »	Отжимбойо, Юго-западная Африка	0,90	0,016	55
» »	Арандис, Юго-западная Африка	0,47	0,010	50
Мусковит	К югу от Узакос, Юго-западная Африка	0,044	0,00062	70
То же	То же	0,049	0,00070	70
Поллуцит	Оконгава Ост 72, Карибиб, Юго-западная Африка . . .	0,54	0,011	50

Отношение Rb_2O/Tl_2O остается постоянным в пределах точности анализов (50—80) независимо от типа минерала. Следует отметить, что отношение является постоянным как для лепидолита, так и для поллуцита из Оконгава, Ост 72, Карибиб. В лепидолите Rb^+ и Tl^+ замещают K^+ в решетке, а в поллуците они замещают Cs^+. Эта тесная связь между таллием и рубидием отчетливо противопоставляется более случайным связям между рубидием и цезием. Среднее содержание цезия в двух образцах лепидолита из Оконгавы Ост 72 равно 1,2%. По спектроскопическому определению, в поллуците содержится 30,2% Cs_2O [11]. Поэтому отношение Rb_2O/Cs_2O для этих двух минералов ни в коем случае не является постоянным. Оно меняется от 1,3 в лепидолите до 0,02 в поллуците.

Несмотря на то, что цезий является более редким элементом, чем рубидий, он иногда образует минерал поллуцит, в то время как рубидий никогда на образует собственных минералов. Гольдшмидт указывал, что вследствие исключительно крупного размера иона Cs^+ (радиус 1,65 Å)

последний более резко вытесняется, чем рубидий, в ходе кристаллизационной дифференциации, и, следовательно, он может достигнуть значительного обогащения в материнском растворе и кристаллизоваться как поллуцит. Образование поллуцита представляет интересный пример влияния ионного радиуса на генезис минерала.

д) *Другие районы.* В других районах все анализированные образцы принадлежат к одному типу минералов. Отношение Rb_2O/Tl_2O для полевых шпатов Иоганнесбурга и его окрестностей меняется от 70 до 140 (10 анализов), для района реки Иллово, Наталь (5 анализов, включая 1 мусковит) — от 40 до 70 и для Клайн Шпицкопф, Юго-западная Африка (4 анализа светлозеленого микроклина) — от 130 до 170.

Возможное приложение постоянства отношения Rb_2O/Tl_2O к проблемам генезиса

То явление, что различные районы характеризуются определенными отношениями Rb_2O/Tl_2O, можно использовать как вспомогательное при разрешении проблем определения возраста и генезиса в случае, если имеются в распоряжении минералы, годные для определения рубидия и таллия. В качестве примера можно указать на рассмотренные выше отношения между Древним гранитом района реки Олифант и сиенитовыми интрузиями Палабора.

Возможно, что, проанализировав несколько сот образцов полевого шпата и слюды из Древнего гранита Южной Африки, можно будет составить карты распределения отношения Rb_2O/Tl_2O, на основании которых удастся выделить различные фазы Древнего гранита.

Два других тесно связанных элемента. Цирконий и гафний по своим химическим свойствам почти идентичны, радиусы их ионов одинаковы; поэтому, как было установлено Хевеши, открывшим гафний, в природе эти два элемента тесно связаны. Постоянство этой связи приближается к таковому между рубидием и таллием, однако имеется интересное различие между характером связи циркония и гафния, с одной стороны, и характером связи рубидия и таллия — с другой.

Цирконий образует свои минералы, в то время как минералов гафния не известно, гафний встречается лишь в виде следов в циркониевых минералах; это пример того, что называется «маскировкой» (Гольдшмидт [6]), когда присутствие редких элементов затемняется присутствием основного элемента с близкими свойствами. Другим примером является галлий, следы которого всегда присутствуют в алюминиевых минералах. Связь между галлием и алюминием более случайна, чем в вышеупомянутой паре. Ни рубидий, ни таллий не образуют своих минералов, ибо ионы этих элементов замещают калий в решетках калиевых минералов.

Распространение таллия и рубидия в различных типах минералов

а) *Лепидолит и циннвальдит.* Литиевые слюды наиболее богаты таллием и рубидием. Стивенс [13] утверждает, что для лепидолитов характерно обогащение рубидием, и приводит 1,35% Rb_2O в качестве среднего содержания для лепидолита. Среднее содержание Rb_2O для 8 образцов лепидолитов из пегматита Варутреск (Швеция) — 1,8%, а для 15 анализов, приведенных в этой статье, — 1,6% (исключая циннвальдит). По полученным данным, наиболее близкое к действительности среднее значение содержания Rb_2O 1,5%, а пределы его колебаний 0,4—0,3%. Было выполнено только 2 анализа циннвальдита, которые

указывают на несколько меньшее содержание рубидия в нем, чем в лепидолите.

Наличие таллия было установлено сначала в лепидолите (Кеннард и Рамбо [9]), причем в литературе описан 1 количественный анализ (Меллор), который устанавливает 0,006% Tl_2O в образце из Мерен (Моравия). Среднее значение для 15 лепидолитов, описанных в данной статье, 0,015% Tl_2O, причем колебания находятся в пределах от 0,005 до 0,023%.

б) *Мусковит.* Большинство мусковитов, богатых литием, показывают тенденцию к обогащению также таллием и рубидием. Это наблюдение не вызывает удивления, поскольку известно обогащение таллием и рубидием лепидолита, а также потому, что довольно часто наблюдаются переходы, хотя и не в виде твердых растворов, между мусковитом и более поздним лепидолитом. В одной из предыдущих статей [1] была показана определенная, хотя и довольно неустойчивая связь между Li_2O и Rb_2O в ряде мусковитов из Намаквaленда. Стивенс [13] показал также, что содержание рубидия (и цезия) увеличивается при увеличении содержания лития в более поздних гидротермально измененных мусковитах. На фиг. 6 показана зависимость содержания Li_2O от Rb_2O в нескольких мусковитах и лепидолитах из различных мест. Несколько определений Li_2O и Rb_2O в мусковитах и лепидолитах взяты у Стивенса [13], несколько определений — у Бергрена [1] для минералов из пегматита Варутреска.

В лепидолитах, проанализированных автором, содержание лития определено не было. Для содержания Li_2O было взято среднее содержание в 4,9%, а для рубидия — 1,5%. На фиг. 6 ясно видно, что рубидия больше в слюдах, богатых литием. Более того, повидимому, у лития имеется тенденция к более резкому накоплению по сравнению с рубидием.

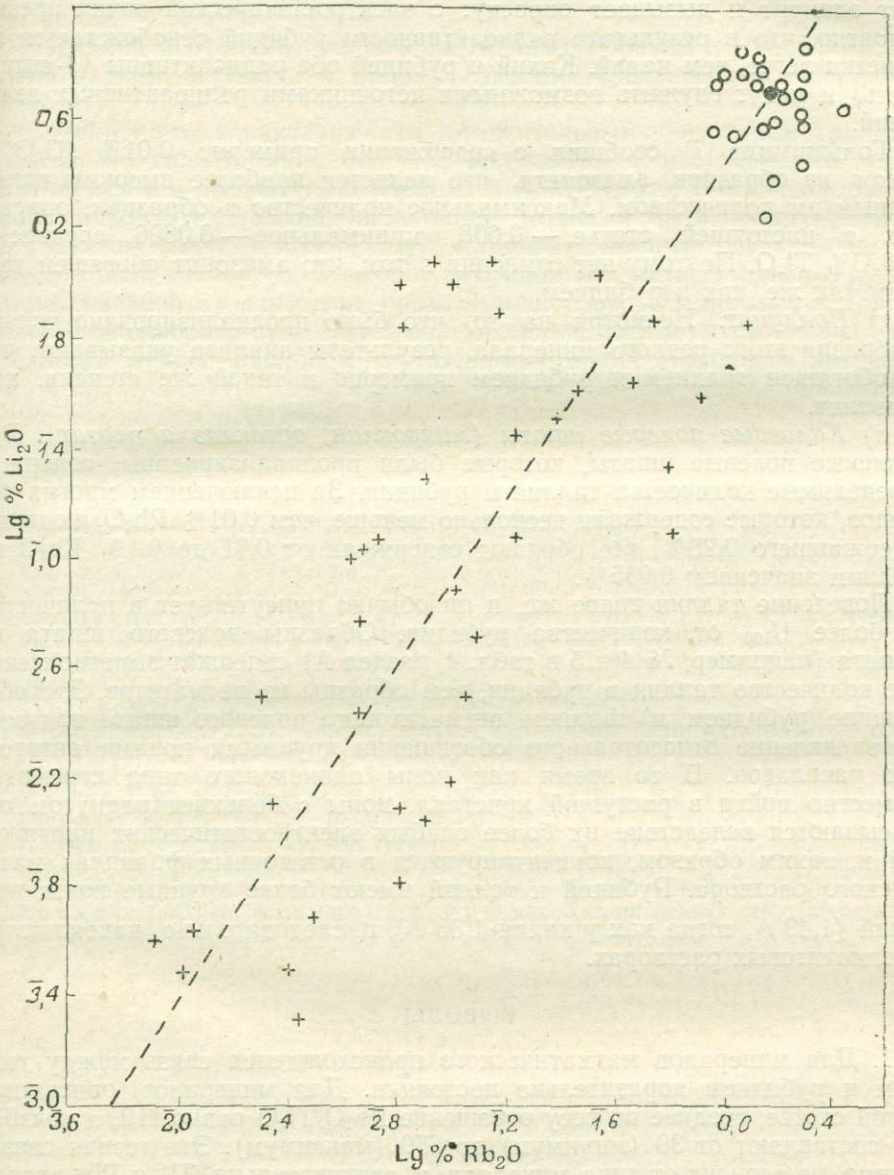
Средние значения таллия и рубидия в слюдах: 0,0016% Tl_2O и 0,10% Rb_2O. Однако эти средние цифры не имеют большого значения, так как содержание таллия и рубидия меняется очень значительно, в связи с чем нельзя даже приблизительно предсказать, в каком количестве можно встретить эти два элемента.

в) *Зеленый микроклин (амазонит).* Исследования Гольдшмидта, Бауэра и Витте [5], а также Толмачева и Филиппова [14] очень определенно указывают на обогащение амазонита рубидием, особенно тех разностей, которые имеют темнозеленую окраску. Анализы 16 образцов амазонита, описанные в настоящей статье, подтверждают эти заключения. По сравнению с обычными микроклинами амазониты значительно обогащены рубидием. Среднее содержание рубидия в 7 образцах амазонита, проанализированных Гольдшмидтом с сотрудниками [5], — 1,0% Rb_2O, в 9 образцах, проанализированных Толмачевым и Филипповым [14], — 0,8%, а в 16 образцах, проанализированных автором, — 0,4%. Первое значение (1,0%), возможно, завышено, так как в подсчет включен анализ образца, содержащего 2,5% Rb_2O, если же исключить это необычно высокое значение, средняя величина будет 0,74%. С другой стороны, последнее значение (0,4%), возможно, занижено, потому что большое количество описанных в настоящей статье образцов имеет бледнозеленую окраску, а такие амазониты обычно бедны рубидием. Принимая во внимание все полученные данные, можно принять среднее значение для содержания рубидия в амазоните равным 0,5—0,6% Rb_2O.

Гольдшмидт [5] предполагал, что введение сравнительно большого количества крупных катионов, таких, как Rb^+, может в результате дефор-

[1] См. статью Аренса и Либенберга в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

мации решетки вызвать зеленую окраску. Нет никаких данных считать, что эта окраска вызвана такими элементами, как медь, хром или ванадий, так как спектры микроклина в отношении этих элементов не отличаются от спектров обычных микроклинов. Нельзя отрицать также



Фиг. 6. *Связь между рубидием и литием в мусковите (крестики) и в лепидолите (кружочки).*

Черный кружок нанесен по среднему содержанию лития (Li_2O 4,9%) и рубидия (Rb_2O 1,5%) в лепидолитах, как указано в тексте.

возможность влияния радиоактивности, которая тоже может обусловливать зеленоватую окраску. Известно, например, что голубая каменная соль обязана своей окраской присутствию свободного натрия, который освободился вследствие радиоактивности. Калий и рубидий в свободном

состоянии, возможно, способны придавать минералу зеленоватый цвет. Из всех калиевых полевых шпатов только один амазонит имеет зеленую окраску, в связи с чем калий не может быть причиной такой окраски.

Ввиду того что амазониты богаты рубидием, возможно, что именно этот элемент и вызывает окраску: с электростатической точки зрения вероятно, что в результате радиоактивности рубидий освобождается из решетки легче, чем калий. Калий и рубидий оба радиоактивны (β-активность) и могут служить возможными источниками радиоактивных излучений.

Гольдшмидт [7] сообщил о содержании примерно 0,01% Tl_2O в одном из образцов амазонита, что является наиболее высоким встреченным им количеством. Максимальное количество в образцах, описанных в настоящей статье, — 0,008, минимальное — 0,0006, среднее — 0,0023% Tl_2O. Поэтому нет сомнения в том, что амазонит обогащен таллием так же, как и рубидием.

г) *Поллуцит.* Несмотря на то, что было проанализировано только 2 образца этого редкого минерала, результаты анализа указывают, что он обогащен таллием и рубидием примерно в такой же степени, как амазонит.

д) *Калиевые полевые шпаты (микроклин, ортоклаз и пертит).* Все калиевые полевые шпаты, которые были проанализированы, содержат определимые количества таллия и рубидия. За исключением многих образцов, которые содержали несколько меньше, чем 0,01% Rb_2O, и одного, содержавшего 0,28%, все образцы содержали от 0,01 до 0,1% Rb_2O со средним значением 0,035%.

Поведение таллия такое же, и он обычно присутствует в количестве не более $^1/_{100}$ от количества рубидия. Образцы полевого шпата из гранита (например, № 4 и 5 в табл. 4, раздел А) содержат заметно меньшее количество таллия и рубидия, чем образцы из пегматитов. Это обогащение рубидием и таллием пегматитового полевого шпата подтверждает явление относительного обогащения крупными ионами остаточных расплавов. В то время как ионы одинакового типа стремятся совместно войти в растущий кристалл, ионы с большим радиусом отбрасываются вследствие их более слабых электростатических притяжений и, таким образом, концентрируются в остаточных фракциях материнского раствора. Рубидий и таллий имеют более крупные ионы, чем калий (1,49 Å, тогда как у калия 1,33 Å), и, следовательно, накопляются в пегматитовых растворах.

ВЫВОДЫ

1. Для минералов магматического происхождения связь между таллием и рубидием поразительно постоянна. Для минералов, описанных в этой статье, среднее по весу отношение Rb_2O/Tl_2O равно 110, а колебания составляют от 30 (минимум) до 650 (максимум). Эта тесная связь, видимо, не зависит от типа минерала, и, следовательно, Tl^+ и Rb^+ входят в различные решетки с одинаковой легкостью.

2. Если отношение Rb_2O/Tl_2O относится к одной и той же территории или генетической провинции, то значение отношения остается почти постоянным в пределах точности анализа: оно приближается к постоянству изотопных отношений.

3. Вследствие того что каждый район характеризуется различным, хотя и постоянным отношением, использование отношения Rb_2O/Tl_2O может помочь разрешению геологических проблем определения возраста и генезиса пород.

4. Причина этой тесной связи между таллием и рубидием заключается, во-первых, в том, что радиусы Tl^+ и Rb^+ одинаковы, и, во-вторых, в том, что в некоторых отношениях химические свойства одновалентного таллия очень близки к свойствам щелочных металлов с большим атомным весом.

5. Таллий и рубидий приурочены главным образом к минералам, богатым калием, а также к одному известному цезиевому минералу — поллуциту.

6. Лепидолит характеризуется относительным богатством таллия и рубидия, но сравнительно большие количества обоих элементов часто встречаются и в амазоните, а возможно, и поллуците. В большинстве образцов альбита ни таллий, ни рубидий не могли быть обнаружены, но в нескольких случаях можно было установить наличие очень малых количеств обоих элементов. Флогопит, мусковит и калиевые полевые шпаты (кроме амазонита) занимают промежуточное положение.

7. Возможно, что существует определенная, хотя и неустойчивая связь в слюдах между рубидием и таллием, с одной стороны, и литием — с другой; мусковиты, относительно богатые литием, всегда обогащены также таллием и рубидием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berggren Th., „Geol. Fören. Förh.", **62**, 182 (1940).
2. Braekken H., Harang Z., „Zeit. Krist. u. Min.", **75**, 538 (1930).
3. Gevers T. W., Partridge F. C., Joubert G. K., „Geol. Survey Mem.", No. 31 (1937).
4. Goldschmidt V. M., Berman H., Hauptmann H., Peters Cl., „Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen", Math.-Phys. Kl., **3**, No. 35, 235 (1933).
5. Goldschmidt V. M., Bauer H., Witte H., „Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen", Math.-Phys. Kl., **1**, No. 4, 39 (1934).
6. Goldschmidt V. M., „Journ. Chem. Soc.", 655 (1937).
7. Goldschmidt V. M., „Skrift. Norske Vid. Akad." Math.-Nat. Kl., No. 4 (1938).
8. Hirsh (Jr.) F. R., „Phys. Rev.", **63**, 93 (1943).
9. Kennard T. G., Rambo A. I., „Am. Min.", **18**, 454 (1933).
10. Mellor J. W., A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, Green and Co., London, **5**, 407.
11. Nel H. J., „Am. Min.", **29**, 443 (1944).
12. Slavin M., „Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.", **10**, 407 (1938).
13. Stevens R. E., Schaller W. T., „Am. Min.", **27**, 525 (1942).
14. Толмачев Ю. М., Филиппов А. И., *О нахождении редких щелочных металлов в амазонитах*, „Доклады АН СССР", I, № 5 (1935).

Л. Х. АРЕНС и У. Р. ЛИБЕНБЕРГ

ОЛОВО И ИНДИЙ В СЛЮДАХ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ[1]

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Спектрохимические анализы показали, что в слюдах всегда содержатся небольшие количества олова. Содержание SnO_2 колеблется от $<0{,}0005$ до почти 0,5%. Экспериментальные исследования показывают, что в образцах, обогащенных оловом, некоторая его часть присутствует в виде касситерита, а другая — в виде изоморфной примеси в кристаллической решетке слюды, возможно, в шестерной координации. В образцах, которые содержат еще меньшие количества олова, все оно находится в виде изоморфной примеси.

В ряде образцов слюд были определены очень малые количества индия (максимально 0,0006% In_2O_3). В этих образцах весь индий, повидимому, находится в виде изоморфной примеси в шестерной координации. Образцы, относительно богатые индием, также богаты и оловом. При этом учитывается возможность радиогенного происхождения индия[2] в результате перехода $Sn^{115} \longrightarrow In^{115}$.

Возможность быстрого определения содержания олова в пегматитовых слюдах может явиться полезной при поисках на олово.

ВВЕДЕНИЕ

Во многих образцах слюд, которые исследовались спектрохимически, было обнаружено олово. В некоторых образцах удалось определить и индий. Вследствие того что мы располагаем недостаточными данными о количестве и распределении этих двух элементов в слюдах, была предпринята попытка количественных определений путем спектрохимического анализа.

Следует отметить, что спектрохимический анализ имеет одно большое преимущество перед всеми другими методами, а именно: зарегистрированный на фотопластинке спектр данного минерала дает указания не только на содержание искомых элементов, но и всех других. Количественные анализы, приведенные в данной статье, получены при изучении содержания рубидия, таллия и лития в слюдах. Пластинки, на которых зафиксированы спектры этих трех элементов, были использованы также для определения олова и индия. При любых других методах анализа слюд на рубидий, таллий и литий присутствие олова и индия не было бы установлено. Можно привести много других таких же примеров.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Общий ход анализа. Техника проведения анализа в основном аналогична описанной одним из авторов ранее (Аренс [1])[3] для спектрохимических определений таллия, рубидия, лития и свинца в минералах. Отсылая читателя к этой статье, мы не приводим здесь деталей работы.

---

[1] L. X. Ahrens, W. R. Liebenberg, Tin and indium in mica, as determined spectrochemicaly, „Am. Min." **35**, No. 7—8 (1950).

[2] Такое предположение требует своего обоснования, которое авторами не дается.— *Прим. ред.*

[3] См. статью Аренса в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

Для анализа на олово и индий использовались линии: Sn 3262, 328 и In 3256,09 (длины волн взяты из таблиц Харрисона).

К счастью, некоторые образцы мусковита (район реки Урэнуп, Намаквaленд, Южно-Африканский Союз) не содержат спектроскопически определимых количеств олова и индия. Эти образцы использовались как основа, к которой добавлялись небольшие количества SnO_2 (касситерита) и In_2O_3. В результате был получен ряд стандартов для содержаний от 0,000032 до 1,0% SnO_2 и In_2O_3. Применение таких стандартов, состав которых химически и физически идентичен анализируемым образцам, дает много выгод при спектрохимическом анализе.

Весьма удовлетворительная чувствительность анализа (0,0005% для олова и приблизительно 0,00003% для индия) была получена при небольшой силе тока (3 ампера). При повторных анализах обычные отклонения для обоих элементов установлены примерно в $\pm$12—15%.

Поправка на наложение линии Mn 3256, 14, *маскирующей линию* In 3256,09. Была сделана попытка применить две спектральные линии индия — In 3256 и In 3258, расположенные близко к линии олова (Sn 3262). *Но линия* In 3258 *много менее чувствительна, чем* In 3256, *и может* быть с трудом замечена лишь для очень немногих образцов. Однако к линии In 3256 нужно относиться с осторожностью, так как в спектрограммах ряда образцов лепидолитов наблюдается наложение на нее линии Mn 3256,14. На это наложение делаются следующие поправки.

Допустим, что при наличии линии Mn 3256,14, интенсивность линий In 3256,09 и Mn 3256,14, измеренная на пластинке, может рассматриваться как простая сумма относительных интенсивностей этих двух линий. Строго говоря, это будет верно только при большом совпадении длин волн обеих линий, и таким образом, возможность считать видимую интенсивность как сумму интенсивностей двух линий зависит от разницы в длинах волн обеих линий и от дисперсии спектрографа. Для указанных линий расстояние на пластинке близко к 0,01 *мм*, так что для применявшегося спектрографа (большой кварцевый спектрограф Хилгера) это расстояние настолько мало, что суммирование интенсивностей вполне возможно. Но так как интенсивность Mn 3256 может быть определена, то разность между общей интенсивностью (In, Mn 3256) и интенсивностью Mn даст интенсивность In 3256.

Относительная интенсивность Mn 3256 в любом образце определялась *следующим образом. Марганец дает несколько линий, близких по длинам* волн с линией Mn 3256, одна из которых — Mn 3248,516 — несколько более интенсивна, чем Mn 3256, и принадлежит к тому же мультиплету. Вследствие того что эти линии принадлежат одному и тому же мультиплету, отношение их интенсивностей постоянно и не зависит от колебания источника возбуждения. Поэтому однажды определенное значение отношения интенсивности этих линий может быть спокойно принято для всех пород и условий горения дуги. Но, конечно, отношение интенсивности Mn 3256 к этой несколько более интенсивной марганцевой линии должно быть установлено в отсутствие индия, для чего применяются синтетические стандарты.

Сьюард [2] исследовал интенсивности линий спектра марганца и из значений их нашел отношение Mn 3248/In 3256 равным 0,61. Мы также произвели измерения отношения интенсивности этих линий и получили значение 0,57, что достаточно хорошо согласуется с измерениями Сьюарда. Для поправок применялись значения 0,57 и 0,61.

Если в спектрограмме линия Mn 3248 отсутствует, то наложения *линии* Mn 3256 *на линию* In 3256 *тоже нет; если же линия* Mn 3248 присутствует, то для получения интенсивности линии Mn 3256 поправка

производится путем вычитания 0,59 интенсивности Mn 3248 из суммарной интенсивности линий Mn, In 3256. До внесения этих поправок фон исправляется обычным путем. Явление наложения линии Mn 3256 наблюдается не во всех случаях. Ни один образец мусковита не дал наложения этой линии, тогда как в некоторых образцах лепидолитов линия при λ 3256 явно принадлежит только марганцу. В 3 образцах, для которых можно было внести поправку, величина последней колебалась от 10 до 50%.

Весьма благоприятным для поправок на наложение является то обстоятельство, что марганец и индий улетучиваются из пламени вольтовой дуги весьма различно. Индий в слюдах обладает большой летучестью, и максимум интенсивности его линий наблюдается во время первого периода горения дуги, когда наиболее интенсивны также спектры щелочных металлов. Наряду с этим линии марганца достигают максимума интенсивности после улетучивания большого количества щелочных металлов. Вследствие несовпадения во времени максимумов интенсивности линий марганца и индия внесение поправок упрощается, поскольку наложение линий может быть сведено до минимума съемкой только первого периода при каждой экспозиции. Помогают также малая сила тока и отсутствие примеси угольного порошка, вследствие чего избирательная летучесть на первом периоде горения дуги становится еще более заметной и интенсивность накладывающейся линии еще более уменьшается.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ

Результаты определений содержания индия и олова в образцах слюд даются в табл. 1. Большинство образцов взято из пегматитов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

а) *Олово.* Присутствие олова в слюдах было отмечено С. А. Боровиком [3], который приводит только качественные данные. Из табл. 1 видно, что олово в малых количествах является постоянным составляющим в слюдах. Найденные количества олова весьма различны: от менее чем 0,0005 до 0,4—0,5% SnO_2. Последние содержания являются максимальными из наблюдавшихся в слюдах. Бо́льшая часть образцов содержала от 0,005 до 0,05% SnO_2. Форма, в которой находится олово в структуре слюд, весьма проблематична. Боровик считает, что в исследованных им образцах мусковита олово находится в виде изоморфной примеси. Он растворял свои образцы в HF и после фильтрования анализировал остаток от выпаренного фильтрата, а также нерастворимый остаток. Бо́льшая часть олова была найдена в фильтрате; предполагая, что касситерит не разрушается при действии HF, он заключил, что в исследовавшихся образцах слюд олово находится в виде изоморфной примеси.

Ряд обогащенных оловом и описанных в данной работе образцов исследовался микроскопически: во многих из них наблюдались включения касситерита. Количество включений касситерита кажется, однако, недостаточным при сравнении с такими высокими содержаниями олова, как 0,4%. Была сделана обработка HF, как описано выше, причем спектрохимические анализы показали значительные содержания олова как в фильтрате, так и в остатке.

Повидимому, в образцах, обогащенных оловом, этот элемент находится частью в виде включений касситерита и частью как изоморфная примесь.

Таблица 1

СОДЕРЖАНИЕ ОЛОВА И ИНДИЯ В СЛЮДАХ

№ образца	Местонахождение	SnO_2, %	In_2O_3, %
	А. Мусковит		
1	*Майка Сайдинг, северо-восточный Трансвааль*	0,007	< 0,00003
2	Слюдяной рудник, район реки Салати, северо-восточный Трансвааль	0,0085	< 0,00003
3	Близ Майка Сайдинг, северо-восточный Трансвааль	0,014	< 0,00003
4	Рудник Годва Лейдсдорп, северо-восточный Трансвааль	0,030	< 0,00003
5	Рудник Маори, район реки Олифант, Трансвааль	0,0019	< 0,00003
6	То же	0,0088	< 0,00003
7	*Порт Иелланд, Зулуленд*	0,015	< 0,00003
8	Отжимбойо, Юго-западная Африка	0,073	0,00007
9	Близ Узакос, Юго-западная Африка	0,16	0,00008
10	Узакос, Юго-западная Африка	0,075	0,0002
11	Эронго, месторождение олова, Юго-западная Африка	0,40	0,0003
12	Район реки Урэнуп, Намаквaленд	0,001	< 0,00003
13	То же	0,0005	< 0,00003
14	„ „	0,0005	< 0,00003
15	„ „	0,0005	< 0,00003
16	„ „	0,001	< 0,00003
17	„ „	0,0015	< 0,00003
18	Район реки Урэнуп, Намаквaленд	0,009	< 0,00003
19	То же	0,011	< 0,00003
20	„ „	0,010	< 0,00003
21	„ „	0,0005	< 0,00003
22	„ „	0,0017	< 0,00003
23	„ „	0,002	< 0,00003
24	Район реки Иллово, Мид Иллово, Наталь	0,13	< 0,00003
25	*Близ Иоганнесбурга, Трансвааль*	0,026	< 0,00003
26	Штайнкопф Резерв, Намаквaленд	0,20	0,00034
27	Ноемаас близ Штайнкопфа, Намаквaленд	0,0072	< 0,00003
28	Кенхардт, Намаквaленд	0,070	< 0,00003
29	*Джордж, Капская провинция*	0,011	0,00003?
30	Си-Пойнт, Капская провинция	0,09	< 0,00003
31	Сэлисбэри, Южная Родезия	0,004	< 0,00003
32	Южная Родезия	0,013	< 0,00003
33	Букко, Кения	0,068	< 0,00003
34	Стоунхэм, Мэн, США	0,45	< 0,00003

Продолжение табл. 1

№ образца	Местонахождение	SnO_2, %	In_2O_3, %
35	Северная Каролина, США	0,0048	< 0,00003
36	Габель, Силезия	0,0035	< 0,00003
37	Скуттеруд, Норвегия	0,0032	< 0,00003
38	Циллертальские Альпы, Тироль	0,02	< 0,00003
	Б. Биотит		
39	Сен-Стефен, Корнуолл	0,004	< 0,00003
40	Миасс, СССР	0,0062	< 0,00003
41	Рудные горы, Германия	0,0083	< 0,00003
42	Район реки Иллово, Мид-Иллово, Наталь	0,013	< 0,00003
	В. Лепидолит		
43	Блэк Хиллс, Южная Дакота, США	0,08	0,0005
44	Мэн, США	0,039	< 0,00003
45	Округ Сан Диего, Калифорния	0,0085	< 0,00003
46	Пала, Калифорния	0,011	< 0,00003
47	Португальская Восточная Африка	0,0027	< 0,00003
48	Уормбэтс, Юго-западная Африка	0,0005	< 0,00003
49	Арандис, Омаруру, Юго-западная Африка . . .	0,018	< 0,00003
50	Оконгава Ост. 72. Карибиб, Юго-западная Африка	0,002	0,00003
51	То же	0,0015	0,00003
52	Высота Альбрехтс, Юго-западная Африка . . .	0,02	0,00004
53	Омаруру, Юго-западная Африка	0,09	0,0006
54	Джакалсуотер, Намаквaленд	0,0005	< 0,00003
55	„ „	0,0005	< 0,00003
	Г. Флогопит		
56	Антверп, штат Нью-Йорк, США	0,0005	< 0,00003
57	Берджс, Онтарио, Канада	0,0005	< 0,00003
58	Лул Коп, восточный Трансвааль	0,002	< 0,00003
	Д. Другие		
59	Циннвальдит — Циннвальд, Саксония, Германия	0,44	< 0,00003
60	Манганофиллит — Лангбан, Швеция	0,0023	< 0,00003
61	Маргарит — Честер, Массачусетс, США	0,039	< 0,00003

Образцы, относительно бедные оловом, показали под микроскопом отсутствие касситерита, и в них все олово, возможно, находится в виде изоморфной примеси.

Ионный радиус Sn^{4+} — наиболее устойчивого иона олова — равен 0,68 Å [1], и Sn^{4+} может входить в решетку слюд в шестерной координации.

б) *Индий.* Геохимию индия в минералах Финляндии изучал Эрёметсе, и в одном из семи изучавшихся им образцов мусковита был найден индий в количестве 0,0001%. В образцах изучавшихся нами слюд индий был точно определен в пяти из тридцати восьми образцов мусковита и в трех из тринадцати образцов лепидолита.

Сомнительные следы (~0,00003% In_2O_3) были определены в нескольких образцах слюд. Радиус стабильного иона индия (In^{3+}) равен 0,92 Å. Хотя ион таких размеров несколько велик для широкого замещения, он, возможно, способен входить в решетку слюд в шестерной координации, и, видимо, следы индия в слюде присутствуют как изоморфная примесь. Эрёметсе изучал распространение индия в силикатах и описал необычные амфиболы из Финляндии, в которых было найдено 0,1—1,0% индия.

Связь олова и индия в слюдах. Каждый из 7 образцов слюд, которые содержали относительно высокие количества индия (более 0,00005% In_2O_3), содержал также необычно высокие количества олова.

Соответствующие данные, взятые из табл. 1, приводятся в табл. 2.

Таблица 2

СОДЕРЖАНИЕ ОЛОВА И ИНДИЯ В СЛЮДАХ

№ образца из табл. 1	SnO_2, %	In_2O_3, %	№ образца из табл. 1	SnO_2, %	In_2O_3, %
8	0,073	0,00007	26	0,20	0,00034
9	0,16	0,00008	43	0,08	0,0005
10	0,075	0,0002	53	0,09	0,0006
11	0,40	0,0003			

Работа Истмена [5] привлекла внимание к вопросу о совместном нахождении олова и индия в минералах. Истмен [6] использует ассоциацию Sn—In для подтверждения сделанного им ранее предположения, что Sn^{115}, распадаясь, превращается в In^{115}. Следует напомнить, что Sn^{115} и In^{115} являются соседними изобарами, а существование такой пары изобаров идет вразрез с правилом ядерной стабильности.

Маттаух и Флюгге [7] и Коман [8] также указывали на то, что в паре Sn^{115} и In^{115} олово должно быть неустойчивым и переходить с помощью захвата орбитального электрона в In^{115}.

Это было бы, конечно, удовлетворительным объяснением связи In и Sn в докембрийских слюдах, имеющих возраст $750 \cdot 10^6$ лет или более. Однако прямые наблюдения не подтверждают значительного распада Sn^{115}. Так, наблюдения над активностью, произведенные Русиновым и Игельницким [9], не могли вскрыть этого возможного превращения олова, а Аренс [10] определил, что пегматитовый касситерит (юго-восточная Манитоба, Канада), имеющий максимальный возраст $2100 \cdot 10^6$ лет, содержит только сомнительные следы In в 0,0001% или менее. Следовательно, весьма обычная связь In и Sn не может быть объяснена превращением Sn в In в результате электронного захвата.

[1] По В. М. Гольдшмидту, ионный радиус Sn^{4+} 0,74 Å. — *Прим. ред.*

Как хорошо известно, олово концентрируется в поздних пегматитовых эманациях; возможно, подобно этому, и индий мог концентрироваться в остаточных растворах вследствие сравнительно больших размеров In^{3+} (в шестерной координации), что могло обусловить вытеснение его более мелкими ионами (Fe, Mg, Al) в минералах более ранней кристаллизации.

Присутствие олова в слюдах как возможный поисковый признак на олово. Было проанализировано несколько образцов слюд из различных пегматитов двух районов: Узакос-Карибиб-Амаруру (Юго-западная Африка) и с реки Урэнуп в Намаквеленде. В первом районе многие образцы мусковита (№ 8, 9, 10 и 11 из табл. 1) необычайно богаты оловом, особенно образец из Эронго (№ 11) (отобран из пегматита близ оловянного рудника), который содержит около 0,4% SnO_2. Обычно все образцы из района Узакос-Карибиб-Амаруру, связанные с гранитными пегматитами, содержат включения касситерита. Образцы с реки Урэнуп лишены касситерита (Вилларс [1]), и все 12 образцов мусковита из этого района (№ 12—25 из табл. 1) показывают необычно низкие содержания олова.

Хотя эти данные и немногочисленны, они все же указывают, что если в слюдах из пегматитов обнаружено характерное обогащение оловом, то в данном районе могли образоваться оловянные месторождения. Низкое же содержание олова в мусковите показывает, что район, вероятно, лишен таких месторождений.

В районе развития пегматитов образцы слюды из них могут быть собраны довольно быстро. Также быстро могут быть произведены спектрохимические анализы образцов, а результаты этих анализов могут дать указание на то, что данный район, возможно, перспективен на олово. Можно добавить, что другие обычные пегматитовые минералы (альбит, микроклин и кварц) не содержат определимых количеств олова и поэтому бесполезны как возможные индикаторы при поисках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ahrens L. H., Geochemical studies on some of the rarer elements in South African minerals and rocks, No. 2, The geochemical relationship between thallium and rubidium in minerals of igneous origin, „Trans. Geol. Soc. S. Africa", **XLVII**, 207—231 1945.
2. Seward R. S., Intensity measurements in the spectrum of manganese, „Phys. Rev.", 37, 344—361 (1931).
3. Боровик С. А., О нахождении олова в слюдах, „Доклады АН СССР", **XIV**, № 6 (1937).
4. Erämetsä O., On the distribution of indium in Finnish minerals and its association with other metals, „Ann. Acad. Sci. Fennicae", ser. A, **51**, No. 1 (1938).
5. Eastman E. D., Indication of a genetic relation between indium and tin, „Phys. Rev.", **52**, 1226—1227 (1937).
6. Eastman E. D., Energy and stability related to composition of atomic nuclei, „Phys. Rev.", **46**, 1—16 (1934).
7. Mattauch J., Fluegge S., Nuclear physics tables and an introduction to nuclear physics, Interscience Publishers, New York, **104**, 1946.
8. Kohman T. P., Limits of beta-stability, „Phys. Rev.", **73**, 16—21 (1948).
9. Русинов Л. И., Игельницкий Я. М., Об устойчивости соседних изобаров, „Доклады АН СССР, XLIX, № 5 (1945).
10. Ahrens L. H., Evidence of geological age ahainst decay of Sn^{115} by electron capture, „Nature", **162**, 313 (1948).

[1] Личное сообщение (1949 г.)

Г. В. ДЖАФФ

РОЛЬ ИТТРИЯ И ДРУГИХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРУППЕ ГРАНАТА[1]

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В гранатах весьма распространены некоторые редкие элементы, особенно иттрий, скандий и цинк. Частая встречаемость некоторых из них в особых разновидностях гранатов заставляет предположить наличие здесь явлений изоморфизма. Иттрий сравнительно обилен в спессартинах. В некоторых богатых марганцем гранатах он встречается в концентрациях, превышающих 2% Y_2O_3. Частая ассоциация иттрия и марганца в спессартинах заставляет думать, что ионы Y^{3+} с ионным радиусом 1,06 Å заместили ионы Mn^{2+}, имеющие ионный радиус 0,91 Å (радиусы даны по Гольдшмидту). Схема замещения такова: $Y^{3+}Al^{3+}$ замещают $Mn^{2+}Si^{4+}$. Скандий встречается в наибольших количествах в пиропах. Ионы Sc^{3+} с ионным радиусом 0,83 Å могут замещать ионы двухвалентного Mg (0,78 Å) и, возможно, двухвалентного Fe (0,83 Å) в альмандинах. Цинк обычен в гранатах, богатых марганцем, железом и магнием. Ионы двухвалентного цинка (0,83 Å) могут замещать ионы двухвалентного железа.

Кроме того, в гранатах определены Ga, Ti, Cr, Na, Li, Dy, Gd, Ho, Yb, Er, La, Ce, Nd, Pr, Sr, F, V, B, Be, Ge, Sn, Pb, Cu и Nb. В данной работе рассматриваются их предполагаемые изоморфные связи с основными компонентами.

В работе приведены следующие фактические данные: семь количественных определений иттрия, качественные спектроскопические анализы более 70 гранатов и спектрографические анализы двух иттриевых осадков, полученных из спессартинов.

ВВЕДЕНИЕ

Гранаты являются группой минералов с вполне определенным химическим составом, физическими свойствами и геологическими условиями образования. Изучение связи между химическим составом и физическими свойствами в этой группе минералов производилось Фордом [7], Стокуеллом [29], Винчеллом [31], Менцером [18], Флейшером [6] и Левиным [17]. Другие исследователи, как Херитш [12] и Райт [32], обратили особое внимание на единственную в своем роде связь различных гранатов с определенными геологическими условиями. Однако о редких элементах в гранатах опубликовано сравнительно мало данных.

Настоящее исследование предпринято, чтобы установить содержание иттрия и некоторых других редких элементов в гранатах; проверить предположения о существовании в гранатах изоморфных замещений; установить связь между составом редких элементов и типом пород, в которых они встречаются. В число редких элементов, определенных в настоящем исследовании, входят: Y, Sc, Zn, Ga, Ti, Na, Li, Cr, Dy, Gd, Ho, Er, Yb, La, Ce, Nd, Pr, Sr, V, B, Ge, Be, Sn, Pb, Cu, F и Nb. Иттрий, который ранее считался редким или необычным элементом в гранатах, оказался очень постоянным редким элементом в спессартиновых гранатах, где количество его иногда достигает 2% Y_2O_3.

---

[1] H. W. Jaffe, The role of yttrium and other minor elements in the garnet group, „Am. Min.“, **36**, No. 1—2, 133—155 (1951).

Таблица 1

ВИЗУАЛЬНЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ ГРАНАТОВ

Условные обозначения:

М . . . . . главные составляющие (более 5%)
м . . . . . второстепенные составляющие (от 0,5 до 5%)
т . . . . . рассеянные составляющие (менее 0,5%)
— . . . . . элемент отсутствует

№ образца	Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Si	Zn	Cr	Ti	Y	Sc	Li	Na	Sr	V	F	Ga	Nb
Группа I. Гранаты, богатые марганцем																		
1	т	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	—	т	—	—	—	т	—
2	м	М	М	М	М	М	т	—	т	т	т	—	т	—	—	—	т	—
3	т	т	М	М	М	М	т	—	т	м	т	т	—	—	т	т	т	—
4	т	т	М	М	М	М	т	—	т	т	т	т	—	—	—	т	т	—
5[1]	м	т	м	М	М	М	т	—	т	т	—	т	т	—	—	т	т	—
6	м	м	М	М	М	М	т	—	т	м	т	—	т	—	—	—	т	—
7	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	—	т	—	—	—	т	—
8	м	т	М	М	М	М	т	т	т	т	т	т	т	—	—	—	т	—
9	т	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	т	т	—	—	—	т	—
10	т	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	—	—	—	—	—	т	—
11	т	М	М	М	М	М	т	—	т	т	т	—	т	—	—	—	т	—
12	м	т	М	М	М	М	т	—	т	м	т	т	т	—	—	—	т	—
13	т	м	М	М	М	М	т	—	т	м	т	—	—	—	—	—	т	—
14	м	т	М	М	М	М	т	—	т	м	т	т	т	—	—	—	т	—
15	м	т	М	М	М	М	т	—	т	—	—	—	т	—	—	—	т	—
16	т	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	т	т	—	—	—	т	—
17	т	м	М	М	М	М	т	—	т	т	т	т	т	—	—	—	т	—
18	т	т	М	М	М	М	т	—	т	т	т	т	т	—	—	—	т	—
19	т	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	—	т	—	—	—	т	—
20	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	—	т	—	—	—	т	—
21	м	т	М	М	М	М	т	—	т	т	т	—	т	—	—	—	т	—
22	т	м	М	М	М	М	т	—	т	т	т	—	т	—	—	—	т	—
23	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	т	т	—	—	—	т	—
24	т	М	М	М	М	М	т	—	т	т	—	т	т	—	—	—	т	—
25	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	т	т	т	—	—	—	т	—
26	т	т	М	М	М	М	т	—	т	т	—	т	т	—	—	т	т	—
27	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	—	—	—	—	—	т	—
28	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	—	т	—	—	—	т	—
29	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	т	т	т	—	—	—	т	—
30	м	м	М	М	М	М	т	т	м	т	т	т	т	—	—	—	т	—
31	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	—	т	—	—	—	т	—
32	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	т	—	т	—	—	—	т	—
33	м	м	М	М	М	М	т	т	т	т	—	—	т	—	—	т	т	—
34	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	т	т	т	—	—	т	т	—
35	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	т	т	т	—	—	—	т	—
36	т	т	М	М	М	М	т	—	т	т	—	т	—	—	—	—	т	—
37	т	м	М	М	М	М	т	—	т	т	т	т	т	—	—	т	т	—
38	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	т	—	—	—	—	т	—
39[2]	м	м	М	М	М	М	т	—	т	т	—	т	—	—	—	—	т	—
40	т	м	М	М	М	М	т	—	—	м	т	—	—	—	—	—	т	—

[1] Спектроскопические следы Sn и Ge.
[2] Меди меньше чем 0,5%.

Продолжение табл. 1

№ образца	Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Si	Zn	Cr	Ti	Y	Sc	Li	Na	Sr	V	F	Ga	Nb
Группа II. Гранаты, богатые магнием																		
41	м	М	М	м	М	М	т	—	т	т	т	—	т	—	—	—	—	—
42	м	М	М	м	М	М	т	—	т	т	т	—	—	—	—	—	т	—
43	м	М	М	м	М	М	т	—	т	т	т	—	т	—	т	—	—	—
44	м	М	М	м	М	М	т	—	т	—	—	—	т	—	т	—	—	—
45	м	М	М	м	М	М	т	—	т	—	т	—	т	—	—	—	—	—
46	м	М	М	м	М	М	т	т	т	т	т	—	т	—	—	—	—	—
47	м	М	М	м	М	М	т	—	т	т	т	—	—	—	—	—	т	—
48	м	М	М	т	М	М	т	—	т	—	т	т	т	—	—	—	—	—
49	м	М	М	т	М	М	т	—	т	—	т	—	т	—	—	—	—	—
50	М	М	М	м	М	М	т	—	т	т	т	т	т	—	—	—	т	—
51	м	м	М	м	М	М	т	—	т	т	—	—	—	—	—	—	—	—
52	м	м	М	м	М	М	—	т	т	—	—	—	т	—	—	—	т	—
53	М	М	М	м	М	М	—	т	т	—	т	—	—	—	—	—	т	—
54	М	М	М	м	М	М	т	—	т	—	—	—	т	—	—	—	т	—
55	м	М	М	м	М	М	—	—	т	—	—	—	—	—	—	—	—	—
56	м	М	М	т	М	М	—	т	т	—	т	—	—	—	—	—	—	—
57	т	М	М	м	М	М	—	т	м	т	—	—	т	—	—	—	—	—
58	м	М	М	т	М	М	—	—	т	т	т	—	т	—	—	—	—	—
59	м	М	М	м	М	М	т	т	т	т	т	т	т	—	т	—	т	—
60	м	М	М	т	М	М	—	т	м	—	—	—	т	—	—	—	—	—
61	м	М	М	м	М	М	т	т	т	т	т	—	т	—	—	—	т	—
62	М	М	М	м	М	М	т	т	т	—	—	—	—	—	—	—	—	—
63	м	М	М	м	М	М	т	т	т	—	т	—	—	—	—	—	—	—
64	м	М	М	м	М	М	т	т	т	—	т	т	—	—	—	—	т	—
65	т	М	М	м	М	М	т	т	т	т	т	—	—	—	—	—	т	—
Группа III. Гранаты, богатые кальцием																		
66	М	т	М	т	м	М	—	—	т	—	—	—	—	—	—	—	—	—
67	М	т	М	м	м	М	т	—	т	—	—	—	т	—	—	—	т	—
68	М	м	М	м	М	М	т	т	т	т	—	—	т	т	—	т	т	—
69	М	т	М	м	М	М	т	—	т	—	—	—	т	—	—	—	—	—
70	М	М	М	м	м	М	т	—	М	—	—	—	т	—	—	—	—	т
71	М	т	м	т	М	М	т	т	т	—	—	—	т	т	—	—	т	—
72	М	М	М	м	М	М	—	м	т	—	т	—	т	—	—	—	—	—
73	М	м	М	м	т	М	—	—	т	—	—	—	т	—	—	—	—	—
74	М	м	м	т	М	М	—	М	м	—	—	—	—	—	т	—	т	—
75	М	м	м	м	М	М	—	т	т	—	—	—	т	—	—	т	—	—
76	М	т	М	м	М	М	—	—	т	—	—	—	—	т	—	—	—	—
77	М	т	М	м	м	М	т	—	т	—	—	—	—	—	—	—	—	—
78	М	т	М	т	т	М	—	—	м	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечания:

1) 2 граната из пегматита Пала, Калифорния, содержали также спектроскопические следы Ge, Sn, B и Zn.

2) Андрадит из Бимервилля показал свыше 1% Si, Al, Ca, Fe и Ti; 0,x% Mg и Mn; 0,0x% Y, Yb и Be и спектроскопические следы Cu и Pb.

Продолжение табл. 1

Характеристика анализированных образцов

№ образца	Местонахождение	Порода	Показатель преломления
1	Рудник Браун Дерби, округ Гэннисон, Колорадо	Пегматит	1,821
2	Хэккетстоун, штат Нью-Йорк	Гранитогнейс	1,820
3	Уилдомар, Калифорния	Пегматит	1,820
4	Нью Мексико	»	1,805
5	Эмилия Картхауз, Виргиния	»	1,803
6	Бразилия	»	1,814
7	Ционвилл, Северная Каролина	»	1,826
8	Рудник Готта Уолден, Портланд, Коннектикут	»	1,812
9	Бергдорф, Айдахо	Тяжелый песок	1,819
10	Каньон Анэуин, округ Меза, Колорадо	Гранит	—
11	Обер Крик, Аляска	Золотая россыпь	—
12	Округ Геннисон, Колорадо	Пегматит	1,820
13	Северная Каролина	»	—
14	Киарфвет, Швеция	—	—
15	Брокен Хилл, Новый Южный Уэльс, Австралия	—	—
16	Хаддам, Коннектикут	Пегматит	—
17	Рэймонд, Мэн	»	—
18	Рамона, Калифорния	»	—
19	Ашафербург, Бавария	—	—
20	Гилфорд Картхауз, Коннектикут	Пегматит	—
21	Нэтроп, Колорадо	Риолит	1,820
22	Штат Мэн	Пегматит	1,810
23	Округ Монтгомери, Мэриленд	»	—
24	Округ Янси, Северная Каролина	»	—
25	Спрюс Пайн, Северная Каролина	»	1,808
26	Монета, Виргиния	»	1,803
27	Порт Юнион, Джорджия	»	1,803
28	Западный Хаули, Массачусетс	»	1,800
29	Западный Кеннингхэм, Массачусетс	»	—
30	Район гор Кинг, Южная Каролина	»	—
31	Болд Ноб, Северная Каролина	»	—
32	Госсан Лид, Виргиния	»	—
33	Округ Мэкон, Джорджия	»	—
34	Джеффри, Южная Каролина	»	—
35	Шутинг Крик, Виргиния	»	—
36	Штриген, Силезия	—	—
37	Нью-Мексико	Пегматит	—
38	Фэйрфакс, Виргиния	—	—

Продолжение табл. 1

№ образца	Местонахождение	Порода	Показатель преломления
39	Северная Каролина	Пегматит	—
40	» »	»	—
41	Бэрлингтон, Вермонт	Слюдистые сланцы	—
42	Местонахождение неизвестно	Хлоритовые сланцы	—
43	Озеро Аваланч, округ Эссекс, Нью-Йорк	Габбро	1,780
44	Горы Гоур, Нью-Йорк	Массивный гранит	—
45	Местонахождение неизвестно	Гранитогнейс	—
46	Мак Колл, Айдахо	Тяжелый песок	—
47	Вайоминг	Глаукофановые сланцы	—
48	Калифорния	Слюдистые сланцы	—
49	Северная Каролина	» »	—
50	Честер, Вермонт	» »	—
51	Сент Мэрис, Айдахо	Россыпь	—
52	Бэрнсвилл, Северная Каролина	—	—
53	Местонахождение неизвестно	Слюдистые сланцы	—
54	» »	Гнейс	—
55	Форт Врангель, Аляска	—	1,807
56	Хаук, Северная Каролина	Сланцы	—
57	Округ Лэмпкин, Джорджия	—	—
58	Нью-Йорк, штат Нью-Йорк	Манхеттанские сланцы	—
59	Мерониц, Чехословакия	Серпентин	—
60	Местонахождение неизвестно	—	—
61	8 *км* к северо-востоку от Диллардо, Джорджия	Биотитовые гнейсы	—
62	Эвери, Айдахо	—	—
63	Округ Митчелл, Северная Каролина	—	—
64	Нью-Мексико	—	—
65	Джорджия	Сланцы	—
66	Округ Эссекс, Нью-Йорк	Диопсид, волластонит, тактит	—
67	Горы Сиерра, Калифорния	Тактит	—
68	Западный Адирондак, Нью-Йорк	Пироксеновые скарны	—
69	Чула Виста, Калифорния	Тактит	—
70	Колорадо Спрингс, Колорадо	—	—
71	Ксалосток, Мексика	—	1,742
72	Санта Фе, Аризона	—	—
73	Остров принца Руперта	Тактит	—
74	Калифорнийская пустыня	Диопсид, везувиан, тактит	—
75	Демократ, Северная Каролина	—	—
76	Калифорния	Тактит	—
77	Фэйрфилд, Айдахо	—	—
78	Сиерры, Калифорния	Тактит	—

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

В ходе исследования было изучено более 70 гранатов. Все они подверглись визуальному спектроскопическому анализу, причем применялись оборудование и методы, описанные Петерсоном, Кауфманом и Джаффом [22], Гэбриелом, Джаффом и Петерсоном [8] и Джаффом [16].

Спектроскопически при концентрациях не более 0,1% в гранатах были определены следующие элементы: Fe, Mn, Ca, Mg, Al, Cr, V, Ti, Sc, Y, Ga, Na, Li, Zn, Sr, Nb и F.

Иттрий является обычной составной частью спессартинов, причем он может быть определен спектроскопически в концентрациях ниже 0,01%.

Таблица 2

Y_2O_3 В СПЕССАРТИНАХ

№ образца из табл. 1	Местонахождение	Порода	Y_2O_3, %
2	Хэккетстаун, Нью-Йорк . . .	Гранито-гнейсы	0,29
3	Уилдомар, Калифорния	Пегматит	2,48 [1]
4	Нью-Мексико	„	0,10
8	Портланд, Коннектикут . . .	„	0,14
12	Гэннисон, Колорадо	„	1,36 [2]
37	Нью-Мексико	„	0,26
	Горы Элк близ Лас Вегас, Нью-Мексико	„	2,01 [3]
	Шрайберхау	Данных нет	2,64 („YO“)
	Иизака, Япония	Пегматит	2,45 (редкие земли)

[1]) Спектроскопические следы (Sc, Gd, Dy, La, Ce, Nd, Pr)$_2O_3$.
[2]) Спектроскопические следы (Dy, Gd)$_2O_3$.
[3]) Спектроскопические следы (Yb, Dy, Er, Ho)$_2O_3$

Было сделано семь количественных определений Y_2O_3 по методу Минами [20]. Образец растворялся в концентрированной плавиковой кислоте для удаления кремния, а остаток обрабатывался очень слабой плавиковой кислотой. Затем остаток растворялся и снова осаждался в концентрированном растворе едкого калия, растворялся в соляной кислоте и осаждался аммиаком. Осадок растворялся, раствор выпаривался до очень малого объема и редкоземельные элементы осаждались щавелевой кислотой. После отстаивания в течение от 12 до 24 час. оксалаты редких земель фильтровались и прокаливались.

Для оценки этого метода читателю рекомендуется ознакомиться со статьей Сахама и Вехетало [25].

В добавление к визуальному спектроскопическому и количественному аналитическому определениям в двух случаях применялись спектрографические анализы. Полученные из спессартинов два прокаленных остатка были исследованы полуколичественным спектрографическим анализом для определения их чистоты в отношении Y_2O_3 и для определения каких-либо других редких земель, которые могли соосадиться вместе с Y_2O_3. В обоих случаях были определены следы иттриевых земель — Dy и Gd. В одном из образцов оказались также следы цериевых земель — La, Ce, Nd и Pr.

Данные визуальных спектроскопических анализов приведены в табл. 1, количественных анализов иттрия — в табл. 2, полных анализов четырех иттриевых гранатов — в табл. 3, а полуколичественных спектрографических определений двух осадков иттрия — в табл. 4.

Таблица 3

ПОЛНЫЕ АНАЛИЗЫ ЧЕТЫРЕХ ИТТРИЕВЫХ СПЕССАРТИНОВ

Окислы	Шрайберхау	Горы Элк, Нью-Мексико	Округ Гэннисон, Колорадо	Инзака, Япония
SiO_2	35,83	34,99	36,84	34,95
Al_2O_3	20,65	20,76	20,75	14,80
B_2O_3	—	—	—	0,15
Fe_2O_3	—	—	—	16,60
Y_2O_3	2,64 („YO“)	2,01 [1]	1,36 [2]	2,45 („RE“)
MnO	8,92	29,60	16,80	22,28
FeO	31,52	10,76 (общее Fe)	21,51	—
MgO	—	0,17	Следы	—
CaO	0,76	1,17	1,95	4,52
BeO	—	—	—	0,39
Na_2O	—	—	Следы	1,67
K_2O	—	—	—	0,16
H_2O	—	0,75	0,76	0,45
CO_2	—	—	—	0,41
Сумма . . .	100,32	100,12	99,97	98,83

[1]) Спектроскопические следы (Yb, Dy, Er, Ho)$_2O_3$.
[2]) Спектроскопические следы (Sc, Dy, Gd)$_2O_3$

СВЯЗЬ СОСТАВА ГРАНАТОВ С ВКЛЮЧАЮЩИМИ ИХ ПОРОДАМИ

Многие исследователи, особенно Райт [32] и Херитш [12], указывали на единственную в своем роде связь пяти главных типов граната (спессартина, альмандина, пиропа, гроссуляра и андрадита) с типами пород, в которых они встречаются. Прежде чем обсуждать наличие изоморфизма в группе граната, необходимо остановиться на выводах Райта. Райт выбрал 223 граната, для которых в литературе имелись полные количественные аналитические данные, а также описания геологических условий их нахождения. Гранаты были представлены пятью основными типами из различных районов земного шара. Райт объединил аналитические данные для спессартина, альмандина, пиропа, гроссуляра и андрадита и показал, что, за несколькими исключениями, различные комбинации молекул граната связаны с особыми типами пород. Это видно из табл. 5.

Следует отметить, что гранаты из пегматитов и гранитов представлены в основном спессартином и альмандином. Шэнд [27] в своей статье о гранатах из эруптивных пород, пишет: «Гранаты встречаются иногда в большом количестве в аплитах и пегматитовых жилах и изредка в кислых лавах. Представлены они альмандином и спессартином». Он отмечает далее, что магниевый гранат — пироп — является ненасыщенным минералом, несовместимым с кварцем в эруптивных породах.

Шэнд пишет: «Магниевый гранат — пироп приурочен к таким основным породам, как перидотиты, пироксениты и серпентиниты, которые обычно лишены полевых шпатов. Известные нам факты ничего не говорят о том.

Таблица 4

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ ДВУХ ОСАДКОВ ИЗ СПЕССАРТИНОВ

(в %)

Окислы	Образец № 12 из табл. 1, округ Гэннисон, Колорадо	Образец № 3 из табл. 1, Уилдомар, Калифорния
Y_2O_3	> 10	> 10
Sc_2O_3	—	0,1—1
Pr_2O_3	—	0,02—0,2
Nd_2O_3	—	0,05—0,5
La_2O_3	—	0,02—0,2
Ce_2O_3	—	0,01—0,1
Dy_2O_3	0,05 —0,5	0,08—0,8
Gd_2O_3	0,005—0,05	0,005—0,05

что меланит (андрадит) или пироп могут образовываться в присутствии избытка кремнезема». Пегматитовые гранаты исследовались также Мозебахом [21], который пришел к выводу, что все они представлены спессартином, содержащим до 40% альмандиновой молекулы, некоторые — гроссуляром и лишь немногие — пиропом. Милтон [19] анализировал 5 гранатов из пегматитов и гранитов. Его анализы показали преобладание спессартина и альмандина, очень малые количества пиропа и гроссуляра и лишь следы андрадита.

Данные автора, приведенные в табл. 1, совпадают с данными Херитша [12], Райта [32] и Мозебаха [21] для гранатов из пегматитов и гранитов. Все 40 гранатов из пегматитов и гранитов, приведенные в табл. 1, содержат большое количество марганца и железа и только малые количества — следы магния и кальция. Однако, ввиду того что не было сделано химических анализов на Fe_2O_3, нельзя утверждать, что в их составе совсем отсутствует молекула андрадита.

Тем не менее все литературные аналитические данные указывают на то, что из пяти главных групп гранатов в пегматитах и гранитах наименее распространен андрадит.

Райт делает вывод, что «спессартин и альмандин составляют 85—90% в группах гранатов из пегматитов и гранитов. Обычно если известен один из главных составляющих (спессартин или альмандин), то количество другого может быть установлено почти безошибочно, а на все остальные придется не более 5—15%».

По данным, приведенным в табл. 1, ясно, что существует определенное соотношение между содержанием марганца и иттрия в гранатах, образовавшихся в условиях пегматитов. На этом мы еще остановимся в следующих разделах настоящей статьи.

ВТОРОСТЕПЕННЫЕ И РАССЕЯННЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ГРАНАТОВ

Наличие тех или иных второстепенных и рассеянных элементов в определенных разновидностях гранатов объясняется приуроченностью различных типов этих минералов к определенным группам пород. Это

было установлено Райтом и Херитшем и подтверждено настоящим исследованием. Эта приуроченность определенных акцессорных элементов к различным гранатам позволяет предполагать изоморфизм, который может быть объяснен близостью ионных радиусов, по данным Гольдшмидта [9]. Гранаты, исследованные в настоящей работе, могут быть подразделены на 3 группы:

Группа	Основные элементы	Порода
I	Mn, Fe	Пегматит, гранит
II	Mg, Fe	Сланцы
III	Ca, Fe	Тактиты

Не все гранаты попадают в одну из этих групп (например, бедный железом гроссуляр), однако литературные данные и результаты настоящей работы показывают, что бóльшая часть гранатов может быть отнесена к одной из этих основных групп. Несмотря на то, что некоторые гранаты из сланцев могут содержать большое количество Mn и Ca, эти элементы *не являются диагностическими,* как Mg и Fe, которые всегда будут присутствовать в основных количествах. Точно так же и пегматитовый гранат будет всегда содержать основные количества диагностических элементов Mn и Fe и только *в исключительных случаях* большие количества Mg и Ca. В дальнейшем будут рассмотрены особенности групп I, II и III в отношении содержания второстепенных и рассеянных элементов и возможных соотношений последних с главными катионами.

Таблица 5

СРЕДНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ КОЛИЧЕСТВА ПЯТИ ОСНОВНЫХ ТИПОВ МОЛЕКУЛ ГРАНАТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ПОРОДАХ
(переработка данных Райта [32])

Тип породы	Спессартин	Альмандин	Пироп	Гроссуляр	Андрадит
Пегматиты	47,1	41,8	—	—	—
Граниты	36,0	56,8	—	—	—
Гранаты контактов силикатных пород	30,7	56,4	—	—	—
Биотитовые сланцы	—	73,0	13,8	6,0	—
Амфиболитовые сланцы	—	53,6	20,3	20,7	—
Эклогиты	—	18,5	37,4	39,1	—
Кимберлиты и перидотиты	—	13,4	72,3	9,0	—
Различные основные породы	—	34,4	20,7	28,7	15,6
Известковые контактные породы	—	—	—	51,5	40,8

ГРУППА I. АКЦЕССОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СОСТАВЕ ГРАНАТОВ ИЗ ПЕГМАТИТОВ И ГРАНИТОВ

Еще в 1868 г. Вебский описал иттрий в гранатах («Система минералогии» Дэна [4]). Вебский определил 2,64% «YO» в гранате, который был отнесен к альмандину в «Системе» Дэна. Однако следует отметить, что анализы (см. табл. 3) показывают большое количество MnO, в то

время как магний и трехвалентное железо отсутствуют, а кальций присутствует в умеренных количествах. Дэна ссылается также на другой сомнительный иттриевый гранат, который содержит 6,6% Y_2O_3, но второй его анализ показывает лишь следы иттрия. Иттриевые гранаты, о которых упоминает Дэна, ошибочно помещаются среди андрадитов. Это удивительно, так как единственный иттриевый гранат, приведенный Дэна и проанализированный Вебским, это альмандин-спессартин. Другой опубликованный анализ иттриевого граната приведен Иимори [14]. Этот гранат был обнаружен в пегматите из окрестностей деревни Иизака, префектуры Фукушима в Японии, где он ассоциирует с полевыми шпатами, тенгеритом, иттриалитом, фергусонитом, торогуммитом и ксенотимом. Гранат, содержащий 2,45% редких земель (см. табл. 3), отнесен Иимори к «спальмандину», хотя все железо в анализе представлено в виде Fe_2O_3. Кальций присутствует в очень малых количествах, а магний отсутствует вовсе. Гранат встречается в частично заполненных пустотах, в которых отложился тенгерит — карбонат иттрия. Редкие земли этого граната не перечислены, но преобладающим элементом тесно связанного с ним тенгерита является иттрий. Следующими по количеству являются Gd, Dy и Er. К сожалению, Иимори не определил редких земель граната. На ценности этих анализов мы остановимся позже.

Гольдшмидт и Петерс [10] в нескольких гранатах спектрографически определили иттрий, но встретили только следы его во всех образцах. Спектрографические данные, приведенные этими исследователями, также показывают, что наиболее значительные следы иттрия встречаются в спессартинах из плумазитовых пегматитов. Эти данные приведены в табл. 6.

Таблица 6

СОДЕРЖАНИЕ ИТТРИЯ И СКАНДИЯ В ГРАНАТАХ, ПО ГОЛЬДШМИДТУ И ПЕТЕРСУ [10]

(спектрографические определения)

Образец и местонахождение	Порода	Y_2O_3, %	Sc_2O_3, %
Гранат, спессартин; Твейт, Норвегия .	Гранито-пегматит	0,01	0,01
Гранат, спессартин; Сигдал, Норвегия .	„	0,01—0,1	0,0005
Гранат, марганцевый гроссуляр; Арвольд, Норвегия	—	$<$0,0001	—
Гранат, андрадит; Калькофен, Норвегия	—	$<$0,0001	—
Гранат, альмандин; форт Врангель, Аляска	—	0,0001	0,0005
Гранат; Зильбербах, Бавария	Эклогит	0,001	0,01
Гранат; Пьедимонте, Италия	„	0,001	0,01
Гранат; Алмекловдален, Норвегия . . .	„	$<$0,001	0,01
Гранат; Тафьорд, Норвегия	„	0,001	0,005
Гранат; Гритингваг, Норвегия	Эклогит-пегматит	$<$0,001	0,001
Гранат; Кимберлей, Южная Африка . .	Кимберлит	$<$0,001	0,01
Гранат; пироп; Богемия	Эклогит	$<$0,001	0,01

Сахама и Вехетало [25] также спетрографически определили следы иттрия в гранатах. Сахама делает вывод, что «заметная часть иттриевых земель в породах остается вне минералов ортита и монацита».

Иттрий был отмечен в гранатах ван дер Лингеном [30]. Он определил иттрий, но не установил его количество. Интересно, что этот исследователь определил иттрий с помощью спектроскопа тем же методом,

что и автор настоящей статьи. Ван дер Линген пишет: «Из ряда наблюдений можно сделать вывод, что иттро-железистые гранаты в Южной Африке встречаются часто. Для этого типа гранатов, особенно для спессартина, содержащего иттрий, я предлагаю название эмильдин. Последний характеризуется отсутствием молекул уваровита, молекулы же пиропа также отсутствуют или находятся только в виде следов». Для гранатов, содержащих следы иттрия, связанных с пиропом и уваровитом, он предлагает название эринадин.

Ссылки на иттрий в гранатах встречаются также в статье Бьерликке [3], который описывает гранитные пегматиты южной Норвегии. Бьерликке отмечает, что «минералы, встречающиеся в магматических и гидротермально-пневматолических пегматитах, обычно имеют различный вид и различный состав. Спессартин и апатит из клевеландит-кварцевого пегматита обычно встречаются в виде плохо оформленных кристаллов, пересеченных пластинками клевеландита. Они содержат неопределенное количество Y-элементов, тогда как магматические пегматиты обычно содержат эти элементы в значительных количествах». Он утверждает также, что спессартин встречается в магматических пегматитах «в эвгедральных кристаллах, содержащих небольшое количество Y-элементов», и что в гидротермально-пневматолических пегматитах спессартин встречается «главным образом в ангедральных кристаллах, с определенным количеством элементов». Однако не ясно, что означают применяемые Бьерликке термины «значительные количества» и «малые количества». Он не дает ни процентного содержания, ни каких-либо указаний на количество этих элементов. Следует заметить, что Бьерликке определил иттрий в богатых марганцем гранатах из пегматита. Можно предположить, что его «Y-элементы» охватывают группу иттрия: Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb и Lu.

Автор настоящей работы установил, что иттрий является обычной составной частью спессартиновых гранатов. Этот элемент был определен в 39 из 40 изученных спессартинов (см. табл. 1). Иттрий менее обычен в богатых магнием гранатах и совсем необычен в гранатах, богатых кальцием (см. табл. 1). В ходе настоящего исследования было произведено семь количественных определений иттрия в спессартинах, связанных с пегматитами. Они приведены в табл. 2 вместе с двумя анализами Вебского и Иимори. В табл. 3 приведено 2 новых полных анализа иттриевых спессартинов, которые можно сравнить с данными Вебского и Иимори. Они представляют 4 иттриевых граната, для которых были произведены полные анализы. Гранат из Нью Мексико был найден в пегматите горы Элк к северо-западу от Лас Вегас. Гранат из Колорадо, по данным Кроуфорда, встречается «на западном склоне близ Литтл Блу Крию, в округе Гэннисон, недалеко от каньона Блэк реки Гэннисон, где распространены многочисленные пегматитовые дайки и полевошпатовые породы».

Все четыре проанализированных иттриевых граната (см. табл. 3) обогащены марганцем и двухвалентным железом и соответственно обеднены магнием, кальцием и трехвалентным железом. Y^{3+} имеет ионный радиус 1,06 Å, а Mn^{2+} — 0,91 Å. Ионы двухвалентного железа (0,83 Å) слишком малы для замещения более крупными ионами иттрия. Гольдшмидт [11] [1] отмечает, что вмещающий минерал должен включать основные составляющие, ионный радиус которых сходен с ионными радиусами редких элементов. Это предполагает, что Y^{3+} может занять место Mn^{2+} в решетке граната, ибо ионные радиусы этих элементов близки.

[1] См. эту статью Гольдшмидта в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

Гольдшмидт пишет, что замещение такого рода возможно: «Обычно возможность изоморфных замещений в магматических минералах ограничивается такой парой ионов, радиусы которых находятся в пределах 10—15% от большего радиуса пары. Двухвалентный магний (0,78 Å) и двухвалентное железо (0,83 Å) свободно замещают друг друга в ионных кристаллах, однако магний не может замещать кальций (1,06 Å). Двухвалентный марганец занимает промежуточное положение между магнием и кальцием, так как его ионный радиус равен 0,91 Å. Он может изоморфно замещать магний, а во многих случаях и кальций... В некоторой степени с двухвалентным кальцием (1,06 Å) сравнимы двухвалентный марганец (0,91 Å), трехвалентные ионы иттрия (1,06 Å) и все трехвалентные лантаниды от лантана (1,22 Å) до лютеция (0,99 Å)».

Изучение химического состава минералов, связанных с иттриевым спессартином из Калифорнии (см. табл. 2 и 7), дают дальнейшую иллюстрацию замещения иттрием марганца. Табл. 7 включает визуальные спектроскопические анализы всех минералов, присутствующих в пегматите, а табл. 8 — ионные радиусы возможных вмещающих и замещающих ионов. Следует отметить, что гранат является единственным минералом, содержащим одновременно иттрий (2,48% Y_2O_3) и большое количество марганца. Следовательно, будет логичным считать, что весь иттрий вошел в решетку граната, заместив марганец вследствие близких размеров их ионных радиусов. С другой стороны, в мусковите и турмалине, так же как и в гранате, присутствует скандий (см. табл. 7). По данным Гольдшмидта и Петерса [10], ионы трехвалентного скандия (0,83 Å) могут замещать двухвалентный магний (0,78 Å) или железо (0,83 Å). Это подчеркивается и в работе Сахамы [24]. В калифорнийских гранатах, мусковите и турмалине (см. табл. 7) скандий, возможно, замещает двухвалентное железо, так как пегматит обеднен магнием. В пяти или шести минералах присутствует галлий, который может замещать алюминий, так как размеры ионных радиусов соответственно равны 0,62 и 0,57 Å. Ванадий, который встречается в гранате и слюде, может замещать ионы алюминия в форме ионов четырехвалентного ванадия (0,61 Å). Титан (0,64 Å) точно так же может заместить алюминий. Цинк (0,83 Å), присутствующий в гранате и турмалине, может замещать двухвалентное железо. Литий (0,83 Å)[1], находящийся в гранате, мусковите и турмалине, может замещать двухвалентное железо. Фтор, встреченный в гранате, слюде и турмалине, может замещать кислород и гидроксил.

Для того чтобы определить, не присутствуют ли в гранатах добавочные редкие земли, осадки иттрия, полученные из калифорнийских и колорадских спессартинов (см. табл. 2), были проанализированы спектрографически. Можно предположить, что добавочные редкие земли, присутствующие в гранате, соосаждаются вместе с иттрием и поэтому многократно концентрируются.

Результаты этих спетрографических анализов приведены в табл. 4. Прокаленный остаток, полученный от обоих гранатов, после растворения в щавелевой кислоте, показывает следы иттриевых элементов — гадолиния и диспрозия. Они вначале не были определены визуальным

[1] По данным В. М. Гольдшмидта, ионный радиус лития равен 0,78 Å.—*Прим. ред.*

Таблица 7

ВИЗУАЛЬНЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ ИТТРИЕВОГО СПЕССАРТИНА И СВЯЗАННЫХ С НИМ МИНЕРАЛОВ ИЗ КАЛИФОРНИЙСКОГО ПЕГМАТИТА[1]

(Y_2O_3 в спессартине — 2,48%)

Минерал	Ca	Al	Fe	Mn	Mg	Si	Y	Na	Li	K	Zn	Ti	V	Sc	Rb	Tl	Ga	B	F
Спессартин .	т	М	М	М	т	М	м	—	т	—	т	т	т	т	—	—	т	—	т
Мусковит . .	т	М	м	т	т	М	—	м	т	М	—	т	т	т	т	т	т	—	т
Турмалин . .	т	М	М	т	м	М	—	м	т	—	т	—	—	т	—	—	т	М	т
Альбит . . .	м	М	т	—	—	М	—	М	—	—	—	—	—	—	—	—	т	—	—
Кварц	—	—	т	—	—	М	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 8

ИОННЫЕ РАДИУСЫ В АНГСТРЕМАХ (ГОЛЬДШМИДТ [9]) И ПРЕДПОЛАГАЕМЫЙ ИЗОМОРФИЗМ

Ca^{+2}	Al^{+3}	Fe^{+2}	Mn^{+2}	Mg^{+2}	Si^{+4}	Y^{+3}	Na^{+}	Li^{+}	K^{+}	Zn^{+2}	Ti^{+4}	V^{+4}	Sc^{+3}	Rb^{+}	Tl^{+}	Ga^{+3}	B^{+3}	F^{-}	O^{-2}
1,06	0,57	0,83	0,91	0,78	0,39	1,06	0,98	0,83	1,33	0,83	0,64	0,61	0,83	1,49	1,49	0,62	0,20	1,33	1,32

Спессартин	Mn(Y, Ca)			Fe(Zn, Sc, Mg, Li)					Al(Ga, V, Ti)			O(F)							
Мусковит				Fe(Mn, Mg, Sc, Li, Na)					Al(Ga, V, Ti)			O(F)		K(Rb, Tl)					
Турмалин				Fe(Mn, Zn, Mg, Sc, Li, Na)					Al(Ga, Ti)			O(F)							
Альбит									Al(Ga)							Na(Ca)			

[1] Условные обозначения те же, что и в *табл. 1*.
[2] См. прим. на стр. 96.

спектроскопическим анализом вследствие их низкой концентрации в гранатах. Следы цериевых элементов — церия, лантана, неодимия и празеодимия — тоже были обнаружены в остатке калифорнийского граната. По данным Сахамы [1], цериевые земли, возможно, не были определены первоначально в гранатах потому, что нехватило материала для химического обогащения. Если бы все групповые осадки, особенно те, которые включают трудно отделимые редкие земли, подвергались спектрографическому анализу, наши геохимические знания были бы много полнее.

ЗАМЕЩЕНИЕ МАРГАНЦА ИТТРИЕМ

Замещение ионами Y^{3+} ионов Mn^{2+} обычно нарушает нейтральность кристалла вследствие более высокого положительного заряда иттрия. Однако это может уравновеситься соответствующим замещением ионами Al^{3+} ионов Si^{4+} в четверной координации. Известно, что ионы Al замещают ионы Si в четверной координации в амфиболах, слюдах (Джексон и Вест [15]), клино-пироксенах (Хесс [13]) и многих других минералах. Предположение, что Al может занимать положение Si в гранате, было высказано Олдерманом [1]. Схема замещения в иттриевых спессартинах может быть следующей:

$$Y^{3+}Al^{3+} \text{ замещают } Mn^{2+}Si^{4+}$$

Близкая же схема замещения, включающая иттрий, была предложена Сахама [26] для объяснения сфено-кейльгаюитового ряда. По Сахама, изоморфизм идет по следующей схеме:

$$Y^{3+}Al^{3+} \text{ замещают } Ca^{2+}Ti^{4+}.$$

Однако в решетке сфена ионы Al и Ti находятся скорее в шестерной, чем в четверной координации (Захариасен [33]).

Положив в основу первую схему, мы можем представить себе теоретический иттриевый спессартин, содержащий 8,89% Y_2O_3, который явится устойчивым гранатом с идеальным составом, рассчитанным, как будет показано ниже.

Состав		Атомные отношения			Число катионов на 12 атомов кислорода
SiO_2	30,73	Si	512	592	$Z = 3$
Al_2O_3	24,08	Al	472	80 / 392—392	
Y_2O_3	8,89	Y	80	592	$Y = 2$
MnO	36,30	Mn	512		$X = 3$
	100	O	2362		

Формула: $(Mn_{3-x}Y_x)Al_2(Si_{3-x}Al_x)O_{12}$, где $x = 0{,}4$.

Гранат этого состава в последнее время был синтезирован в Геофизической лаборатории Иодером, который получил иттриевые спессартины, содержащие более 8,89% иттрия.

[1] Личное сообщение (1948 г.).

Основываясь на схеме замещения, предложенной автором, — ($Y^{+3}Al^{+3} \rightarrow Mn^{+2}Si^{+4}$) — Иодер вывел следующую формулу для иттриевых спессартинов:

$$(Mn_{3-x}Y_x)\,Al_2\,(Si_{3-x}Al_x)\,O_{12}.$$

Последние члены ряда замещения могут быть выражены следующим образом:

1) $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ (спессартин),
2) $Y_3Al_2Al_3O_{12}$ (?) или $Y_3Al_5O_{12}$.

Состав, рассчитанный по этой формуле, таков:

	1	2
SiO_2 . . .	36,40	—
Al_2O_3 . . .	20,60	42,93
Y_2O_3 . . .	—	57,07
MnO . . .	43,00	—
	100,00	100,00

Иттриевые алюминаты состава последнего члена не встречаются в естественных условиях. Если возможно получить их синтетически, ионы алюминия должны присутствовать в двух координациях, чтобы сохранилась структура граната. Структура граната (ортосиликат) требует наличия независимого тетраэдра SiO_4, связанного с октаэдром AlO_6. Поэтому в конечном члене группы граната с составом $Y_3Al_2Al_3O_{12}$ независимый тетраэдр AlO_4 должен быть соединен с октаэдром AlO_6, с иттрием в промежутках (последний, вероятно, в восьмерной координации). Возможность такого непрерывного ряда замещений будет скоро установлена работами Иодера над синтетическими иттриевыми гранатами.

Замещение ионами Y и Al ионов Mn и Si расширит, но не очень изменит решетку граната. Ионные радиусы Y^{3+} (1,06 Å) и Al^{3+} (0,57 Å) больше, чем радиусы тех ионов, которые они замещают (Mn^{2+} — 0,91 Å и Si^{4+} 0,39 Å). Менцер [18] показал, что крупные ионы Ca (1,06 Å) в гроссуляре окружены крайне искаженными полиэдрами кислорода. Обычно считают, что в титановых андрадитах в большинстве случаев все ионы Ti^{4+} (0,64 Å) замещают много меньшие ионы Si^{4+} (0,39 Å), расширяя при этом элементарную ячейку (Цедлиц [34, 35]). Хорошим примером является титановый андрадит из Обервиенталя, приведенный в «Системе Минералогии» Дэна (анализ андрадита 32). Атомные отношения указывают, что бóльшая часть Ti (а возможно, и весь Ti) замещает Si.

Состав		Атомные отношения			Катионы на 12 атомов кислорода
SiO_2	29,15	Si	483	620	Z = 3,11
TiO_2	10,84	Ti	137		
Al_2O_3	6,50	Al	127	401	Y = 2,01
Fe_2O_3	21,92	Fe	274		
MgO	0,98	Mg	24	548	X = 2,75[1]
CaO	29,40	Ca	524		
	98,79		2390		

[1] Низкое значение X, возможно, является отражением низкой суммы или отсутствия определения FeO и MnO.

Если ионы Ti^{4+} (0,64 Å) и Ca (1,06 Å) соответственно занимают положение Z и X, особенно в гранатах, причем в бо́льших количествах, решетка не должна изменяться с принятием ионов Al^{3+} (0,57 Å) и Y^{3+} (1,06 Å). Данные рентгеноструктурного анализа (см. табл. 9) показывают, что 2,48% Y_2O_3 заметно не меняют решетки спессартина. Разница в межионных пространствах в этих образцах зависит скорее от относительных количеств альмандина и спессартина, присутствующих в них, чем от малых количеств иттрия. Во всяком случае, размеры расширения решеток гранатов, содержащих малые количества иттрия, должны быть замаскированы гораздо более значительным влиянием изменения отношения альмандина к спессартину. Иттриевые спессартины имеют бо́льшую решетку, чем чистый спессартин (не встреченный в природе), что будет показано в отчете Иодера о синтетических иттриевых спессартинах. Решетка граната, как и решетки слюд — эластична и способна принимать в себя в больших количествах ионы, широко различающиеся по величине.

К настоящему времени произведено только 4 анализа естественных иттриевых гранатов (см. табл. 3). В результате расчета атомных отношений иттриевых гранатов из Шрайберхау, горы Элк, Нью Мексико и округа Гэннисон, Колорадо (см. табл. 3), на основе того, что $Y^{3+}Al^{3+}$ замещают $Mn^{2+}Si^{4+}$, были получены данные, приведенные в табл. 10.

Четвертый анализ иттриевого граната из Иизака, Япония (см. табл. 3) сомнителен, так как атомные отношения для гранатов не могут быть удовлетворительно рассчитаны.

Иимори [14], производивший анализ, называет гранат «спальмандином» и все железо относит к Fe_2O_3. Все попытки рассчитать атомные отношения этого граната были безуспешны, независимо от того, рассчитывалось ли железо целиком в форме Fe_2O_3 или как FeO. Не совсем ясно присутствие 1,67% Na_2O и небольших количеств CO_2 и K_2O. Возможно, что образец был загрязнен. Лучшие отношения получаются, если принять, что присутствует как трех-, так и двухвалентное железо и что $Na^{1+}Y^{3+}$ замещают $2Mn^{2+}$. Исправив соответственно анализы, получим следующие отношения:

Состав		Исправленное железо	Атомные отношения			Число катионов на 12 атомов кислорода
SiO_2	34,95		Si	582	582	Z = 2,98
Al_2O_3	14,80		Al	290		
B_2O_3	0,15		B	4		
BeO	0,39		Be	16	401	Y = 2,06
Fe_2O_3	16,60	7,30	Fe^{3+}	91		
FeO	—	9,30	Fe^{2+}	129		
Y_2O_3	2,45 („RE“)		Y	22		
MnO	22,28		Mn	314	600	X = 3,08
MgO	—		Ca	81		
CaO	4,52		Na	54		
Na_2O	1,67					
K_2O	0,16		O	2341		
H_2O	0,45					
CO_2	0,41					
	98,83					

n — 1,830
G — 4,21

(Если $Na^{1+}Y^{3+}$ замещают $2Mn^{2+}$, остается избыток ионов Na).

Ввиду сомнительной ценности этого анализа, непроверенных поправок, внесенных в железо, и различных допущений в отношении ряда замещений, изоморфизм $Na^{1+}Y^{3+}$ и $2Mn^{2+}$ в спессартинах совершенно не доказан. Отдавая должное Иимори, который произвел очень точное исследование связанного с ними тенгерита, мы просто откладываем этот анализ до того времени, когда у нас будет больше данных о роли различных редких элементов в гранатах. Несмотря на то, что гранаты изучались рядом исследователей, многие стороны их строения до сих пор недостаточно ясны. Например, работа Фермора [5] по некоторым индийским гранатам, в которых он определил Mn_2O_3, рассматривается скептически, что, возможно, несправедливо. До тех пор, пока не будет установлено присутствие трехвалентного марганца, нельзя рассчитать атомных отношений для граната из Чаргуна, Индия (Фермор [5]), граната из Эмилии,

Таблица 9

ДИФФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В СПЕССАРТИНАХ

3 *d*	4 *d*	5 *d*	8 *d*	16 *d*	*hkl*	*I*
2,90	2,91	2,92	2,92	2,90	400	ср.
2,60	2,60	2,61	2,61	2,60	420	о. с.
2,48	2,48	2,49	2,49	2,48	332	сл.
2,37	2,37	2,38	2,38	2,38	422	сл.
2,28	2,29	2,29	2,29	2,28	510	сл.
2,12	2,13	2,13	2,13	2,12	521	ср.
2,07	2,06	2,06	2,07	2,06	440	сл.
1,888	1,890	1,895	1,890	1,884	611	с.
1,734	—	—	—	—	622	сл.
1,678	1,680	1,686	1,684	1,678	444	с.
1,613	1,615	1,618	1,615	1,613	640	ср.
1,556	1,558	1,558	1,558	1,554	642	с.
1,492	1,488	—	—	—	—	сл.
1,453	1,457	1,455	1,461	1,457	800	сл.
1,301	1,304	1,305	1,305	1,301	840	сл.
1,269	1,272	1,272	1,274	1,268	842	ср.

Y_2O_3, %

3—Уилдомар, Калифорния 2,48

4—Нью Мексико 0,10

5—Эмилия Картхауз, Виргиния . . . . . следы

8—Рудник Готта Уолден, Портланд, Коннектикут . . . . . следы

16—Хаддам, Коннектикут . . . . . следы

о. с.—очень сильное

с.—сильное

ср.—*среднее*

сл.—слабое

Виргиния (Дэна [4] и Шэннон [28]), граната из Нэтропа, Колорадо (Дэна [4]).

Также и роль титана в гранатах как следует не определена. По всей вероятности, он играет двойную роль, замещая как кремний в группе Z, так и алюминий в группе Y. Ответы на эти вопросы о химизме гранатов, скорее всего, можно получить, изготовляя искусственно различные гранаты и их возможные аналоги.

Таблица 10

АТОМНЫЕ ОТНОШЕНИЯ В ИТТРИЕВЫХ ГРАНАТАХ, РАССЧИТАННЫЕ В СООТВЕТСТВИИ С ЗАМЕЩЕНИЕМ $Mn^{2+}+Si^{4+}$ на $Y^{3+}+Al^{3+}$

Состав		Атомные отношения [1]			Число катионов на 12 атомов кислорода
Шрайберхау					
SiO_2	35,83	Si	597	620	$Z = 3,08$
Al_2O_3	20,65	Al	405	23	
Fe_2O_3	—				
Y_2O_3	2,64			382	$Y = 1,90$
MnO	8,92	Fe^{+3}	—	382	
FeO	31,52				
MgO	—				
CaO	0,76	Y	23		
H_2O	—	Mn	126		
	100,32	Fe	439	602	$X = 2,99$
		Mg	—		
		Ca	14		
		O	2414		
Гора Элк, Нью Мексико					
SiO_2	34,99	Si	583	601	$Z = 3,01$
Al_2O_3	20,76	Al	407	18	
Fe_2O_3	—				
Y_2O_3	2,01			389	$Y = 1,95$
MnO	29,60	—	—	389	
FeO	10,76	Fe^{+3}			
MgO	0,17	Y	18		
CaO	1,17	Mn	417		
H_2O	0,75	Fe	150	610	$X = 3,05$
	100,12	Mg	4		
		Ca	21		
			2395		
Округ Гэннисон, Колорадо					
SiO_2	36,84	Si	613	625	$Z = 3,09$
Al_2O_3	20,75	Al	407	12	
Fe_2O_3	—				
Y_2O_3	1,36			395	$Y = 1,95$
MnO	16,80	Fe^{+3}	—	395	
FeO	21,51				
MgO	Следы	Y	12		
CaO	1,95	Mn	237		
Na_2O	Следы	Fe	299		
H_2O	0,76	Mg	—	583	$X = 2,88$
	99,97	Ca	35		
		Na	—		
		O	2426		

[1] При расчетах атомных отношений весь иттрий должен быть помещен в группу катионов X. После этого соответствующее количество алюминия должно быть изъято из группы Y и добавлено в группу Z, чтобы создать нейтрализацию зарядов. Таким образом происходит замещение $Y^{3+}+Al^{3+} \rightarrow Mn^{2+}+Si^{4+}$.

ГРУППА II. АКЦЕССОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ГРАНАТАМИ ИЗ СЛАНЦЕВ

Как уже говорилось ранее, эта группа обычно содержит большие количества магния и железа и может также содержать заметные количества кальция и немного марганца.

Скандий является очень характерным редким элементом в богатых пиропом гранатах этой группы. По всей вероятности, он замещает магний, а возможно, и двухвалентное железо.

Гольдшмидт и Петерс [10] отмечают, что скандий сопровождает двухвалентное железо и магний и концентрируется в ультраосновных породах в гранатах, оливинах и авгитах. Сахама [24] также отмечает, что скандий обильно представлен в некоторых финских гранатовых периодотитах. Автор обнаружил следы скандия в 18 из 26 гранатов этой группы (см. табл. 1). Цинк был определен в 18 из этих гранатов. Он может замещать двухвалентное железо, как указывалось при характеристике предыдущей группы. Хром наблюдался в 10 из этих гранатов. Трехвалентный хром может замещать алюминий, так как их ионные радиусы соответственно равны 0,64 и 0,57 Å. В 12 гранатах были определены слабые следы иттрия. В этой группе он может замещать кальций или марганец, причем первый обычно представлен более обильно. В гранатах из сланцев нет случаев, чтобы иттрий давал бóльшие количества, чем «следы». Таким образом, иттрий является более характерным рассеянным элементом пегматитовых гранатов, тогда как скандий может встречаться как в пегматитовых, так и в сланцевых гранатах, но более обычен в последних.

ГРУППА III. АКЦЕССОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ГРАНАТАМИ ТАКТИТОВ

Эта группа всегда содержит большие количества кальция и железа и может также содержать заметные количества хрома. К этой группе относится шорломит — гранат, богатый титаном. Группа эта приурочена обычно к контактам метаморфических пород или тактитов с карбонатными породами. Райт [32] отмечает, что гроссуляр и андрадит представляют свыше 90% всех типов гранатов, встречающихся в этих породах, и что можно установить состав, определив только показатель преломления. Интересно отметить, что марганец был определен во всех гранатах этой группы в небольших количествах (см. табл. 1). Автор не нашел ни одной разновидности граната, которая совершенно не содержала бы марганца.

Хром и титан являются наиболее характерными акцессорными элементами этой группы и могут образовывать менее обычные гранаты, такие, как уваровит и шорломиты. В нескольких гранатах этой группы наблюдался стронций, который может замещать кальций, так как соответственные радиусы этих элементов 1,27 и 1,06 Å.

Один образец шорломита из Колорадо содержал следы ниобия. Пятивалентный ниобий имеет ионный радиус 0,69 Å и может замещать четырехвалентный Ti, имеющий радиус 0,64 Å. Ввиду того что изучался только один настоящий шорломит, наличие в нем ниобия не показательно. Однако присутствие этого элемента в гранате было отмечено и в работе Ранкама [23], который подчеркнул приуроченность ниобия к титановым минералам.

ВЫВОДЫ

1. Литературные данные вместе с визуальными спектроскопическими анализами более 70 гранатов подтверждают данные Райта о приуроченности определенных видов гранатов к определенным типам пород.

2. Иттриевые гранаты не так редки, как ранее предполагалось. Они связаны в основном с пегматитами. Их не следует классифицировать вместе с андрадитами, как указывал Дэна, но скорее со спессартинами.

3. Иттрий встречается в некоторых пегматитовых гранатах, где он может замещать марганец в концентрациях, превышающих 2% Y_2O_3. $Y^{3+}Al^{3+}$ замещают $Mn^{2+}Si^{4+}$.

4. В спессартинах были обнаружены следы других редких земель, особенно Dy, Gd и в меньшей степени Ho, Er, Yb, Ce, La, Nd и Pr, которые раньше не были определены в гранатах.

5. Характерным рассеянным элементом магниевых и железистых гранатов из сланцев является скандий. В пегматитовых гранатах он обнаружен в меньших количествах.

6. Кроме того, в гранатах присутствуют следы Ga, Ti, Li, Na, Fe, Zn, Cr, Sr, Nb, V, Be, Ge, Sn, Pb и Cu.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alderman A. R., Almandine from Botallack, Cornwall, „Min. Mag.", **24**, 42—48 (1935).
2. Benedicks C., Yttriumhaltiger Mangangranat, „Bull. Geol. Inst. Upsala", **7**, 271—277 (1906).
3. Björlykke H., The granite pegmatites of southern Norway, „Am. Min.", **22**, 241—255 (1937).
4. Dana E. S., A System of Mineralogy, 6th Ed., 440—444 (1892).
5. Fermor L. L., *On the composition of some Indian garnets*, „Records Geol. Surv. India", **59**, 191—207 (1926).
6. Fleischer M., The relation between chemical composition and physical properties in the garnet group, „Am. Min.", **22**, 751—759 (1937).
7. Ford W. E., A study of the relations existing between the chemical, optical and other physical properties of the members of the garnet group, „Am. Journ. Sci.", 4th, ser. **XL**, 33—49 (1915).
8. Gabriel A. G., Jaffe H. W., Peterson M. J., Use of the spectroscope in the determination of the constituents of boiler scale and related compounds, „Proc. A. S. T. M.", **47**, 1111—1120 (1947).
9. Goldschmidt V. M., Crystal structure and chemical constitution, „Trans. Farad. Soc.", **XXV**, 258—282 (1929).
10. Goldschmidt V. M., Peters C., Zur geochemie des scandiums, „Nachr. Gess. Wiss, Göttingen, Math.-Phys., Kl.", 264—267 (1931).
11. Goldschmidt V. M.,[1]) The geochemical background of minor element distribution, „*Soil Sci.*", **60**, No. 1, 1—7 (1945).
12. Heritsch F., Studien über den chemismus der granaten, „Neues Jahrb. Min. Geol.", **55A**, 60—91 (1926).
13. Hess H. H., Chemical composition and optical properties of common clinopyroxenes, „Am. Min.", **34**, 621 - 667 (1949).
14. Iimori T., Tengerite found in Iisaka and its chemical composition, „Sci. Papers, Inst. Chem. Res.", Tokyo, **34**, 832—841 (1938).
15. Jackson W. W., West J., „*Zeit. Krist.*", **76**, 211 (1930).
16. Jaffe H. W., Visual arc spectroscopic detection of halogens, rare earths and other elements by use of molecular spectra, „Am. Min.", **34**, 667—675 (1949).
17. Levin S. B., The physical analysis of polycomponent garnet, Presented, 30th Annual Meeting, *Min. Soc. Amer.*, El Paso, Texas, 1949.
18. Menzer G., Die Kristall Struktur von granat, „Zeit. Krist.", **69**, 300—396 (1928).
19. Milton C., in U. S. G. S. „Bull.", **878**, Analyses of Rocks and Minerals", 101 (1937).
20. Minami E., Gehalte an seltenen Erden in europaischen and japanischen Tonschiefern, „Nachs. Gess. Wiss, Göttingen", Neue, Folg., **1**, No. 14, 155 (1935).

[1]) См. перевод в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

21. Mosebach R., Pegmatites and their minerals, „Senckenbergiana", **20**, 443–462 (1938); Реферат 1, b „Neues Jahrb. Min. Geol.", 548—549 (1939).
22. Peterson M. J., Kauffman A. J., Jaffe H. W., The spectroscope in determinative mineralogy, „Am. Min.", **32**, 322—335 (1947).
23. Rankama K., *On the geochemistry of niobium*, „Suom. Tied. Toim. Ann. Acad. Sci. Sarja", ser. A, **III**, 22—34 (1948).
24. Sahama Th. G., Akzessorische Elements in den Granulitin von Finnisch-Lappland, „Bull. Geol. de Finl.", **IX**; „Bull. Comm. Geol. de Finl.", **115**, 267 (1936).
25. Sahama Th. G., Vähatälo V., X-ray spectrographic study of the rare earths in *some Finnish eruptive rocks and minerals*, „Compt. rend. de la Soc. Geol. de Finl." **XIV**, 79—80 (1939).
26. Sahama Th. G., On the chemistry of the mineral titanite, „Bull. Comm. Geol. de Finl.", **138**, 88—118 (1946).
27. Shand S. J. Eruptive rocks, 2d ed., Ch. **VIII**, 127—136 (1943).
28. Shannon E. V. Blythite, „J. Wash. Acad. Sci.", **17**, 444 (1927).
29. Stockwell C. H., An x-ray study of the garnet group, „Am. Min.", **12**, 327—344 (1927); U. S. G. S., Bull., **878**; Analyses of Rocks and Minerals, **101** (1937).
30. Van der Lingen J. S., Garnets, South Afr., „Journ. Sci.", **XXV**, 10—15 (1928).
31. Winchell A. N., Optical Mineralogy, Part II, 3rd Ed, 174—183 (1933).
32. Wright W. I., The composition and occurrence of garnets, „Am. Min.", **23**, 436—445 (1938).
33. Zachariasen W., „*Zeit. Krist.*", **73**, 7 (1930).
34. Zedlitz O., Lime-iron garnets rich in titanium, „Centr. Min. Geol.", 225—239 (1933).
35. Zedlitz O., Titaniferous calcium-iron garnets, II, „Centr. Min., Geol.", 68—78 (1935).

III.

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ИЗВЕРЖЕННЫХ И ДРУГИХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Дж. М. БРЕЙ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРОСТЕПЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ РАЙОНА ДЖЕМСТАУН, КОЛОРАДО, ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ [1]

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Спектрографические анализы изверженных пород и составляющих их минералов из Джемстауна, округ Боулдер, Колорадо, позволяют сделать следующие заключения.

Качественные анализы

а) *Породы.* Каждая порода независимо от возраста характеризуется различиями в содержании некоторых элементов (Sc, La, Ce, Nd, Zr, V, Cr, Co, Ni, Pb и Zn). Сравнение пород Джемстауна с некоторыми массачусетскими породами свидетельствует о наличии родственных связей между породами в пределах одной провинции.

б) *Минералы.* Редкие элементы встречаются систематически. Содержание Sr наиболее высоко в K- и Ca-минералах (обычных полевых шпатах); Ba — в K-минералах (калиевый полевой шпат). Все образцы кварца и сфена содержат Al. Sc наиболее обилен в Mg- и Fe-минералах (слюды и роговые обманки). Сфены содержат заметные количества редких земель. Ti, Mn, V и Cr концентрируются в темноцветных минералах и мусковите. Ni и Co встречаются почти исключительно в биотите.

Количественные анализы

Количественные анализы подтверждают все выводы, основанные на качественных анализах.

Минералы. Состав редких элементов в одном и том же минерале меняется в зависимости от породы, в которой он содержится. Отношение SrO/BaO численно убывает в ряду плагиоклаз-биотит-калиевый полевой шпат-мусковит. В калиевом полевом шпате из пегматитов отношение SrO/BaO значительно выше, чем в полевом шпате материнской породы. Это объясняется зависимостью кристаллической структуры от температур.

Каждый минерал из пегматитов содержит в среднем меньше редких элементов (как в отношении качественного состава, так и количественного содержания), чем такой же минерал в материнской породе. Это также объясняется зависимостью кристаллической структуры от температуры.

Редкие элементы, возможно, находятся в твердом растворе.

ВВЕДЕНИЕ

Цели и задачи исследования

Большинство химических анализов изверженных пород дает содержание только распространенных элементов. Менее распространенные элементы изучались главным образом в Европе, причем почти исключительно с точки зрения геохимического распределения. Однако такое изучение важно и с чисто петрологической точки зрения, так как помогает выяснению распределения и концентрации многих металлов в рудных месторождениях.

---

[1] J. M. Bray, Spectroscopic distribution of minor elements in igneous rocks from Jamestown, Colorado, „Bull. Geol. Soc. America", **53**, No. 5, 765—814 (1942).

Благодаря таким исследованиям выясняется роль пегматитов в эволюции изверженных пород, так же как и проблемы гидротермального происхождения некоторых пород, имеющих облик изверженных.

Перед исследователем стоят следующие основные вопросы: связаны ли рудные месторождения исключительно с собственно магматическими изверженными породами или же они образовались в ассоциации с породами гидротермального происхождения, лишь имеющими облик изверженных? Могут ли руды и пегматиты отщепиться от изверженной массы и залегать на различных глубинных уровнях, регулируемых исключительно давлением? Если металлические элементы не выделились в некоторый критический момент из извержений массы и не переместились в жилы, то присутствуют ли эти элементы в изверженной массе как второстепенные составляющие породообразующих минералов? Какова роль пегматитов в концентрации редких элементов?

Имея в виду эти вопросы, автор и начал свою работу. Однако для окончательного ответа на них потребуются более детальные исследования.

Прежде чем было предпринято это исследование, была избрана соответствующая петрографическая провинция, в которой были представлены изверженные породы различных типов и возрастов, ассоциирующиеся с рудными месторождениями и пегматитами. Кроме того, район был детально закартирован. Это был район Джемстаун, округ Боулдер, Колорадо, где автор собрал 140 характерных образцов.

Первоначально предполагалось исследовать редкие элементы только в образцах пород, но после того как оказалось, что отдельные минералы могут являться ключами к выяснению существующей обстановки, особое внимание было уделено изучению минералов.

Исследования, как количественные, так и качественные, были проведены в спектроскопической лаборатории департамента геологии при Массачусетском институте технологии (Кембридж, Массачусетс).

В нашем исследовании заключения соответствуют фактическим данным. У автора не было предвзятых идей. Кроме того, необходимо отметить, что никакие данные не опускались из-за расхождения их с высказанными заключениями.

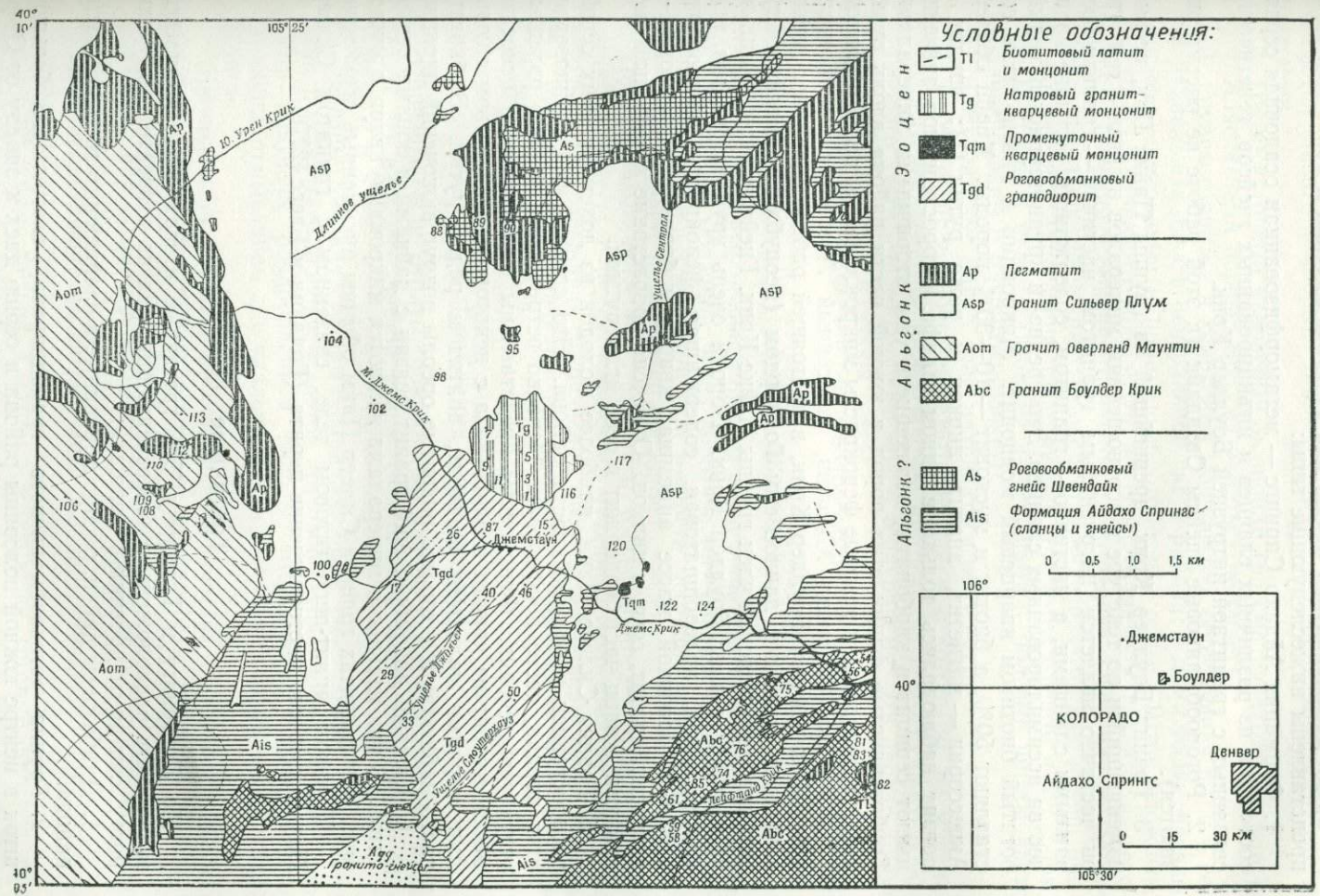
ГЕОЛОГИЯ РАЙОНА

Общие сведения

Район Джемстаун расположен в центре округа Боулдер, Колорадо, в 16 *км* к северо-западу от Боулдера и 56 *км* к северо-западу от Денвера, на северо-восточной окраине рудного пояса Передового хребта.

На фиг. 1 дается схематизированная геологическая карта района, составленная по данным Ловеринга и Годдарда [61].

Докембрийские сланцы и гнейсы района интрудированы среднедокембрийскими гранитами Пайкс Пик и Силвер Плум (детально геологию Передового хребта дают Белл [1]; Бус и Бус [4] и Ловеринг [58]). В течение ларамийской орогении, в позднемеловое или раннеэоценовое время, серии сланцев и гнейсов были интрудированы штоками и дайками пород различного типа — от диабазов до аляскитов. Последовательность ларамийских интрузий рассматривалась Ловерингом и Годдардом [59, 60].



Фиг. 1. Геологическая карта района Джемстаун, округ Боулдер, Колорадо.

Докембрийские породы

Среди докембрийских пород, идя от более древних к более молодым, представлены нижеследующие типы:

1. Формация Айдахо Спрингс — метаморфизованная осадочная серия, состоящая из различных сланцев и инъицированных гнейсов, генетически связанных с гранитной интрузией Боулдер Крик.

2. Роговообманковые гнейсы Свэндайк (в этой работе не рассматриваются).

3. Гранит Боулдер Крик, древнейший из группы Пайкс Пик, весьма изменяющийся по текстуре и соотношениям минералов в связи с тем, что он частично является интрузивным гранитом, частично — гранитизированными сланцами, а частично — гранитом, содержащим большие количества ассимилированных сланцев. Это средне- и крупнозернистый серый, богатый биотитом кварцевый монцонит. Микроклин и плагиоклазы составляют 50%, а биотит и мусковит — 10—30% породы. Кварц обилен. Акцессории — магнетит, апатит, циркон и реже рутил (?); эпидот и цоизит наблюдались только в одном шлифе. Второстепенное значение имеют серицит и карбонаты, являющиеся уже вторичными минералами. Грубозернистые фации этих пород в южной части района вдоль ручья Лейфтанд содержат розовые фенокристы микроклина свыше 2 *см* длиной.

4. Гранит Оверленд Маунтин, отнесенный Ловерингом и Годдардом [61] к граниту Боулдер Крик, в настоящей работе сохраняет первоначальное название, данное ему Годдардом (неопубликованный отчет). Это наиболее молодой член группы Пайкс Крик. Гнейсовая кайма сильно напоминает гранит Боулдер Крик. Порода очень крупнозернистая, пегматитовидная, полевошпатовая, содержащая фенокристы микроклина в грубой основной массе андезина, кварца и биотита. Акцессории — магнетит, апатит, сфен и циркон. Отмечено прорастание кварца полевым шпатом. Кварц часто содержит в себе иглы рутила.

5. Гранит Силвер Плум, наиболее молодой из докембрийских серий, распространен в большей части района. Это средне- или крупнозернистая порода, часто порфировая. Нередко встречаются хорошо развитые структуры течения. Фенокристы представлены ортоклазом, а основная масса состоит из кварца и олигоклаза с некоторым количеством слюды. Акцессориями являются магнетит, апатит и редко рутил. В биотите часто наблюдаются хорошо развитые ореолы вокруг включений циркона.

6. Каждый докембрийский гранит связан с дайками и зонами пегматитов. В них главными минералами являются микроклин, кварц и мусковит. В пегматитах гранита Силвер Плум обычны письменные структуры.

В узком аплит-пегматитовом теле, связанном с гранитом Силвер Плум, отмечено месторождение церита (Годдард и Глесс [27]).

Третичные породы

По Ловерингу и Годдарду [59], третичные изверженные комплексы могут быть расположены в нижеследующий ряд по относительному возрасту, считая от древних к молодым:

1. Диабазовые дайки, распространенные в крайней юго-западной части района.

2. Группа роговообманкового гранодиорита, слагающего большой шток в центре южной половины района и серию даек к западу от Оверленд Маунтин. Шток в основном состоит из среднезернистого гранодиорита. Главными минералами являются роговая обманка, лабрадор-анде-

зин, ортоклаз и реже кварц и магнетит. Роговая обманка очень заметна. Текстура равномерно зернистая и плотная. Важнейшим акцессорием является сфен, хотя встречается и апатит. Вторичными минералами являются эпидот и хлорит. Ближе к краям штока отмечены биотит и пироксен.

3. Промежуточный кварцевый монцонит (рассматриваться не будет).

4. Аляскитовый порфир (рассматриваться не будет).

5. Группа гранитов и кварцевых монцонитов, образующая шток в серии радиальных даек в центральной части района; с ними тесно связаны свинцово-серебряные и пиритово-золотоносные руды. Шток сложный, состоит из кварцевого монцонита на северо-западе и гранита на юго-востоке. В граните обильны фенокристы ортоклаза. Основная масса содержит небольшие фенокристы альбит-олигоклаза, ортоклаз, кварц, биотит и магнетит. Акцессории представлены апатитом, сфеном и цирконом, породы штока в целом затронуты изменениями — полевые шпаты часто каолинизированы и серицитизированы.

6. Бостонитовые дайки (рассматриваться не будут).

7. Биотитовый монцонит и латитовые дайки, с которыми, по мнению исследователей, генетически связано на протяжении всего рудного пояса Передового хребта золотое оруденение с теллуридами. Эти породы будут рассмотрены автором в особой статье.

Руды района Джемстаун были подробно рассмотрены Годдардом [24].

ОТБОР ОБРАЗЦОВ

Предварительные полевые работы и изучение карты показали необходимость отбора образцов через короткие интервалы. Особое внимание было уделено свежести образцов и точности местоположения. Цифры на фиг. 1 показывают размещение образцов.

Пегматитовые образцы отбирались только в пределах материнской гранитной массы, с целью избежания путаницы относительно источника породы. Для избежания загрязнений были использованы новые бумажные мешки. Перед началом спектроскопических работ были изучены шлифы.

Дробление и разделение

Образцы были отбиты, обмыты, высушены и раздроблены на наковальне из наиболее чистой стали, содержащей 0,25% Mn, 0,2% Si и 0,025% P и S.

Образцы для качественных анализов были раздроблены, расквартованы и истерты в порошок в чистой агатовой ступке. Образцы минералов были получены раздроблением породы, отсеиванием среднезернистой фракции, отмыванием для удаления пыли и отборкой вручную под микроскопом.

Минералы разделялись по обычным физическим свойствам. Магнитная фракция первоначально содержала некоторое количество биотита и роговой обманки, которые были удалены после тонкого истирания путем повторной обработки слабым магнитом (никогда не допускалось прямого соприкосновения между магнитной фракцией и магнитом).

Для предотвращения загрязнений был предпринят ряд предосторожностей:

1. Стеклянные сосуды, в которые помещались готовые образцы, тщательно мылись в горячей концентрированной азотной кислоте и дистиллированной воде.

2. Применявшиеся инструменты чистились и мылись перед приготовлением каждого образца.

3. Минеральные концентраты проверялись для исключения зерен других минералов.

4. Немагнитные образцы помещались под сильный электромагнит для отделения возможных загрязнений в виде зерен стали или железистых минералов.

Отделение калиевых полевых шпатов от плагиоклазов

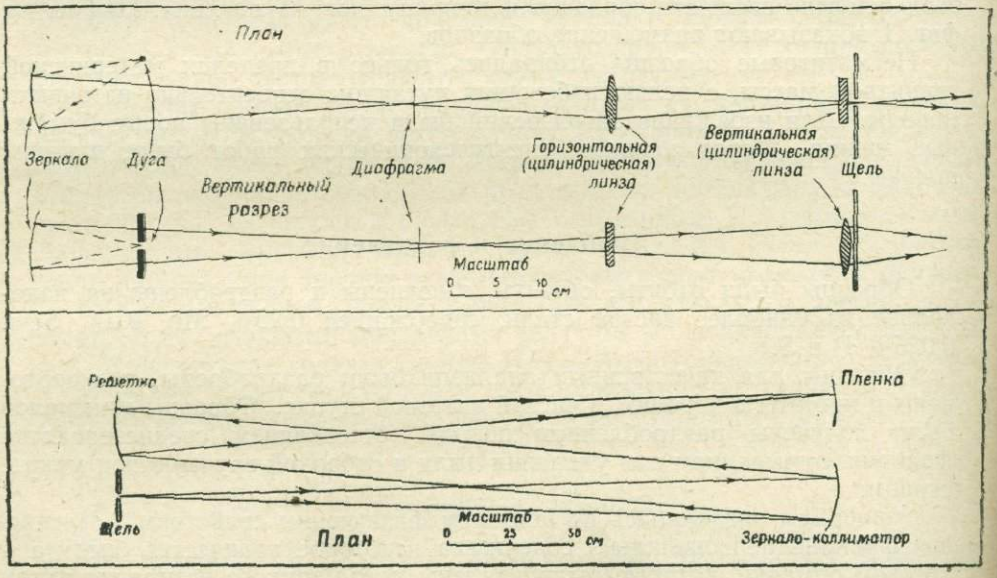
Применялась техника, описанная Габриелем и Кокс [21] и видоизмененная Кейзом [53]. Окрашивание не вносило загрязнения кобальтом, что подтверждается данными анализов полевых шпатов, не показавших присутствия кобальта.

Добавление внутреннего стандарта

Все образцы были растерты в порошок, и 30 *мг* каждого из них смешивались в агатовой ступке в течение 10 мин. с 10 *мг* смеси, применяемой в качестве внутреннего стандарта. Между растиранием и перемешиванием ступка промывалась горячей концентрированной азотной кислотой.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Применялся 21-футовый спектрограф Вудворта с диффракционной решеткой, имеющей 30 000 линий на один дюйм ее вогнутой поверхности. На фиг. 2 дана схема установки. Полезный диапазон инструмента был



Фиг. 2. Схема хода лучей в спектрографе.
Вверху — от дуги к щели; внизу — от щели к пленке (установка Вудворта).

от 1800 до 5600 Å, при дисперсии 2,47 Å на 1 *мм* для всего протяжения снимка.

Предварительная экспериментальная работа имела своим результатом выбор метода катодного слоя угольной вольтовой дуги. Этот метод

был описан Строком [72]. Все обычные спектроскопические методы основаны на испарении образца и регистрации излучаемого света. При методе катодного слоя образец испаряется из катода. Преимущества этого метода заключаются в его огромной чувствительности (в этой работе часто определялась $^1/_{1000000}$) и в том, что требуется очень малое количество образца.

Фон циановых полос на фотографических пластинках при методе катодного слоя получается плотнее, чем при каком-либо другом методе, но может быть преодолен.

Для разделения многочисленных линий, получающихся в спектре при методе катодного слоя, необходим спектрограф, обладающий большой дисперсией; кроме того, необходимо большое внимание, для того чтобы обеспечить однообразие условий анализа.

Качественный анализ

Предварительные качественные анализы обнаружили наличие малых элементов. Для изучения были избраны те элементы, которые показывали значительные колебания в содержаниях, при переходе от одного минерала к другому или от одной породы к другой. Почти все эти элементы давали чувствительные спектральные линии в области между 2800 и 4650 Å, помещающейся на одной фотопластинке.

Необходимо подчеркнуть, что указанная область не содержит чувствительных линий всех элементов, которые могут заслуживать изучения. Например, здесь нет чувствительных линий Li и B. Кроме того, линии ряда желательных элементов (таких, как Nb, Ga, Rb и Cs) были либо слишком близки к чувствительным линиям главных элементов, либо затемнены линиями циана. Редкие земли не определялись вследствие того, что их спектральные линии совпадали с линиями других элементов. Некоторые электроды содержали незначительные количества Cu, так что этот элемент также не определялся. Спектры тщательно изучались путем визуального сравнения со стандартной пластинкой, содержащей линии большинства изучаемых элементов. Применялись всегда наиболее чувствительные линии. Качественным результатам был придан полуколичественный характер введением условной шкалы, основанной на изменениях интенсивности линий железа при съемке со ступенчатым сектором и выражающей связь между количеством присутствующих элементов и плотностью (чернотой) их спектральных линий.

Шкала имеет следующий вид:

Знак	Количество	Плотность линии
о	отсутствует	отсутствует
м. сл	малые следы	слабая
сл	следы	слабая
м	мало	ясная
ср	среднее	средняя
б	большое	интенсивная
об	очень большое	очень интенсивная
кб	крайне большое	наиболее интенсивная

Из подразделений шкалы нельзя делать заключений о процентном содержании; знаки можно применять только для сравнения содержаний

одного и того же элемента. Чувствительность определения различных элементов широко варьирует, так что количество, отмеченное как «большое» для одного элемента, может в действительности явиться меньшим, чем «малое» для другого.

Качественно были проанализированы 48 образцов пород и 69 образцов отдельных минералов. Техника анализа пород и минералов различна, ввиду чего результаты для обеих групп не могут быть сравнимы. Для анализа пород бралось большее количество образца, и сила тока увеличивалась через каждые 15 сек. При анализе минералов бралось меньшее количество образца и ток оставался постоянным. Линии элементов Na, K, Si, Al, Fe и Ca, присутствующих в очень больших количествах, не маскировали линий малых элементов.

Количественный анализ

Количественный анализ был применен только к образцам минералов, причем каждый образец был проанализирован дважды, так что результаты являются средними из двух определений.

Был принят метод внутреннего стандарта, улучшенный применением для каждой пластинки калибровочного ступенчатого спектра линий железа и фотометрическим измерением плотности (почернения).

Калибровочный ступенчатый спектр железа фотографировался в каждом снимке вместе с неизвестным спектром.

Джарэлл (работа находится в печати) рассматривает теорию количественного спектрального анализа в применении к геологическим проблемам, в связи с чем здесь эта теория будет в значительной степени опущена. Однако поскольку каждая проблема является особым случаем в методическом отношении, необходимо кратко коснуться методов анализа.

Все образцы весили 2—4 *мг*. Расстояние между электродами составляло 5 *мм*; ширина щели спектрографа была 0,05 *мм*. В течение экспозиции для железной дуги ток поддерживался в 3,5 ампера при напряжении 35 вольт. Все образцы исследовались при силе тока в 7,5 ампера и напряжении 65 вольт. Пластинки, состав проявителя и фиксажа, а также время проявления и температура проявителя были всегда одни и те же.

Ступенчатый спектр, применявшийся для калибровки (применялась железная дуга), был сделан так, что относительная экспозиция каждой последующей ступени увеличивалась в геометрической прогрессии с фактором 2. Сектор вращался с большой скоростью и помещался как можно ближе к щели.

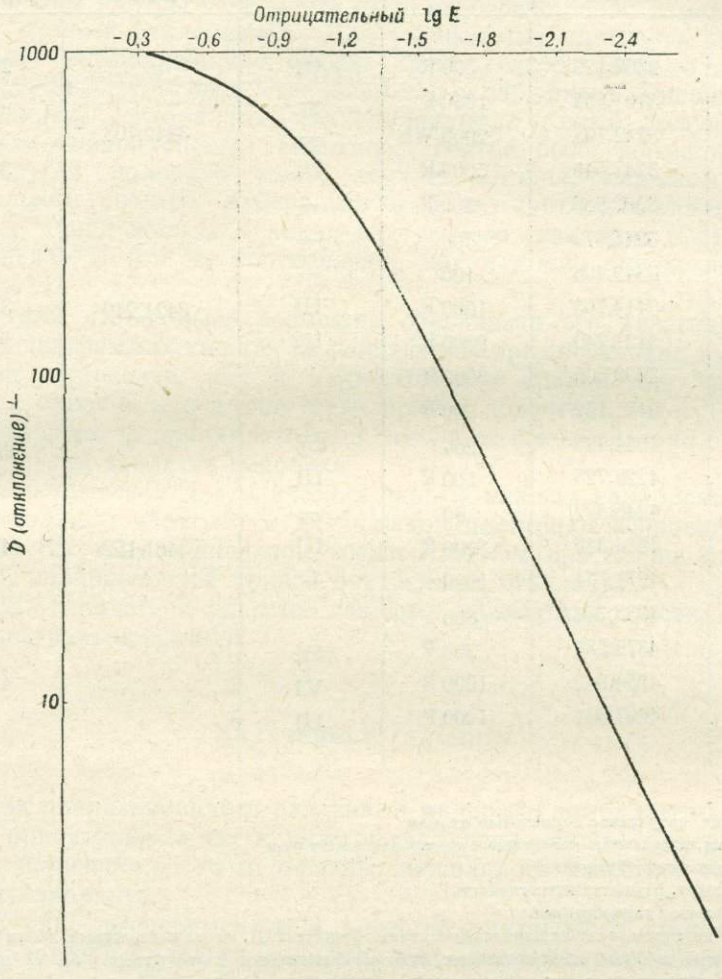
Интенсивность каждой ступени в железном спектре уменьшалась пропорционально логарифму экспозиции ($\lg E$). Фактор экспозиции был определен как результат целого ряда измерений.

После надлежащей регулировки отклонений гальванометра микрофотометра на горизонтальной шкале, которое производилось по затемненному и свободному световому пучку, фотометрирование плотности каждой спектральной линии производилось прямо по отклонению гальванометра на горизонтальной шкале микрофотометра, вызываемому пучком лучей, проходящим сквозь линию.

Для каждой ступени спектра на логарифмическую бумагу наносился отрицательный логарифм отклонения (в *мм*) как выражение измерений плотности. Отклонения для каждой ступени были нанесены на ординате, а на абсциссе — логарифм соответствующей экспозиции (1, 2, 3, 4 сек.), обозначенный как $\lg E$.

Кривые на большем протяжении прямолинейны, за исключением верхних частей, где они асимптотически приближаются к абсциссе (фиг. 3).

Эти кривые являлись основой для изучения каждого снимка. Необходимо было иметь различные калибровочные кривые для линий железа,



Фиг. 3. Пример калибровочной кривой.

(Fe 3279,15 Å) применялась для линий Cu, Na и Pd. Абсцисса — lg относительной экспозиции (1, 2, 4, 8, 16, 32 и 64 сек.); ордината — измеренная действительная плотность (отклонение).

отличающихся друг от друга более чем на 25—100 Å. Эти группы калибровочных кривых имелись для каждого снимка. Линия, избранная для того или иного элемента, сравнивалась с соответствующей калибровочной кривой для железа в каждом снимке. Фиг. 3 является примером такой калибровочной кривой, применявшейся в основном для линий Na и Pd.

При помощи таких кривых отрицательный логарифм экспозиции (lg E) для линии исследуемого элемента мог быть вычислен по абсциссе после того, как она измерена с помощью фотометра. Для получения количественных данных плотность линии каждого элемента, присут-

Таблица I

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЛИНИИ, ПРИМЕНЯВШИЕСЯ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Элемент	Применяемая линия, Å	Интенсивность в дуге	Чувствительность	Линия внутреннего стандарта, Å	Калибровочные линии железа, Å
Mg I	2852,129	300 R	U1		2852,1
Ni I	3101,554	1000 R	—		3100,23
Pd I	3242,703	2000 Wh	—	3242,703	
Cu I	3247,540	5000 R	U1		3279,15
Na I	3302,988	300 R	—		
Zn I	3345,572	500	—		
Ti II	3349,406	100	—		
Ni I	3414,765	1000 R	U1	3421,240	3415,534
Pd I	3421,240	2000 R	U2		
Co I	3453,505	3000 R			
Pd I	3481,152	500 R			
Mn I	4034,490	250 r	U3		4073,45
Ca I	4226,728	500 R	U1		
Sc II	4246,829	80	—		
Cr I	4254,346	5000 R	U1	3481,152	4246,19
Fe I	4271,764	1000	—		
La II	4333,734	800			
V I	4379,238	200 R	U1		
Ba II	4554,042	1000 R	V1		4547,85
Sr I	4607,331	1000 R	U1		

I — линия, излучаемая нормальным атомом
II — линия, излучаемая однократно ионизированным атомом
R — сильное самообращение
Wh — широкая, размытая интенсивность
r — небольшое самообращение

Наиболее интенсивная линия нормального атома обозначена U1, менее интенсивные линии U2, U3 и т. д. Линии однократно и более ионизированных атомов обозначаются соответственно V1, V2 и т. д. Числа в колонке интенсивности являются независимыми и основаны на интенсивности для данного элемента.

ствующего в неизвестном количестве, должна быть сравнена с плотностью линии элемента, всегда присутствующего в известной концентрации и называемого *внутренним стандартом*.

Это сравнение производилось следующим образом: значения отрицательного $\lg E$ для внутреннего стандарта и неизвестного элемента получаются в каждом случае из отклонений гальванометра и соответствующей калибровочной кривой железа. Отрицательный $\lg E$ для неизвестного элемента вычитался из такового для внутреннего стандарта. Разница была названа $\Delta \lg E$ или разницей в lg экспозиций.

Для каждого элемента в каждом минерале была построена стандартная кривая по значениям $\Delta \lg E$ и известным концентрациям этого элемента в образце минерала. Поэтому когда было получено $\Delta \lg E$ для какой-либо неизвестной спектральной линии, точная концентрация соот-

ветствующего элемента в образце определялась по этим стандартным кривым.

Способ получения этих стандартных кривых будет описан ниже.

Линии ряда элементов, присутствующих в значительных количествах, были слишком плотны и не могли быть непосредственно измерены фотометром (нулевое отклонение). Для уменьшения плотности этих линий применялся «ослабляющий» сектор. Этот сектор, состоящий из двух регулируемых дисков, был установлен для ослабления в отношении 32 : 1. При установке сектора так, что он закрывал только половину щели, получался двойной спектр. Половина спектра была нормальной плотности, другая половина много светлее. Линии, слишком плотные в нормальном спектре, измерялись в более светлой половине. Калибровочные линии железа и линии внутреннего стандарта (Pd) ослаблялись, конечно, в том же соотношении, как и линии определяемых элементов.

Для того чтобы было возможно сравнивать все пластинки между собой, на диаграммах каждая калибровочная кривая должна иметь точно такое же положение, как и калибровочная кривая для внутреннего стандарта. Но так как в силу ряда причин получение такого однообразия невозможно, то принимают один снимок за основной, а по отношению ко всем другим вводятся поправки.

Перед получением аналитических данных каждая калибровочная кривая для каждого элемента и для каждой пластинки исправлялась так, чтобы она была на одинаковом горизонтальном расстоянии от соответствующей калибровочной кривой внутреннего стандарта.

В табл. 1 вместе с другими данными приводится список применявшихся спектральных линий.

Внутренний стандарт

Так как анализировались различные минералы и нет такого элемента, который присутствовал бы в каждом анализированном минерале в постоянных количествах, то в образцы добавлялось известное количество некоторого элемента.

После ряда экспериментов в качестве внутреннего стандарта был выбран палладий в виде хлорида, так как этот препарат обладает большой чистотой, а точки кипения Pd близки с точками кипения определяемых элементов. Кроме того, Pd имеет характерные линии в различных частях спектра. Применялась 3-процентная смесь хлорида палладия с углем.

Элемент внутреннего стандарта должен иметь линии, близкие по длинам волн к линиям определяемых элементов, так чтобы и те и другие могли быть нанесены на одну и ту же калибровочную кривую. В части спектра, соответствующей волнам с длиной более чем 3481,15 Å, полезные линии Pd отсутствуют (при избранной концентрации вводимой смеси). Поэтому все линии неизвестных элементов в этой части спектра были отнесены к ближайшей калибровочной линии железа 3415,53 Å.

Сравнение линий элемента внутреннего стандарта и определяемого элемента делалось по вышеописанному методу. Этот метод был достаточно проверен экспериментально. Необходимо напомнить, что в этом

методе за один прием определяется сразу большое число элементов. Вследствие этого условия работы и контроль точности здесь значительно труднее, чем при определении только одного элемента, как это было в многочисленных исследованиях Гольдшмидта и его сотрудников.

Наилучшей смесью образца минерала и основы внутреннего стандарта оказалась смесь 30 *мг* образца с 10 *мг* основы внутреннего стандарта. Были приготовлены три различные основы внутреннего стандарта соответственно для кварца, слюды и полевого шпата.

Стандартная смесь

Была приготовлена стандартная смесь следующего состава:

Элемент	Соединение	Количество, *мг*	Элемент	Соединение	Количество, *мг*
Ba	BaO	50	Mg	MgO	50
Sr	SrO	50	Sc	Sc_2O_3	50
Ti	TiO_2	50	Ni	NiO	50
Cr	Cr_2O_3	50	Al	Al_2O_3	50
Cu	CuO	50	Mn	MnO_2	61[1]
Pb	PbO	50	Be	BeO	50
Ag	Ag_2O	50	Zn	ZnO	50
V	V_2O_5	50	Sn	SnO_2	50

[1] Эквивалентно 50 *мг* MnO.

Материал стандартной смеси перемешивался в агатовой ступке в течение 45 мин. Далее была приготовлена смесь, содержащая 1% каждого окисла, причем в качестве основы служил полевой шпат. То же самое было сделано для кварца и слюды (это оказалось весьма удачным, так как было доказано, что существуют заметные различия в спектроскопической чувствительности элементов при различных основах). Каждая такая смесь содержала 162,2 *мг* стандартной смеси окислов и 837,8 *мг* основного материала.

Более низкие концентрации были получены методом разбавления по ван Тонгерену [75]:

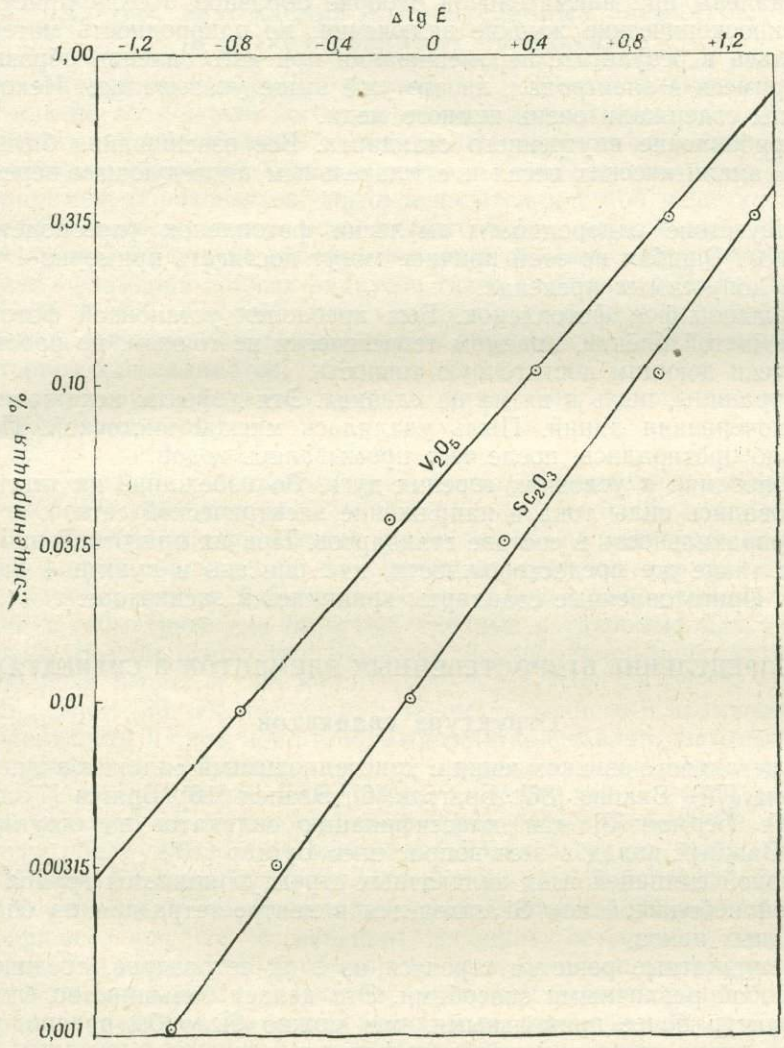
	Эквивалентное содержание каждого *окисла*, %
837,8 *мг* основы плюс 162,2 *мг* смеси окислов	1,00
68,5 „ „ „ 31,5 „ 1-процентной смеси . .	0,315
68,5 „ „ „ 31,5 „ 0,315 „ „ . .	0,100
68,5 „ „ „ 31,5 „ 0,100 „ „ . .	0,0315

и т. д. до разбавления в 0,000315%

Стандартные кривые

Стандартные смеси анализировались так же, как анализировались и неизвестные образцы. Серии стандартных кривых (для каждого элемента в каждом из трех основных минералов) были вычерчены на лога-

рифмической бумаге с нанесением процентных содержаний на ординате и соответствующих значений ΔlogE на абсциссе. Эти кривые давали возможность по найденным значениям ΔlgE для определяемых элементов находить их процентное содержание в образце. Производилась небольшая экстраполяция за пределы отдельных кривых.



Ф и г. 4. Стандартные концентрационные кривые для V_2O_5 и Sc_2O_3 в слюдяной базе.

Стандартные кривые, построенные по анализу стандартной смеси с полевым шпатом, использовались для анализов полевых шпатов, а кривые, построенные по стандартным смесям с кварцем и слюдой, — соответственно для анализа кварца и слюды. Стандартные кривые были построены с поправкой на содержащиеся в основном минерале загрязняющие элементы. Вид стандартных кривых показан на фиг. 4.

Точность сделанных количественных определений составляет около 10%.

Возможные ошибки

Возможны следующие причины ошибок:

1. Загрязнения. В отношении их были соблюдены должные предосторожности.

2. Неоднородность образцов. Твердые включения были по возможности удалены при внимательной отборке образцов. Могли присутствовать микроскопические жидкие включения; но однородность материала достигалась в результате перемешивания при изготовлении образца.

3. Примеси в электродах, на что уже выше указывалось. Некоторые электроды содержали очень немного меди.

4. Прибавление внутреннего стандарта. Все взвешивания были сделаны на аналитических весах и с тщательным последующим перемешиванием.

5. Отсутствие однородности эмульсии фотопленок (преодолеть невозможно). Ошибки по этой причине могут достигать примерно 1%, что лежит в допустимых пределах.

6. Большой фон фотопленок. Был преодолен установкой фотометра по фону чистой плёнки, приемом теоретически не точным, но простым и практически дающим достаточную точность.

7. Царапины, пыль и пятна на пленках. Эти дефекты искажают плоскость почернения линий. Пыль удалялась мягкой кисточкой. Пленки тщательно протирались, после чего промывались водой.

8. Колебания в условиях горения дуги. Во избежание их тщательно регулировались силы тока и напряжение электрической сети.

9. Неправильность в составе стандартов. При их приготовлении были приняты такие же предосторожности, как описано в пункте 4 данного раздела. Приготовленные стандарты хранились в эксикаторе.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРОСТЕПЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИЛИКАТАХ

Структура силикатов

Для детального ознакомления с кристаллохимией силикатов см. труды Стилуэлла [70], Викова [86], Браггов [6], Эванса [16], Брагга [7] и Хасселя [48]. Берман [3] дал классификацию силикатов на структурной основе. Важный вклад в этот вопрос внес Бургер [10].

Основной единицей всех силикатных структур является группа SiO_4, в которой небольшой ион Si находится в центре тетраэдра из больших кислородных ионов.

Все силикатные решетки строятся из этих тетраэдров, соединенных между собой различными способами. Это делает большинство силикатных структур более правильными, чем можно было бы предположить, исходя из очень часто усложняемых формул.

В результате соединения группы SiO_4, например ионами двухвалентного Mg, образуется ортосиликат-форстерит. Аналогично построены и другие ортосиликаты. Если для образования независимых SiO_4-групп недостаточно кислорода, то его атомы могут быть разделены между тетраэдрами. Таким образом, каждый тетраэдр может поделить 1 атом кислорода с другим тетраэдром, образуя пиросиликатную решетку. Другие типы решеток образуются, когда 2, 3 и даже все 4 атома кислорода поделены между тетраэдрами, образуя соответственно метасиликатное кольцо или цепь, листоватые решетки слюд и трехмерную сетку кремнезема. Трехвалентный Al частично может замещать в этих структурах четырехвалентный Si. Ион Al образует как группы AlO_4, так и AlO_6.

Замещение кремния алюминием часто усложняет однородные силикатные структуры, так как трехвалентность иона Al требует вхождения еще одного положительного заряда в структуру для нейтрализации отрицательных зарядов. Степень замещения кремния на Al часто определяет *число дополнительных катионов в структуре.*

Формы нахождения второстепенных элементов в анализированных силикатах

Ряд авторов уже указывал на твердые и жидкие включения в минералах как на возможный источник второстепенных элементов. Чаще же, повидимому, второстепенные элементы находятся в различных минералах в твердом растворе. Твердые растворы интерстициального типа могут, например, образоваться, когда в кристаллической решетке имеются подходящие «отверстия», вследствие чего может происходить «начинка» кристаллической решетки дополнительными атомами, что возможно лишь при малых размерах ионных радиусов таких элементов. Однако наиболее вероятным способом образования твердых растворов в анализированных минералах является замещение одного элемента другим, в особенности характерное для силикатов.

Распределение элементов внутри минералов, кристаллизовавшихся из магмы, зависит от:

1) состава первичной жидкости;
2) температуры и давления, при которых образовались минералы;
3) скорости охлаждения.

Избирательное распределение второстепенных элементов в твердом растворе породообразующих минералов следует некоторым геохимическим закономерностям. Замещающий ион должен иметь химические, физические и геометрические свойства, сходные с таковыми для замещаемого иона. В этом отношении наиболее важен размер иона, хотя значительную роль играет и тип иона.

Гольдшмидт [30, 31] подчеркнул важность ионного и атомного радиусов, валентности и типа иона в образовании кристаллов, употребив сравнение с механизмом просеивания, как бы разделяющим элементы в соответствии с их величиной. Гольдшмидт считает, что в соответствующей системе больший из двух ионов концентрируется в остаточной жидкости и поэтому обнаруживается в минералах поздней стадии кристаллизации этой системы. Аналогично, при наличии двух разновалентных ионов одинакового размера, в раннюю стадию кристаллизации уходит ион с большим зарядом, ион же с меньшим зарядом остается в остаточной жидкости. Как пример этого обычно приводится плагиоклазовая система, когда двухвалентный Ca находится преимущественно в ранних кристаллах, а одновалентный Na — в поздних, в то время как Na и Ca имеют почти одинаковые ионные радиусы (см. табл. 5).

Вследствие малого радиуса Si и плотной структуры кварца в нем трудно ожидать каких-либо замещений и образования твердого раствора второстепенных элементов. В полевых шпатах замещаться могут все катионы — K, Na, Ca, Si и Al. Разительный пример этого замещения представляет относительное обилие в микроклине Ba, который, возможно, заместил K, имея с ним близкие ионные радиусы. Полевошпатовые структуры весьма плотны, поэтому трудно ожидать образования в них твердых растворов интерстициального типа, кроме таких, в которых участвуют ионы с очень малым ионным радиусом.

В мусковите «чуждые» элементы могут замещать K, Al и Si, так же как и всегда присутствующие Fe, Mg, Ca и Na. Здесь ионы больших

размеров действуют как редкая «сетка» между двойными слоями групп SiO_4, связанными между собой атомами Al, и поэтому здесь имеются благоприятные возможности для образования твердых растворов интерстициального типа.

В биотите возможно замещение K, Mg, Fe, Al и Si. Как и ожидалось, в слюдах было найдено значительно больше второстепенных элементов, чем в других анализированных минералах.

Боуэн [5] обрисовал детали фракционной кристаллизации магмы. Если концентрация главных элементов в кристаллизующемся расплаве происходит в соответствии с их ионными радиусами или в соответствии с последовательностью типов кристаллических структур, обусловленной постепенным уменьшением концентрации кислорода, то и второстепенные элементы должны обнаруживать сходное поведение.

Таким образом, если определенные второстепенные элементы будут концентрироваться в ранних минералах замещением ионов соответствующего размера, то в поздних минералах эти элементы будут уменьшаться в количестве даже в том случае, если будут существовать благоприятные условия для их вхождения в образующиеся кристаллы.

То же может быть сказано относительно минералов изверженных пород и соответствующих минералов в ассоциирующих с ними пегматитах. Так, если некоторые второстепенные элементы вошли в обычные минералы в течение ранней кристаллизации, то те же минералы, образованные в пегматитовую стадию, будут, возможно, содержать меньшие количества этих элементов, в силу того, что последние содержались в меньших количествах в пегматитовой жидкости.

Гораздо более правдоподобной причиной указанного поведения второстепенных элементов является то обстоятельство, что при более высоких температурах, когда структуры находятся в состоянии «динамического беспорядка» (Бургер [10]), в кристаллах замещения происходят легче, чем при более низких температурах, когда структуры приходят в больший порядок. Так как пегматиты образуются при более низких температурах, то в упорядоченных структурах их минералов замещения чуждыми элементами происходят с бо́льшим трудом, нежели в аналогичных, но менее упорядоченных структурах минералов материнской породы, кристаллизовавшейся при более высокой температуре.

Эти предварительные замечания о замещениях в пегматите и материнской породе прекрасно подтверждаются анализами.

Исследовавшемуся вопросу посвящен ряд работ других авторов. Особое значение здесь имеют ранее упоминавшиеся работы Гольдшмидта и его сотрудников, Нолля [64], Энгельгардта [81], Шредера [68], Трегера [74], ван Тонгерена [75], Гаркурта [45], Кнопфа [56], Кеннарда [54] и Глосса [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ КАЧЕСТВЕННЫХ АНАЛИЗОВ ОБРАЗЦОВ ПОРОД

Основные замечания

Результаты качественных анализов пород сведены в табл. 2, 3 и 4. Местоположение образцов указано на фиг. 1. Для сравнения с результатами анализов пород Джемстауна в табл. 4 приведены результаты анализа 2 образцов из Массачусетса. Обозначения, применяемые в табл. 2, объяснены выше. Эти обозначения следует применять для сравнений только одного какого-нибудь элемента. Главные элементы — Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na и K — в сводку не включены. Их значение заключается в том,

Таблица 2

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ ДОКЕМБРИЙСКИХ ПОРОД

Порода	№ образца	Mg	Sr	Ba	Sc	Y	La	Ce	Nd	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ag	Zn	Pb
Граниты Боулдер Крик	58	н	об	об +	м +	о	о	о		б —	сл —	б	б	*б*	б +	м. сл	м —	о	о	о
	82	н	об	об +	м +	о	о	*о*		б —	сл —	б	б +	б	б +	сл	м +	о	о	о
	81	*об*	об —	об —	сл	о	о	о	н	б	о	б —	ср +	б —	б	м. сл	сл	о	о	о
	54	об	б +	об	сл	о	о	о	н	б	сл	б	ср	ср	*б*	м. сл	м. сл	о	о	м. сл
	74	об	об —	об	сл +	о	о	*о*	*н*	б	сл —	б —	ср	ср	б	м. сл	м. сл	о	о	о
	79	*об*	*об* —	*об*	м. сл	о	м. сл	м. сл	н	б	сл —	б —	ср	ср +	б	м. сл	м. сл	о	о	о
	85	об	б +	об	сл +	м. сл +	о	о	н	б	м. сл	б —	ср	б —	*б*	м. сл	м. сл	м. сл	о	о
Граниты Оверленд Маунтин	106	н	б	об	сл	о	м. сл	сл	сл	ср +	сл	ср +	м +	ср	*н*	*о*	о	о	о	о
	110	об	ср	ср	о	о	о	*о*	*сл*	б	о	б	сл +	ср	б	о	о	сл —	м. сл	о
	113	*об*	*ср* +	*б*	м —	о	м	м. сл +	сл +	б	м. сл	ср —	м —	ср	б	о	о	м. сл	о	о
	108	об	б	об	м —	о	о	м. сл	сл	б	о	ср	сл +	ср	б	м. сл —	*о*	о	о	м. сл
Граниты Силвер Плум	104	н	н	об	м. сл	о	сл	сл	сл +	б	сл	б	ср	*б*	*н*	м. сл	м. сл	о	о	сл +
	117	н	н	об	м. сл	о	о	м. *сл*	*о*	б	сл +	ср	ср	б	н	м. сл +	м. сл	о	о	сл
	120	н	н	об	о	о	м. сл	сл	о	б	сл +	ср	м +	б	н	о	о	о	о	сл
	98	н	н	об	м. сл	м. сл	м	сл	сл	б	ср —	ср	м +	б	н	о	о	о	о	сл
	122	об	об	об +	м. сл	о	м. сл +	м. *сл* +	м. *сл*	*б*	*сл* +	ср +	ср —	ср —	б	о	о	о	о	м. сл —
	100	*об*	*об*	*об* +	м. *сл*	м. сл	сл	м. сл +	м. сл	б	м. *сл*	ср	м +	ср	б	о	о	о	о	м. сл
	124	об	б	об	о	о	м. сл	м. сл +	м. сл	ср +	м. сл	ср	м +	ср —	б	о	о	м. сл	о	м сл
	102	об	б	об —	м. сл	о	о	о	м. *сл*	*б*	м. *сл*	ср	ср —	ср —	б	о	о	о	о	о

н — не определялся
о — не обнаружено
м. сл — малые следы
сл — *следы*
м — мало

ср — среднее количество
б — большое количество
об — очень большое количество
Плюс или минус показывают различия внутри данных градаций.

Таблица 3

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ ТРЕТИЧНЫХ ПОРОД КОЛОРАДО

Порода	№ образца	Mg	Sr	Ba	Sc	Y	La	Ce	Nd	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ag	Zn	Pb
Гранодиорит	87	н	об	об	м —	о	о	м. сл	о	б	о	б	ср —	б	б +	о	о	о	о	о
	26	н	об	об	м —	о	о	о	о	б	сл	б	ср	б	б +	м. сл	о	о	о	о
	17	н	б +	б +	м. сл	о	о	о	о	ср +	о	ср	м	б	н	м. сл	о	о	о	о
	40	н	об	об	м +	о	о	о	сл	б	б	б —	м	ср +	б	сл	м. сл	о	сл —	о
	46	н	об	об	м —	о	сл	м. сл —	сл	б	о	ср +	м	ср +	б	м. сл	м. сл	м. сл	о	о
	15	н	об	об	м	о	м. сл	о	сл	б	м	б	ср —	б +	н	м. сл +	м. сл	о	о	о
	50	н	об	об	м +	о	м. сл	о	сл	б	м. сл	б	ср —	б +	н	м. сл +	м. сл	о	о	о
	29	н	об	об	м +	о	м. сл	о	сл	б	м. сл	б	ср —	б +	н	м. сл	м. сл	о	о	о
	33	н	об	об	м	о	о	о	сл	б	о	б	ср —	б +	н	м. сл	о	о	о	о
Гранит-кварцевый монцонит	7	н	об	об	о	о	о	сл	о	ср	о	б —	м	м +	б +	о	о	о	о	о
	1	н	об	об	о	о	о	сл	о	ср	о	б —	м	м +	б	о	м	о	о	о
	5	н	б +	б +	о	о	о	о	о	м +	о	м	м. сл	б	н	о	о	о	о	о
	11	б	об	об	м. сл	о	о	о	н	ср +	о	б —	сл +	ср	б	о	о	о	о	м. сл
	3	б	б —	об	о	о	о	о	н	ср +	о	б —	м +	м	б	о	о	о	о	о
	116	б +	об	об	м. сл	о	о	о	н	б —	м. сл	ср +	м +	сл +	б	о	о	о	о	о
	9	б +	об	об	о	м. сл	о	о	н	ср	о	ср +	сл	м +	б	о	о	м. сл	о	о

Не обнаружены во *всех образцах* Sb, As, Bi, Cd, Be, Ge, Au, Os, Pd, Pt и Sn.

Таблица 4

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ МАССАЧУСЕТСКИХ ПОРОД (НЕ ТРЕТИЧНЫЕ)

Порода	Mg	Sr	Ba	Sc	Y	La	Ce	Nd	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Ag	Zn	Pb
Мелкозернистый гранит Куинси . .	м +	сл +	б	о	м. сл	о	о	н	ср +	м	сл	м. сл —	б —	б	о	о	о	м. сл	о
Крупнозернистый гранит Куинси . .	м +	ср	б	о	м. сл	о	о	н	ср +	м +	сл	м. сл —	б	б	о	о	м. сл	о	м. сл +
Крупнозернистый гранодиорит Дэдхем	б +	б	об	о	о	о	о	н	ср	м. сл	ср —	м. сл	б —	б	о	о	о	о	о
Типичный гранит Дэдхем	об	б	об	сл	сл	о	о	н	б —	м. сл	ср	м. сл	б	б	о	о	о	о	о

Не обнаружены во всех *образцах* Sb, As, Bi, Cd, Be, Ge, Au, Os, Pd, Pt и Sn.

что они контролируют распределение некоторых второстепенных элементов.

В табл. 5 указываются ионные радиусы наиболее существенных элементов.

Применяемые термины относятся только к количествам, определяемым спектроскопически. Таким образом, «большое» является большим только со спектроскопической точки зрения.

Распределение второстепенных элементов в породах

Барий и стронций присутствуют во всех породах, причем содержание стронция заметно меньше в массачусетских породах, чем в большинстве пород из Колорадо. Так как все анализировавшиеся породы были кислые, то заметных различий в содержании бария и стронция нельзя было ожидать. Скандий обычно встречается в породах Колорадо (особенно высоко его содержание в гранодиорите), но его нет в породах Массачусетса. Содержание его высоко там, где обильны магний и закисное железо вследствие сходства ионных радиусов (табл. 5).

Таблица 5

ИОННЫЕ РАДИУСЫ ЭЛЕМЕНТОВ В СИЛИКАТАХ

Элемент	Группа периодической системы	Атомный номер	Атомный вес	Валентность	Ионный радиус, Å
Na	I	11	22,99	1	0,98
K	I	19	39,10	1	1,33
Mg	II	12	24,32	2	0,78
Ca	II	20	40,08	2	1,06
Sr	II	38	87,63	2	1,27
Ba	II	56	137,36	2	1,43
Al	III	13	26,97	3	0,57
Sc	III	21	45,10	3	0,83
Y	III	39	88,92	3	1,06
La	III	57	138,90	3	1,22
Ce	III	58	140,13	3	1,18
Nd	III	60	144,27	3	1,17
Si	IV	14	28,06	4	0,39
Ti	IV	22	47,90	4	0,64
Zr	IV	40	91,22	4	0,87
V	V-B	23	50,95	3	0,65
V	V-B	23	50,95	4	0,61
V	V-B	23	50,95	5	(≈ 0,40 [1])
Cr	VI-B	24	52,01	3	0,65
Mn	VII-B	25	54,93	2	0,91
Fe	Переходная	26	55,84	2	0,83
Fe	То же	26	55,84	3	0,67
Co	„ „	27	58,94	2	0,82
Ni	„ „	28	58,69	2	0,78
Cu	I-B	29	63,57	1	0,96
Zn	II-B	30	65,38	2	0,83
Pb	IV-B	82	207,22	2	1,32

[1]) Эти данные у автора отсутствуют, они добавлены редактором. — *Прим. ред.*

Иттрий обычно присутствует в докембрийских и спорадичен в третичных породах Колорадо, но он был открыт почти во всех массачусетских образцах.

Лантан довольно част в образцах Силвер Плум и обычен в гранодиорите. Церий чаще встречается в гранитах Оверленд Маунтин и особенно Силвер Плум. Необходимо отметить наличие в районе Джемстауна нескольких месторождений церита, ассоциированных с гранитом Силвер Плум (Годдард и Глесс [27]). Церий присутствует и в третичном граните.

Как предполагают, редкие земли замещают в породах Na и Ca в связи с близостью их ионных радиусов. Трегер [74] привел содержание редких земель в некоторых минералах, причем наиболее высокие содержания были найдены в сфене, цирконе и апатите.

Титан, открытый во всех породах, находится в акцессориях (ильменит, сфен и рутил) и как замещающий элемент в породах, богатых Mg и закисью Fe. Большинство образцов содержит Zr, причем в граните Куинси (Массачусетс) отмечено наибольшее его содержание, а в третичных штоках Колорадо — наименьшее. Содержание циркония в породах, возможно, является функцией присутствия циркона.

Ванадий найден во всех образцах и наиболее обилен в образцах, богатых окисью железа. Его содержание наиболее высоко в граните Боулдер Крик (докембрий) и в третичном гранодиорите.

Ряд пиритовых жил, находящихся вблизи Джемстауна, содержит ванадиевую слюду (роскоэлит), причем считают, что образование этих жил произошло сразу после внедрения гранодиорита. Массачусетские породы беднее ванадием, чем породы Колорадо.

Хром также встречен во всех образцах, причем наиболее высокое содержание его отмечается там, где обильно окисное железо. Среди докембрийских пород особенно богат хромом гранит Боулдер Крик, а среди третичных — гранодиорит

Массачусетские породы беднее хромом, чем породы Колорадо. Необходимо отметить, что V и Cr обычно встречаются вместе. Оба эти элемента замещают окисное железо вследствие близости их ионных радиусов (см. табл. 5).

Co и Ni практически встречены только в граните Боулдер Крик из докембрийской группы пород и в третичном гранодиорите и, таким образом, имеют высокое содержание только в тех породах, в которых обильны биотит и роговая обманка. Co и Ni, возможно, встречаются как элементы, замещающие магний и закисное железо, которые имеют близкие ионные радиусы. Некоторая часть никеля может встречаться в очень рассеянных пирротинах и пентландитах (Ньюхауз [62]).

В некоторых образцах было отмечено наличие серебра. Цинк встречен в обоих образцах гранита Куинси и в одном образце гранодиорита из Колорадо. Свинец присутствует в граните Силвер Плум, но очень редок. Так как свинец присутствует в наиболее молодых докембрийских породах и отсутствует в других, то предположение о радиогенном происхождении свинца едва ли вероятно, ибо в этом случае он должен быть менее обилен в молодых породах.

ВЫВОДЫ

Каждая порода характеризуется определенными второстепенными элементами. Если породы расположить соответственно их возрасту и провинциям, как сделано в табл. 6, то можно составить схему, в которой каждая порода заметно отличается от всех остальных. Элементы,

Таблица 6

КАЧЕСТВЕННАЯ СХЕМА „ЭЛЕМЕНТОВ-ИНДИКАТОРОВ"

Порода	Sc	La	Ce	Nd	Ti	Zr	V	Cr	Co	Ni
Докембрийские породы Колорадо										
Гранит Силвер Плум [1]	м. сл	м. сл — сл	м. сл — сл	м. сл — сл	б	сл	ср	м — ср	о — м. сл	о
Гранит Оверленд Маунтин	сл	частично	частично	сл	б	о — сл	ср	м	о	о
Гранит Б оулдерик	сл — м	о	о	н. о	б	сл	б	ср — б	м — сл	м. сл — сл
Третичные породы Колорадо										
Гранит-кварцевый монцонит	о — м. сл	о	сл?	о	ср	о	ср — б	м	о	о
Гранодиорит	м	спорадически	о	спорадически	б	м. сл	б	м — ср	м. сл	о — м. сл
Массачусетские породы										
Куинси [2]	о	о	о	н. о	ср	м	сл?	м. сл	о	о
Дедхем [3]	о	о	о	о	ср — б	м. сл	ср	м. сл	о	о

[1] Pb содержится во всех образцах (м. сл).
[2] Содержит цинк.
[3] Содержит Y (сл).
Символы те же, что и в табл. 2.

содержащиеся в различных количествах в разных породах, называются «элементами-индикаторами». С их помощью, анализируя спектрографически порошки пород, можно определять тип породы. Особенно заметны различия между анализами пород из двух провинций (Колорадо и Массачусетс).

Ловеринг и Годдард [61] отнесли гранитное тело Оверленд Маунтин к граниту Боулдер Крик. Без сомнения, эти породы очень близки, имеют ту же последовательность кристаллизации и могут быть указаны на карте, но определенные различия в составе второстепенных элементов (Sr, Zr, Ti, V, Cr, Co и Ni) дают некоторое основание для местного подразделения.

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ ОБРАЗЦОВ МИНЕРАЛОВ

Общие замечания

Методика качественных анализов минералов отличалась от анализов пород, и поэтому их результаты ни в коем случае нельзя сравнивать. Результаты анализов минералов приведены в табл. 7, 8, 9 и 10. В анализы минералов включены калиевый полевой шпат и плагиоклазы, мусковит и биотит, кварц, сфен, роговая обманка, магнитная фракция и основная масса.

Результаты анализа магнитной фракции менее точны, ввиду того что при возбуждении магнитные частицы имеют тенденцию отскакивать от электродов.

Распределение второстепенных элементов в минералах

Стронций наиболее обилен в калиевых полевых шпатах и роговых обманках, его содержание относительно велико в плагиоклазах — основной массе (образцы основных масс из порфировидных пород) и сфенах — и имеет среднее значение в слюдах.

Барий наиболее обилен в калиевых полевых шпатах и основных массах, обилен в слюдах и плагиоклазах и содержится в средних количествах в сфене и роговой обманке. Таким образом, барий наиболее обилен в минералах, богатых калием; отношение Sr/Ba, возможно, более высоко в минералах, богатых кальцием, таких, как плагиоклаз и сфен, нежели в минералах, богатых калием. Это предположение было высказано Ноллем [64]. Объяснение заключается в близости ионных радиусов рассматриваемых элементов (см. табл. 5).

Стронций более легко взаимозамещается с кальцием, нежели барий. Барий же более охотно взаимозамещается с калием — факт, который может объяснить высокое содержание бария в К-минералах. Сфены богаты алюминием, возможно, потому, что Al и Ti имеют близкие ионные радиусы. Алюминий также встречается и в кварце.

Высокое содержание скандия характерно для роговых обманок, среднее для слюд и низкое для сфена и основной массы. Как второстепенный элемент скандий наиболее обилен в тех минералах, в которых важнейшими составляющими являются магний и закисное железо, таких, как роговая обманка и слюда, что объясняется близостью ионных радиусов этих трех элементов.

Иттрий встречен только в сфенах. Лантан присутствует в сфенах, основных массах и в биотите гранита Силвер Плум. Церий, подобно лантану, встречается почти исключительно в сфенах и основных массах. Неодим присутствует во всех образцах сфенов и роговых обманок. Не-

обходимо отметить преимущественное нахождение редких земель в сфене (и в меньших количествах в основных массах), возможно, как элементов, замещающих кальций (Трегер [74]).

Гранодиоритовая магма, очевидно, богата редкоземельными элементами, которые преимущественно входят в ранние, богатые кальцием минералы.

Титан в значительных количествах содержится в биотитах, основных массах, мусковитах и роговых обманках.

Цирконий, встречающийся всегда в незначительных количествах, отмечен только в роговых обманках, биотитах и некоторых мусковитах, возможно, как элемент, замещающий магний и закисное железо.

Содержание ванадия наиболее высоко в сфенах и роговых обманках, менее обильно в биотитах и магнитных фракциях и незначительно в основных массах и мусковитах. Он, возможно, замещает титан в сфене и роговой обманке и окисное железо в слюдах и магнитных минералах. Хром распределен так же, как и ванадий.

Марганец практически встречается во всех образцах, исключая кварц; он наиболее обилен в сфене, слюдах, роговой обманке и основной массе. Он, возможно, замещает закисное железо. Никель и кобальт присутствуют в некоторых образцах минералов, богатых железом. Цинк, ионный радиус которого идентичен с радиусом закисного железа, был установлен в магнитной фракции.

В табл. 7 приведены минералы с характерными для них второстепенными элементами.

Различия в составе второстепенных элементов отдельных минералов

Полевой шпат (табл. 8). Третичный полевой шпат беднее барием, чем *докембрийский. Наивысшее содержание Mn характерно для образцов* Силвер Плум и третичных.

Материнские породы и пегматит в общем связаны следующим образом:

Гранит Боулдер Крик			Гранит Силвер Плум		
Материнская порода		Пегматит	Материнская порода		Пегматит
Больше	Mg	Меньше	Больше	Mg	Меньше
„	Sr	„	„	Sr	„
„	Ba	„	„	Ba	„
„ (?)	Ti	„ (?)	„	Ti	„
„ (?)	Mn	„ (?)	„	Mn	„

Таким образом, полевые шпаты пегматитов содержат практически меньше каждого второстепенного элемента, чем полевые шпаты из материнских пород. Этот факт особенно отчетлив для гранита Силвер Плум.

Плагиоклаз, основная масса и кварц (табл. 7, 10 и 11). Данные для образцов плагиоклаза и основной массы слишком незначительны, чтобы можно было сделать какие-либо выводы.

Магний, встречающийся в кварце материнской породы, отсутствует в кварце пегматитов. Для гранита Силвер Плум характерно меньшее содержание Ca, Ba, Al, Ti и Fe в кварце пегматита, чем в кварце

Таблица 7

МИНЕРАЛЫ И ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ НИХ ВТОРОСТЕПЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Калиевый полевой шпат	Плагиоклаз	Кварц	Мусковит	Биотит
Mg — м-ср	Mg — ср	Mg — спорадически	Na — сл-м	Na — м. сл
Sr — об	Sr — б	Ca — ср	Mg — об +	Sr — м
Ba — об +	Ba — б	Ba — спорадически	Sr — ср	Ba — об
Ti — м. сл-м	Ti — м	Al — ср	Ba — об	Sc — сл
Mn — сл	Mn — сл	Ti — спорадически	Sc — ср	Nd — сл
		Fe — спорадически	Ti — б	Ti — б
			V — ср	Zr — м
			Cr — м	V — ср
			Mn — б	Cr — ср
				Mn — б

Роговая обманка	Сфен	Магнитная фракция	Основная масса
Sr — об	Na — сл	Na — спорадически	Sr — об
Ba — ср	Mg — м	K — спорадически	Ba — об +
Sc — б	Sr — б	Mg — сл	Sc — м. сл
Nd — сл	Ba — ср	Ca — б	La — сл
Ti — б	Al — об	Ba — м	Ce — м. сл
Zr — м. сл	Sc — м	Al — б	Ti — б
V — б	Y — м	Ti — м	V — м
Cr — ср	La — ср	V — ср	Mn — б
Mn — б	Ce — ср	Cr — м	
Co — спорадически	Nd — ср	Mn — м	
	V — б	Zn — м. сл	
	Cr — ср		
	Mn — б		
	Fe — б		

Символы те же, что и в табл. 2.

Таблица 8

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Порода	№ образца	Na	K	Mg	Sr	Ba	Nd	Ti	Cr	Mn	Fe
Калиевые полевые шпаты											
Докембрийские											
Гранит Боулдер Крик	м. п. 79	м	н	м	б +	об +	о	м. сл	о	о	о
	85	ср	н	м +	об	об +	о	м. сл	о	о	о
	пегм. 59	ср	н	м —	об	об +	о	м. сл	о	о	о
	76	ср	н	м. сл	ср	ср +	о	о	о	сл	о
Гранит Оверленд Маунтин	м. п. 110	ср +	н	ср	об	б +	о	м. сл	о	ср	Присутствует
	108	ср	н	м	об	об +	о	м	о	м. сл	о
	104	ср +	н	ср	б +	об +	о	сл	о	м. сл	Присутствует
	м. п. 122	ср	н	ср	б +	об +	о	м	о	м	То же
	120	ср	н	ср +	б +	об +	о	м	о	сл	„ „
Гранит Силвер Плум	98	ср	н	ср +	б +	об +	о	м	о	сл	„ „
	пегм. 88	ср +	н	м	м	ср	о	о	о	о	о
	95	ср	н	м	ср	ср	о	м. сл	о	о	о
Третичные											
Третичный гранодиорит	50	ср	н	ср	об	об	о	ср +	о	м	Присутствует
Гранит-кварцевый монцонит	11	ср +	н	м	об	об	о	сл	о	сл	То же
Плагиоклазы											
Гранит Боулдер Крик	79	н	м	ср	б	б	о	м +		сл	„ „
	85	н	ср	ср	б	об	о	м +	о	м +	„ „
Третичный гранодиорит	33	н	м	ср +	об	об	о	м +	о	сл	„ „

Не обнаружены во всех образцах Sb, As, Be, Bi, B, Cd, Ce, Cs, Co, Cu, Ge, Au, Hf, In, Ir, La, Pb, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Sc, Ag, Sn, W, V, Y, Zn и Zr.

м. п. — материнские поро ды
пегм. — пегматит

материнской породы. То же правильно для Fe и Mn в случае гранита Боулдер Крик, хотя в отношении Ca, Ba и Al наблюдается, повидимому, обратное.

Слюды (табл. 9). Имеются только незначительные данные для мусковита из гранита Оверленд Маунтин. Намечается следующая связь мусковитов материнской породы и пегматита для Боулдер Крик и Силвер Плум.

Гранит Боулдер Крик			Гранит Силвер Плум		
Материнская порода		Пегматит	Материнская порода		Пегматит
Одинаково	Na	Одинаково	Больше	Na	Меньше
»	Mg	»	»	Mg	»
Больше	Sr	Меньше	»	Sr	»
»	Ba	»	»	Ba	»
»	Sc	»	Одинаково	Sc	Одинаково
»	Nd	»	Больше	V	Меньше
»	V	»	Одинаково	Ti	Одинаково
»	Ti	»	Некоторое количество	Cr	Отсутствует
Некоторое количество	Zr	Отсутствует	Меньше	Mn	Больше (?)
Больше	Cr	Меньше			
Меньше (?)	Mn	Больше (?)			

Мусковиты гранита Боулдер Крик содержат больше Sr, Ba, Sc, Ti, Zr, V, Cr и Mn, чем мусковиты гранита Силвер Плум. Биотиты Боулдер Крик содержат больше Sc, V, Cr и Mn, чем биотиты из любой другой породы. Лантан встречен только в биотите гранита Силвер Плум, в котором наиболее обильны также Nd и Zr. Никель ограничен распространением только биотитами Боулдер Крик.

Роговая обманка, сфен и магнитная фракция (табл. 10 и 11). Роговые обманки характеризуются высоким содержанием циркония и высокой концентрацией скандия. Они также содержат много Mn, V и Cr. Сфены характеризуются высоким содержанием редких земель, так же как и Al, Fe, Mn, Cr и V.

Магнитная фракция третичных пород содержит больше Mg, Ti, V, Mn и Zn, чем магнитная фракция докембрийских пород. Образцы из гранита Боулдер Крик содержат больше Mg, Ca, Ba, Al, Ti, V, Cr и Mn, чем образцы из гранита Оверленд Маунтин.

ИТОГИ КАЧЕСТВЕННЫХ АНАЛИЗОВ

Породы

Качественные анализы послужили основой для схемы, по которой любая порода может быть идентифицирована на основании анализов ее порошков (см. табл. 6). Барий и стронций обильны во всех породах, вследствие тенденции Ba замещать K, а Sr — Ca и K. Скандий замещает Mg и закисное Fe. Это находится в соответствии с работой Гольдшмидта и Петерса [34]. Титан встречен во всех образцах пород. Cr и V, найденные во всех образцах, возможно, замещают окисное железо в темноцветных минералах. Ni и Co в основном распределены так же, как V и Cr.

Таблица 9

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ СЛЮД

Порода	№ образца	Na	K	Mg	Sr	Ba	Sc	La	Ce	Nd	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn
Мусковиты																		
Гранит Боулдер Крик	м. п. 85	м	об	об	б	об+	ср+	о	о	м. сл	б	м. сл	б	ср+	б	о	о	о
	пегм. 76	м	об	об	м	об	ср	о	о	о	б	о	м. сл	о	б+	о	о	о
Гранит Оверленд Маунтин	108	сл	об	об	ср	об+	б	о	о	о	б	м	ср	м	б+	о	о	о
	м. п. 122	м. сл	ср	об	м. сл	об	сл	о	о	о	ср+	о	м	м	м	о	о	о
Гранит Силвер Плум	98	м	об	об+	ср	об+	ср—	о	о	о	ср+	о	ср—	м	ср	о	о	о
	пегм. 95	м. сл	об	об	сл	б+	ср—	о	о	о	ср+	о	м	о	ср+	о	о	о
Биотиты																		
Гранит Боулдер Крик	79	м. сл	об	об+	ср+	об	ср	о	о	м. сл	б—	о	ср+	б	об	о	м. сл	о
	85	о	ср	об+	м	об	ср	о	о	м. сл	б	м	ср+	б—	б	о	м. сл	о
Гранит Оверленд Маунтин	108	о	об	об+	ср	об	ср	о	о	м. сл	б	м. сл	ср	м	об	о	о	м. сл
Гранит Силвер Плум	104	о	б	об+	о	об	м	м. сл	о	м. сл	б	м	ср	ср—	ср	м. сл	о	о
	122	м. сл	об	об+	ср	об	м	ср—	сл	м	б	м+	ср+	ср	об	о	м. сл	о
	120	м	об	об+	о	б	м. сл	о	о	о	б	м. сл	м. сл	сл	ср	о	о	о
	98	м. сл		б	ср	об	о	сл	о	сл	б	м	м	сл	ср	о	о	

Не обнаружены во всех образцах Sb, As, Be, Bi, B, Cd, Cs, Ge, Au, In, Ir, Mo, Os, Pd, Pt, Ag, Sn и W.

м. п. — материнская порода
пегм. — пегматит

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ КВАРЦА

Порода	№ образца	Na	K	Mg	Ca
Гранит Боулдер Крик	м. п. 85	о	о	ср	о
	59	о	о	о	ср
	пегм. 76	о	о	о	м. сл
Гранит Оверленд Маунтин	110	о	о	сл	ср +
	120	о	о	м +	б
	п. м. 98	о	о	м +	б
Гранит Силвер Плум	88	о	о	о	м. сл
	пегм. 95	о	о	о	ср
					Магнитная
Гранит Боулдер Крик	82	о	о	сл	б +
	58	о	о	сл	б +
	81	о	о	о	ср
Гранит Оверленд Маунтин	113	о	м +	о	ср
Гранит кварцевый монцонит	11	м.сл	м	сл	ср +
	9	м	ср	сл	ср +
Третичный гранодиорит	40	о	о	сл	б
	33	о	о	сл	б
	87	о	о	м	б

Не обнаружены во всех образцах Sb, As, Be, Bi, B, Cd, Cs, Co, Ge, Au, In, Ir, La,

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ СФЕНА,

Порода	№ образца	Na	K	Mg	Sr	Ba	Al	Sc
Третичный гранодиорит	40	сл	ср	ср	б	ср	об +	м +
	50	сл	ср	ср	б	ср	об +	м +
	33	м.сл	о	ср	ср	м	об	сл +
	17	м.сл	м	ср	ср	ср	об	сл +
								Роговая
Третичный гранодиорит	40	м	ср	об +	об	ср	н	ср +
	50	м	ср	об +	об	ср	н	б
	33	м	ср	об +	об	ср	н	б
	87	м	ср	об +	об	б	н	б
	17	сл +	м	об +	б	б	н	б
								Основная
Гранит-кварцевый монцонит	11	ср +	об	ср	об	об +	н	м.сл

Во всех образцах не обнаружены Sb, As, Be, Bi, B, Cd, Ge, Au, In, Ir, Pb, Os, Pd,

Таблица 10

И МАГНИТНОЙ ФРАКЦИИ

Sr	Ba	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zn
Кварц								
о	о	м	о	о	о	ср	сл	о
о	о	б	о	о	о	о	о	о
о	м. сл	м	о	о	о	о	о	о
о	м. сл	б —	сл	о	о	о	сл	о
м	б	об +	сл	о	о	сл	ср —	о
о	б	об	сл	о	о	о	м +	о
о	м. сл	м	о	о	о	о	о	о
о	м. сл	ср +	о	о	о	о	о	о
фракция								
о	ср	б	м	м	м	сл	н	о
о	ср	б	м	ср	ср +	сл	н	о
о	ср	ср	м. сл	о	м. сл	о	н	о
о	м. сл	б —	м. сл	о	сл	м. сл	н	о
о	м. сл	б —	сл +	ср	сл	ср	н	м. сл
о	м. сл	б —	сл +	ср	сл	м	н	о
о	сл	ср	м	м	о	ср	н	м. сл
о	сл	ср —	сл +	м	о	м	н	м. сл
о	сл	ср +	сл +	ср	м +	ср	н	о

Pb, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ag, Sn, W, Y и Zr.

Таблица 11

РОГОВОЙ ОБМАНКИ И ОСНОВНОЙ МАССЫ

Y	La	Ce	Nd	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Сфен											
м +	б —	ср	ср	об	о	б	ср	б	б +	о	о
ср —	б —	ср	ср	об	о	б	ср	б	б +	о	о
сл	ср	м +	м	об	о	б	сл +	б	б	о	о
сл +	ср	м +	м +	об	о	б	м	б	б	о	о
обманка											
о	о	о	м. сл	ср +	м. сл	ср	м +	ср +	н	о	о
о	о	о	м. сл	б —	м	б	б —	ср +	н	о	о
о	о	о	сл	ср +	о	ср	сл	ср +	н	о	о
о	о	о	сл	б	м. сл	б	ср	ср +	н	м	м. сл
о	м. сл —	о	сл	б +	м. сл	б	ср	ср +	н	м	о
масса											
о	сл	м. сл	о	б	о	ср	м. сл	ср	н	о	о

Pt, Ag, Sn и W.

Не были обнаружены следующие элементы: As, Sb, Bi, Cd, Be, Ge, Au, Os, Pd и Pt.

По содержанию второстепенных элементов породы Колорадо отличаются от пород Массачусетса, что подчеркивает наличие родственных связей в пределах одной провинции.

Минералы

Стронций содержится в значительных количествах в Ca- и K-минералах, а барий в K-минералах. Отношение Sr/Ba наиболее высоко в Ca-минералах. Алюминий обилен в сфене и встречен во всех образцах кварца. Скандий замещает магний и закисное железо в темноцветных минералах. Сфен характеризуется заметными количествами редких земель. Роговая обманка содержит Nd. Содержание Ti наиболее высоко в слюдах, основных массах и роговой обманке. Cr и V наиболее характерны для темноцветных минералов, где они, повидимому, замещают закисное железо. Марганец замещает закисное железо в темноцветных минералах, так же как Co и Ni. Цинк был открыт только в магнитной фракции третичных пород. Следующие элементы не были обнаружены: Sb, As, Be, Bi, B, Cd, Ge, Au, In, Ir, Mo, Os, Pd и Pt.

Минералы из пегматитов обычно содержат меньшие количества второстепенных элементов, нежели такие же минералы из материнской породы. Это может быть объяснено соотношениями между температурой и структурой кристаллов и их составом при образовании минералов из магматического расплава. В то же время этого нельзя объяснить тем, что второстепенные элементы вообще менее обильны в пегматитовую стадию магматического процесса, так как хорошо известно, что многие из них концентрируются в пегматитах. Однако бóльшая часть второстепенных элементов не может быть абсорбирована в обычных пегматитовых минералах вследствие понижения температуры и давления в системе, которая, по существу, является открытой. Вместо этого второстепенные элементы могут выделяться, возможно, образуя незначительные количества таких минералов (в пегматитах или жилах), в которых второстепенные составляющие пегматитовой системы могут проявляться как главные элементы, как это имеет, например, место в литиевых минералах. С другой стороны, магматическая система, по существу, является закрытой системой и второстепенные элементы вынуждены входить в решетку образующихся основных минералов.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ МИНЕРАЛОВ

Общие замечания

Количественные спектрографические анализы образцов минералов подтверждают выводы, сделанные на основании качественных анализов.

Количественные результаты приведены в табл. 12, 13, 14, 15 и 16 в виде процентных содержаний окислов, а там, где процентные содержания получить было нельзя, — как значения $\Delta \lg E$. Отрицательное значение $\Delta \lg E$ соответствует меньшему содержанию элемента, чем при положительном $\Delta \lg E$. Величины $\Delta \lg E$ отражают определенные количества данного элемента, они могут применяться только для сравнений его содержания в отдельных группах минералов: 1) кварц; 2) полевые шпаты и основные массы; 3) слюды и роговые обманки. Элементы расположены в таблицах соответственно их положению в периодической системе элементов.

Распределение второстепенных элементов соответственно типам минералов

Основные положения. Магний является второстепенным элементом в полевых шпатах и некоторых кварцах, а кальций присутствует почти во всех минералах. Образцы полевого шпата и основной массы богаты SrO. Содержание этого элемента в слюдах меньше. Калиевые полевые шпаты богаты BaO; менее богаты этим элементом соответственно плагиоклазы, основные массы и слюды. Al_2O_3 часто является обильным второстепенным составляющим в кварце.

Некоторые, несомненно, будут считать такие выводы маловероятными.

Однако автор считает результаты анализов правильными в силу следующих обстоятельств:

1) стандартная концентрационная кривая Al_2O_3 с кварцевой основой была достаточно прямой, показывая, что при изготовлении стандартной смеси ошибок сделано не было;

2) некоторые образцы кварца из пегматитов (в которых отбор зерен был легок и возможности для включений полевошпатовых зерен были минимальны) показывают заметное содержание Al_2O_3;

3) отбор образцов материнских пород проводился с большой тщательностью;

4) способность Al замещать Si в SiO_4-тетраэдрах силикатных структур в кристаллохимии изучена достаточно хорошо;

5) все спектроскопические анализы кварца, о которых известно автору (в которых определялся и Al), исключая один, указывали на присутствие Al (Кеннард [54], Дельтер [14]).

Содержания Sc_2O_3 наиболее высоки в слюдах и меньшие в основных массах. Полевые шпаты и кварц этого элемента не содержат. Лантан встречается только в биотитах и некоторых мусковитах. Все биотиты и большинство мусковитов содержат больше чем 1% Ti. Титан в этих минералах, возможно, замещает магний и закисное железо.

Значения для TiO_2 выше 1,2% нужно применять только в относительном смысле, так как точные спектрографические определения можно делать для содержаний, не превышающих 1%. Эту предосторожность необходимо применять только к слюдам. V_2O_5 менее обилен, чем TiO_2, но характеризуется таким же распределением и наиболее обилен в слюдах, особенно в биотите. Как для V_2O_5, так и для Cr_2O_3 несомненна тенденция встречаться в минералах с высоким содержанием окисного железа. Cr_2O_3 распределяется так же, как V_2O_5, хотя его содержание и не так обильно.

Содержание марганца наиболее высоко в слюдах (значения $\Delta \lg E$ даются в анализах слюд потому, что Mn был очень обилен и в слюде, из которой делалась стандартная смесь, в связи с чем определений процентного содержания сделать было нельзя), где он является элементом, замещающим закисное железо. Биотит содержит всегда больше Mn, чем мусковит. Co, Ni и Zn встречаются только в биотитах как элементы, замещающие закисное железо. Fe, Co, Mg и Ca рассматривались как элементы в связи с тем, что не были включены как окислы в смеси, применявшиеся для составления стандартных концентрационных кривых.

В табл. 17 и 18 кратко суммируются основные закономерности, установленные в результате количественных анализов.

Калиевые полевые шпаты

Табл. 12 дает результаты количественных спектрографических анализов образцов калиевых полевых шпатов из пород Колорадо.

В табл. 13 дается наименование калиевых полевых шпатов на основе их показателей преломления.

Средние содержания второстепенных элементов в материнских породах, расположенные в порядке убывания значения для каждого элемента, даются в табл. 13а.

Особенная чистота (исключая Ba и SrO) калиевых полевых шпатов Оверленд Маунтин может быть объяснена тем, что они содержатся в пегматите. Это указывает также на тенденцию к большей чистоте пегматитовых минералов по сравнению с минералами материнской породы. Третичные калиевые полевые шпаты относительно богаче SrO, TiO_2, MnO и Fe, чем таковые из докембрийских пород, и беднее BaO. Калиевые полевые шпаты из более основных пород, как гранит Боулдер Крик и третичный гранодиорит, содержат больше Mg и Ca.

Отношение SrO/BaO для калиевых полевых шпатов, вычисленное по средним данным, имеет следующие значения:

Материнская порода		Для материнской породы	Для пегматита
Гранит-кварцевый монцонит	(т) . . .	1,79	—
Гранодиорит	(т) . . .	1,54	—
Гранит Силвер Плум	(рс) . . .	0,85	1,65
Гранит Оверленд Маунтин	(рс) . . .	0,793	1,44
Гранит Боулдер Крик	(рс) . . .	0,617	1,84

SrO более обильно, чем BaO в третичных калиевых полевых шпатах; в образцах же докембрийских пород содержание BaO превышает содержание SrO. В пегматитах отношение SrO/BaO всегда значительно выше, нежели в материнской породе, и, следовательно, в пегматитах содержание SrO возрастает более значительно, чем BaO.

Автор объясняет это следующим образом: калиевые полевые шпаты материнской породы образуются при более высоких температурах, чем в пегматитах. В связи с этим структуры полевых шпатов материнских пород во время своего образования были менее упорядочены и более легко допускали замещение ионов. Это является причиной общего понижения содержаний BaO и SrO в пегматитовых минералах. В то же время при более высоких температурах полевошпатовая структура допускает замещение калия как стронцием, так и барием (ионные радиусы Ba^{2+} 1,43 Å, K^{+} 1,33 Å и Sr^{2+} 1,27 Å). При более же низких температурах образования пегматитов замещение калия меньшим ионом стронция в полевошпатовых структурах происходит легче. Но при этом сравнительно большему иону Ba в полевошпатовую структуру войти труднее.

Так как для низкотемпературных полевых шпатов отношение SrO/BaO ниже и так как увеличение его в районе Джемстаун следует в порядке от более древних пород к более молодым, то можно предполагать, что калиевые полевые шпаты древнейших пород района могли кристаллизоваться при высоких температурах, а в молодых породах — при более низких температурах.

Таблица 12

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ КАЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Порода	№ образца	ΔlgE Mg	ΔlgE Ca	SrO, %	BaO, %	TiO_2, %	V_2O_5, %	Cr_2O_3, %	MnO, %	ΔlgE Fe
Докембрийские породы										
Гранит Боулдер Крик	58-3	0,64	0,29	0,065	0,160	0,0140	н	н	0,0048	0,12
	82-3	0,85	0,38	0,085	0,100	0,0155	н	0,0003	0,0175	0,41
	м. п. 81-3	0,58	0,05	0,073	0,018	0,0165	н	н	0,0205	0,21
	54-3	0,31	0,11	0,113	0,260	0,0062	н	н	н	—0,51
	74-3	0,65	0,26	0,100	0,165	0,0100	н	н	2,0100	0,00
	61-1	0,09	0,25	0,040	0,022	н	н	н	0,0185	—0,42
	пегм. 56-1	0,35	0,06	0,040	0,0088	н	н	н	0,0062	—0,62
	83-1	0,21	0,11	0,052	0,041	н	н	н	0,0026	—0,48
Гранит Оверленд Маунтин	м. п. 106-3	0,23	0,20	0,090	0,235	0,0320	н	н	0,0034	—0,44
	113-3	0,28	0,10	0,170	0,093	0,0210	н	н	0,0073	—0,23
	пегм. 109-1	0,45	0,17	0,096	0,125	0,0070	н	н	0,0029	—0,68
	112-1	0,03	0,03	0,160	0,053	н	н	н	н	—0,31
Гранит Силвер Плум	117-2	0,49	0,12	0,091	0,066	0,0215	н	н	0,0075	—0,13
	м. п. 124-2	0,48	0,28	0,064	0,130	0,0240	н	н	0,0068	—0,04
	100-2	0,39	0,00	0,105	0,053	0,0115	н	0,0024	0,0075	—0,25
	102-2	0,65	0,19	0,065	0,130	0,0210	н	н	0,0040	0,15
	пегм. 90-1	0,31	0,16	0,076	0,026	н	н	н	0,0060	—0,50
	89-1	0,16	0,01	0,046	0,048	н	н	н	0,0040	—0,82
Третичные породы										
Гранодиорит	87-3	0,87	0,56	0,097	0,160	0,0410	н	н	0,0044	0,47
	40-3	0,79	0,49	0,1165	0,105	0,0340	н	0,0002	0,0056	0,34
	33-3	0,49	0,02	0,220	0,058	0,0170	0,0033	0,00023	0,0075	0,01
	17-3	0,59	0,01	0,123	0,037	0,0148	н	0,00021	0,0096	0,01
Гранит-кварцевый монцонит	9-2	0,27	0,21	0,160	0,140	0,0090	н	н	0,0031	0,25
	3-3	0,37	0,09	0,295	0,120	0,0260	0,0040	0,00044	0,0135	0,08
	116-3	0,74	0,02	0,245	0,130	0,0500	0,0025	н	0,0025	—0,03

н — не обнаружено
м. п. — материнская порода
пегм. — пегматит

Таблица 13

СОСТАВ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ (НА ОСНОВЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ)

№ образца	Порода	Состав
	Калиевые полевые шпаты	
124-2	Гранит Силвер Плум	Микроклин
102-2	„ „ „	*Ортоклаз*
90-1	Гранит Силвер Плум (пегматит)	Микроклин
89-1	„ „ „ „	„
74—3	Гранит Боулдер Крик	„
82—3	„ „ „	„
58—3	„ „ „	„
61-1	Гранит Боулдер Крик (пегматит)	„
83-1	„ „ „ „	„
106-3	Гранит Оверленд Маунтин	„
113-3	„ „ „	„
109-1	Гранит Оверленд Маунтин (пегматит)	„
40-3	Третичный гранодиорит	Ортоклаз
33-3	„ „	„
116-3	Гранит-кварцевый монцонит	„
9-2	„ „	„
	Плагиоклазы	
74-2	Гранит Боулдер Крик	An_{42}
81-2	„ „ „	An_{42}
50-2	Третичный гранодиорит	An_{45}
87-2	„ „	An_{35}
106-2	Гранит Оверленд Маунтин	An_{40}
113-2	„ „ „	An_{38}

Таблица 13а

Материнская порода		Среднее значение ΔlgE
Для *Mg*		
Гранодиорит	(т)	0,69
Гранит Боулдер Крик	(рс)	0,61
Гранит Силвер Плум	(рс)	0,50
Гранит-кварцевый монцонит	(т)	0,46
Гранит Оверленд Маунтин	(рс)	0,26
Для SrO		Среднее в %
Гранит-кварцевый монцонит	(т)	0,233
Гранодиорит	(т)	0,139
Гранит Оверленд Маунтин	(рс)	0,130
Гранит Боулдер Крик	(рс)	0,087
Гранит Силвер Плум	(рс)	0,081
Для TiO_2		Среднее в %
Гранодиорит	(т)	0,028
Гранит-кварцевый монцонит	(т)	0,0267
Гранит Оверленд Маунтин	(рс)	0,026
Гранит Силвер Плум	(рс)	0,0195
Гранит Боулдер Крик	(рс)	0,0124

Продолжение табл. 13а

Материнская порода		Среднее значение ΔlgE
Для Fe		
Гранодиорит	(т)	0,20
Гранит-кварцевый монцонит	(т)	0,10
Гранит Боулдер Крик	(рс)	0,05
Гранит Силвер Плум	(рс)	0,07
Гранит Оверленд Маунтин	(рс)	0,34
Для Ca		Среднее значение ΔlgE
Гранодиорит	(т)	0,26
Гранит Боулдер Крик	(рс)	0,22
Гранит Оверленд Маунтин	(рс)	0,15
Гранит Силвер Плум	(рс)	0,09
Гранит-кварцевый монцонит	(т)	0,03
Для BaO		Среднее в %
Гранит Оверленд Маунтин	(рс)	0,164
Гранит Боулдер Крик	(рс)	0,141
Гранит-кварцевый монцонит	(т)	0,130
Гранит Силвер Плум	(рс)	0,095
Гранодиорит	(т)	0,090
Для MnO		Среднее в %
Гранит Боулдер Крик	(рс)	0,0132
Гранодиорит	(т)	0,0068
Гранит-кварцевый монцонит	(т)	0,0064
Гранит Силвер Плум	(рс)	0,0064
Гранит Оверленд Маунтин	(рс)	0,0053

(т) — третичные породы
(рс) — докембрийские породы

Такое предположение как будто бы хорошо согласуется с полевыми наблюдениями.

Средние содержания второстепенных составляющих в калиевых полевых шпатах материнских пород и пегматитов представлены в табл. 14.

Таблица 14

СРЕДНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВТОРОСТЕПЕННЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В КАЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ ИЗ ГРАНИТОВ И ПЕГМАТИТОВ

Порода		ΔlgE Fe	ΔlgE Mg	ΔlgE Ca	Среднее содержание, %			
					SrO	BaO	MnO	TiO_2
Гранит Боулдер Крик	м. п.	0,05	0,61	0,22	0,087	0,141	0,0132	0,0124
	пегм.	0,51	0,02	0,14	0,044	0,0239	0,0091	Не обнаружено
Гранит Оверленд Маунтин	м. п.	0,34	0,126	0,15	0,13	0,164	0,0053	0,0027
	пегм.	0,45	0,24	0,07	0,128	0,089	0,0029	0,0035
Гранит Силвер Плум	м. п.	0,07	0,50	0,09	0,081	0,095	0,0064	0,0195
	пегм.	0,66	0,24	0,09	0,061	0,037	0,0050	Не обнаружено

В общем калиевые полевые шпаты пегматитов содержат меньше каждого второстепенного элемента, чем калиевые полевые шпаты материнских пород.

Эти факты являются достаточным основанием для заключений, полученных из данных качественных анализов, и могут быть объяснены особенностями структуры.

Плагиоклазы и основные массы

Количественные анализы плагиоклазов и основных масс приведены в табл. 15.

Таблица 15

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ ПЛАГИОКЛАЗОВ И ОСНОВНЫХ МАСС

Порода	№ образца	$\Delta \lg E_{Mg}$	SrO, %	BaO, %	Sc_2O_3, %	TiO_2, %	V_2O_5, %	Cr_2O_3, %	MnO, %	$\Delta \lg E_{Fe}$
Докембрийские плагиоклазы										
Гранит Боулдер Крик	58-2	0,65	0,045	0,0188	н	0,0033	н	н	0,0064	0,09
	82-2	0,64	0,093	0,069	н	0,0066	н	н	0,0114	0,28
	81-2	0,59	0,070	0,009	н	0,0170	н	н	0,0120	0,02
	54-2	0,50	0,029	0,0044	н	0,0053	н	н	0,0370	—0,31
	74-2	0,58	0,093	0,069	н	0,0078	н	н	0,0170	—0,01
Гранит Оверленд Маунтин	106-2	0,48	0,041	0,115	н	0,0070	н	0,0001	0,0028	—0,62
	113-2	0,54	0,050	0,0055	н	0,0090	н	н	0,0052	—0,11
Третичные плагиоклазы										
Гранодиорит	87-2	0,57	0,073	0,0071	н	0,0180	0,001	н	0,0050	0,22
	40-2	0,67	0,231	0,0205	н	0,0380	н	н	0,0190	0,50
	50-2	0,53	0,082	0,0041	н	0,0180	0,001	н	0,0120	0,32
	17-2	0,72	0,093	0,013	н	0,0180	н	н	0,0160	0,27
Третичные основные массы										
Гранит-кварцевый монцонит	9-3	0,54	0,105	0,026	0,0022	0,180	0,009	0,0002	0,0148	1,06
	116-4	0,74	0,124	0,087	н	0,370	0,015	0,00022	0,0027	0,49

Номера образцов исследовавшихся плагиоклазов даны в табл. 13, а на фиг. 1 указано местонахождение их.

Среднее содержание второстепенных составляющих в плагиоклазах, представлено в табл. 16.

Третичные плагиоклазы исключительно богаты SrO, так же как и третичные калиевые полевые шпаты. BaO наиболее обилен там, где содержание SrO понижено, и наоборот. Третичные плагиоклазы имеют очень высокое отношение SrO/BaO.

Третичные калиевые полевые шпаты также имеют большее отношение SrO/BaO, чем полевые шпаты из докембрийских пород. В то же время это отношение в плагиоклазах выше, чем в калиевых полевых шпатах, что может быть объяснено близким родством Sr и Ca.

Таблица 16

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ВТОРОСТЕПЕННЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В ПЛАГИОКЛАЗАХ ИЗ ГРАНИТОИДОВ

Порода	Среднее содержание, %				Отношение SrO/BaO	„Чистота"
	SrO	BaO	TiO_2	MnO		
Гранит Боулдер Крик	0,066	0,034	0,008	0,010	1,94	Средний
Гранит Оверленд Маунтин	0,045	0,060	0,008	0,004	0,75	Наиболее чистый
Третичный гранодиорит	0,120	0,011	0,023	0,013	10,9	Наиболее загрязненный

Все второстепенные составляющие, исключая BaO, более обильны в гранодиорите, уменьшаются в количестве в граните Боулдер Крик и наименее обильны в граните Оверленд Маунтин. Это касается не только составляющих, указанных выше, но также V_2O_5 и Fe. На этом основании для плагиоклазов был введен показатель чистоты.

Чистота плагиоклазов из гранитов Оверленд Маунтин, вероятно, может быть объяснена их пегматитовой природой.

Для основных масс порфировидных пород обычно характерно большое содержание MnO, Cr_2O_3, V_2O_5 и TiO_2, а также присутствие Sc_2O_3.

Мусковиты

Количественные анализы мусковитов из докембрийских пород приведены в табл. 17.

Таблица 17

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ МУСКОВИТОВ ИЗ ДОКЕМБРИЙСКИХ ГРАНИТОВ

Порода	№ образца	SrO, %	BaO, %	Sc_2O_3, %	ΔlgE La	TiO_2, %	V_2O_5, %	Cr_2O_3, %	ΔlgE Mn
Гранит Боулдер Крик	м. п. 81—6	0,100	0,100	0,0225	—0,64	1,80	0,105	0,0740	—1,34
	74—6	0,026	0,042	0,0120	—0,98	1,25	0,115	0,0420	—1,34
	пегм. 56—3	0,0042	0,0026	0,0195	н	0,48	0,0083	0,0019	1,38
	83—3	0,0068	0,0097	0,0740	н	5,20[1]	0,018	0,0027	—1,26
Гранит Оверленд Маунтин	м. п. 106—6	0,006	0,060	0,0220	н	3,60[1]	0,080	0,0127	—1,15
	113—6	0,0135	0,0245	0,0280	н	2,80[1]	0,060	0,023	—1,24
	пегм. 112—4	0,009	0,040	0,0150	н	2,80	0,095	0,0215	—1,35
Гранит Силвер Плум	м. п. 117—5	0,007	0,012	0 0045	—0,60	1,10	0,041	0,0138	—1,76
	124—5	0,026	0,038	0,0100	—0,32	1,20	0,090	0,0225	—1,65
	102—5	0,013	0,028	0,0105	—0,73	1,20	0,056	0,0230	—1,79
	пегм. 90—3	0,0085	0,012	0,010	н	0,67	0,0255	0,0021	—1,60
	89—3	0,0037	0,0052	0,0037	н	0,92	0,020	0,0030	—1,60

[1] Слишком высокое содержание.
м. п. — материнская порода
пегм. — пегматит
н — не обнаружено

Среднее содержание различных второстепенных составляющих в мусковитах из материнских пород и пегматитов представлено в табл. 18.

Таблица 18

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ВТОРОСТЕПЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МУСКОВИТАХ ИЗ ГРАНИТОВ И ПЕГМАТИТОВ

Порода		Среднее содержание, %						SrO/BaO
		SrO	BaO	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	
Гранит Боулдер Крик	м. п.	0,063	0,071	0,017	1,52	0,11	0,058	0,89
	пегм.	0,0055	0,0062	0,046	Неустойчивый	0,013	0,0023	0,89
Гранит Оверленд Маунтин	м. п.	0,0098	0,042	0,025	3,20	0,07	0,02	0,23
	пегм.	0,009	0,040	0,015	2,80	0,095	0,0215	0,23
Гранит Силвер Плум	м. п.	0,015	0,026	0,008	1,2	0,062	0,0178	0,58
	пегм.	0,0066	0,0086	0,0069	0,80	0,023	0,0026	0,77

Лантан присутствует в мусковите материнских пород Боулдер Крик и Силвер Плум и отсутствует в мусковитах пегматитов. Марганец наиболее обилен в мусковитах гранитов Боулдер Крик и Оверленд Маунтин.

По сравнению с мусковитами материнских пород в мусковитах пегматитов наблюдается меньшее или такое же содержание Mn.

В среднем образцы мусковита из пегматитов Боулдер Крик и Силвер Плум несут меньше SrO, BaO, TiO_2, V_2O_5 и Cr_2O_3, чем мусковиты из материнских пород. MnO и Sc_2O_3, как кажется, распределяются случайно. Данные для гранита Оверленд Маунтин слишком скудны, и к тому же пегматитовая природа этого гранита не дает возможности ожидать больших различий между мусковитами материнской породы и пегматита. Различия между мусковитами пегматитов и материнских пород аналогичны таковым же для калиевых полевых шпатов. Все значения отношения SrO/BaO меньше единицы, так как во всех случаях средние значения BaO больше, чем для SrO.

Отношение SrO/BaO в пегматитах близко к таковому для материнских пород, что можно объяснить тем, что при понижении температуры мусковиты не претерпевают ясного превращения структуры из беспорядочной в упорядоченную. Впрочем, это является чистейшей гипотезой. Мусковиты пород Боулдер Крик имеют наибольшее среднее содержание SrO, BaO, V_2O_5 и Cr_2O_3. Образцы из пород Силвер Плум соответственно содержат меньше всех этих второстепенных составляющих.

Биотиты

Результаты анализов биотита сведены в табл. 19.

Среднее содержание второстепенных составляющих в образцах биотита показано в табл. 20.

Два анализированных образца биотита из пегматитов содержат меньше второстепенных составляющих (исключая Sc_2O_3, TiO_2 и Mn), чем биотиты из материнских пород. Отношение то же, как и в случае калиевых полевых шпатов. Биотиты Силвер Плум содержат меньше ZnO, NiO, Co, Mn, V_2O_5 и BaO, чем биотиты других пород, и имеют невысокое содержание SrO, что имеет место и для мусковитов из этих пород. Так как слюды Силвер Плум наиболее чистая группа минералов, то уместно поставить вопрос: можно ли определить спектрографическим

Таблица 19

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ БИОТИТОВ

Порода	№ образца	SrO, %	BaO, %	Sc_2O_3, %	ΔlgE La	TiO_2 [1], %	V_2O_5, %	Cr_2O_3, %	ΔlgE Mn	ΔlgE Co	NiO, %	ZnO, %
Докембрийские граниты												
Гранит Боулдер Крик	58—5	0,135	0,022	0,036	н	2,45	0,180	0,084	—0,38	—0,82	0,017	0,10
	м. п. 82—5	0,054	0,017	0,0215	—0,51	2,75	0,150	0,160	—0,30	—0,60	0,033	0,12
	81—5	0,011	0,060	0,0165	—0,91	3,50	0,155	0,105	—0,70	—0,75	0,0155	н
	54—5	0,0135	0,080	0,017	—0,63	7,40	0,120	0,160	—0,36	—0,58	0,019	0,24
	74—5	0,026	0,056	0,014	—0,67	5,60	0,120	0,120	—0,31	—0,57	0,027	0,185
	пегм. 59—3	0,0032	0,0115 0,052	0,0475	н	5,00	0,107	0,006	—0,31	—0,74	0,017	0,008
Гранит Оверленд Маунтин	106—5	0,011	0,052	0,018	—0,70	4,00	0,080	0,0127	—0,42	—0,85	0,0165	0,174
	м. п. 113—5	0,0048	0,015	0,0105	—0,27	2,60	0,056	0,0245	—0,56	—0,80	0,015	0,150
	пегм. 112—3	0,0056	0,017	0,0054	н	2,10	0,0465	0,0138	—0,66	—1,01	0,0023	0,105
Гранит Силвер Плум	117—4	0,0092	0,0083	0,0082	—0,93	2,10	0,062	0,0205	—0,66	—1,22	0,0026	0,063
	124—4	0,0182	0,015	0,0048	—0,30	4,10	0,078	0,035	—0,50	—0,88	0,0030	1,154
	м. п. 100—4	0,0068	0,0095	0,0118	—0,35	4,80	0,078	0,038	—0,70	—1,04	0,0036	0,130
	102—4	0,0037	0,0074	0,0075	—0,52	3,00	0,0545	0,025	—0,92	—1,16	0,0026	н
Третичные граниты												
Гранодиорит	35—5	0,058	0,050	0,003	—0,90	9,6	0,10	0,0085	—0,27	—0,57	0,012	0,21

[1] Относительные данные завышены, так как определялись по слишком далеко экстраполированной стандартной кривой.

н — не обнаружено; м. п. — материнская порода; пегм. — пегматиты

Таблица 20

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ ВТОРОСТЕПЕННЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В БИОТИТАХ ИЗ ГРАНИТОВ

Порода	Среднее содержание, %								Среднее значение ΔlgE		
	SrO	BaO	Sc_2O_3	TiO_2[1]	V_2O_5	Cr_2O_3	NiO	ZnO	La	Mn	Co
Третичный гранодиорит	0,058	0,050	0,0030	9,60	0,10	0,0085	0,012	0,21	—0,90	—0,27	—0,57
Гранит Боулдер Крик	0,048	0,047	0,021	4,30	0,145	0,126	0,022	0,16	—0,068	—0,41	—0,66
Гранит Силвер Плум	0,0095	0,010	0,0081	3,50	0,068	0,030	0,003	0,116	—0,53	—0,69	—1,10
Гранит Оверленд Маунтин . . .	0,0079	0,034	0,019	3,30	0,068	0,019	0,016	0,163	—0,48	—0,49	—0,83
	м. п.	пегм.	м. п.	пегм.	м. п.	пегм.					
Отношение SrO/BaO . . 1,15	1,0	0,26	0,95	—	2,3	0,33					

[1] Значения относительные, данные завышены.

методом, какие породы являются нормальными интрузивными и какие мигматитами?

Автор считает, что гранит Силвер Плум является единственным гранитом из докембрийской серии, не имеющим гидротермального происхождения. Массив Оверленд Маунтин описывался, как пегматитоподобное образование, а Боулдер Крик имеет разности от нормального гранита до гранитизированного сланца. Будут ли минералы из интрузивной породы чище в отношении второстепенных составляющих, чем минералы из мигматитов, и наоборот?

Кварц

Количественный анализ кварца приведен в табл. 21.

Таблица 21

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ КВАРЦА ИЗ ДОКЕМБРИЙСКИХ ГРАНИТОВ

Порода	№ образца	ΔlgE Mg	BaO, %	Al_2O_3, %	TiO_2, %	ΔlgE Fe
Гранит Боулдер Крик	м. п. 82-4	—0,81	н	0,275	0,0028	—1,46
	61-2	н	н	0,055	0,0083	н
	56-2	н	н	0,039	н	н
	пегм. 83-2	н	н	0,017	н	н
Гранит Оверленд Маунтин	м. п. 113-4	—0,43	0,044	0,520	0,0310	н
	109-2	н	н	0,040	0,0079	н
	пегм. 112-2	н	н	0,035	н	н
	117-3	—0,14	0,061	0,770	0,0500	0,16
Гранит Силвер Плум	м. п. 100-3	—0,26	н	0,510	0,0310	—0,01
	102-3	—0,19	0,031	0,700	0,0365	0,01
	пегм. 90-2	0,70	0,049	0,500	н	н
	89-2	н	н	н	н	н

Кварц содержит относительно немного второстепенных составляющих. Среднее содержание некоторых второстепенных составляющих, найденных в образцах кварца, представлено в табл. 22.

Таблица 22

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВТОРОСТЕПЕННЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В КВАРЦЕ ИЗ ГРАНИТОВ

Порода		ΔlgE Mg	Al_2O_3, %	TiO_2, %
Гранит Боулдер Крик	м. п.	—0,81	0,275	???
	пегм.	н	0,027	???
Гранит Оверленд Маунтин	м. п.	—0,43	0,52	0,031
	пегм.	н	0,037	0,0079
Гранит Силвер Плум	м. п.	—0,20	0,66	0,0392
	пегм.	?	0,5 и отсутствует	н

Содержание Mg и Al_2O_3 в кварце увеличивается в более молодых материнских породах. Образцы кварца из пегматитов «чище», чем взятые из материнских пород. Содержание TiO_2 интересно тем, что наблю-

даемые в кварце микроскопические иглы рутила могли выделиться из однородной фазы при понижении температуры.

Общая связь отдельных типов минералов с находящимися в них подчиненными элементами показана ниже в табл. 23 и 24.

Таблица 23

ВТОРОСТЕПЕННЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ И МИНЕРАЛЫ, В КОТОРЫХ ОНИ ВСТРЕЧАЮТСЯ

(минералы расположены в порядке уменьшения содержания каждого составляющего)

Mg	Ca	SrO	BaO
Основная масса Кварц	Слюды Основная масса К-полевые шпаты Кварц	Полевые шпаты Основная масса Биотит Мусковит	К-полевые шпаты Плагиоклаз Основная масса Биотит Мусковит Кварц
Al_2O_3	Sc_2O_3	La	TiO_2
Очень высоко во всех силикатах	Мусковит Биотит Основная масса	Биотит Мусковит	Биотит Мусковит Основная масса Полевой шпат Кварц
V_2O_5	Cr_2O_3	MnO	Fe
Биотит Мусковит *Основная масса* Полевые шпаты	Биотит Мусковит Основная масса Полевые шпаты	*Биотит* Мусковит	*Основная масса* К-полевые шпаты
Co	NiO	ZnO	
Биотит	*Биотит*	*Биотит*	

Таблица 24

МИНЕРАЛЫ И ИХ ВТОРОСТЕПЕННЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ

(перечисленные в порядке уменьшения содержания для каждого минерала)

Калиевый полевой шпат	Плагиоклазы	Основная масса	Мусковит	Биотит	Кварц
BaO SrO TiO_2 MnO Cr_2O_3 и V_2O_5	SrO BaO MnO и TiO_2 V_2O_5 Cr_2O_3	TiO_2 SrO BaO и MnO V_2O_5 Sc_2O_3	TiO_2 V_2O_5 Cr_2O_3 Sc_2O_3 BaO и SrO	TiO_2 ZnO и V_2O_5 SrO и BaO Sc_2O_3 и NiO	Al_2O_3 BaO и TiO_2

Mg, Ca, Fe и Na не включены во второстепенные составляющие.

Выводы и заключение

Качественные и количественные спектрографические анализы большого числа изверженных пород и их минералов из района Джемстаун, Колорадо, показывают, что второстепенные элементы распространены довольно широко.

Выводы сводятся к следующему:

1. На основании качественных анализов пород представляется возможным идентифицировать каждую породу района по гамме ее второстепенных элементов. Количественные анализы минералов позволяют делать это точнее и более надежно.

Поэтому в пределах одного района вполне возможна корреляция пород с помощью спектрального метода.

Предполагается, что возможна такая корреляция пород разных районов.

2. Каждый минерал содержит характерные второстепенные составляющие, состав которых определяется соотношением присутствующих в нем главных составляющих.

В большинстве случаев встречаются те второстепенные элементы, ионы которых способны замещать ионы главных составляющих.

3. Отношение SrO/BaO наиболее высокое в калиевых полевых шпатах молодых пород и наименьшее в полевых шпатах древних пород. Плагиоклазы имеют наиболее высокое значение отношения SrO/BaO, а мусковиты — наименьшее. Это отношение в калиевых полевых шпатах пегматитов выше, чем таковое для К-полевых шпатов материнских пород.

4. Наиболее важные принципиальные выводы из этой работы следующие: каждый минерал пегматитов содержит меньше почти каждого второстепенного составляющего, чем тот же минерал из материнской породы. Объясняется это особенностями кристаллической структуры минералов.

5. Другими факторами, определяющими эффект количественного содержания второстепенных элементов в минералах, кроме взаимосвязей структур кристаллов, температуры и радиусов ионов являются:

а) относительное обилие этих составляющих в первичной магме, гранитизирующих растворах и породах, которые были гранитизированы;

б) давление.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ball S. H., Geology of the Georgetown quadrangle, Colorado, „U. S. Geol. Survey", Prof. Paper 63 (1908).
2. Berg G., Das Vorkommen der chemischen Elemente auf der Erde, Leipzig, 204, 1932.
3. Berman H., Constitution and classification of the natural silicates, „Am. Min.", **22**, 342—408 (1937).
4. Boos M. E., Boos C. M., Granites of the Front Range — the Longs Peak- St. Vrain batholith, „Geol. Soc. Am., Bull.", **45**, 303—332 (1934).
5. Bowen N. L., Evolution of the igneous rocks, Princeton Univ. Press, Chapters III and IV, 1928.
6. Bragg W. H., Bragg W. L., The crystalline state, G. Bell and Sons, London, 1933.
7. Bragg W. L., Atomic structure of minerals, Cornell Univ. Press, Chapter IX, 1937.
8. Brandes W., Geller A., Seltene Elemente, „Zeit. Prakt. Geol.", Jahrb. 41, Heft 10, 153—168 (1933).
9. Buddington A. F., Correlation of kinds of igneous rocks with kinds of mineralization, Lindgren Volume, Chapter VIII, 358—359, 1933.
10. Buerger M. J., The temperature-structure-composition behavior of certain crystals, „Nat. Acad. Sci.", Pr., **20**, 444—453 (1934).

11. Clarke F. W., The relative abundance of the chemical elements, „Philos. Soc., Washington, Bull.", **11**, 135 (1889).
12. Clarke F. W., The data of geochemistry, „U. S. Geol. Survey, Bull.", 770 (1924).
13. Clarke E. W., Washington H. S., *The composition of the earth's crust*, „U. S. Geol. Survey", Prof. Paper 127 (1924).
14. Doelter C., Handbuch der Mineralchemie, Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, **II**, 118, 168, 190, 198, 1914.
15. Eskola P., Silicates of barium and strontium, „Am. Journ. Sci.", 5th ser., **4**, 331—375 (1922).
16. Evans R. C., An introduction to crystal chemistry, „Cambridge Univ. Press", Chapter VIII, 1939.
17. *Ferguson J. B., Molybdenum in rocks, „Am. Journ. Sci.", 4th ser., **37**, 399—402* (1944).
18. Ферсман А. Е., Геохимия, I—IV, 1934—1939.
19. Ферсман А. Е., Пегматиты, I, Изд. АН СССР, 1940.
20. Ферсман А. Е., К геохимии золота, Доклады АН СССР, № 8 (1931).
21. Gabriel A., Cox E. P., *A staining method for the quantitative determination* of certain rock minerals, „Am. Min.", **14**, 290 (1929).
22. Glass J. J. Rare chemical contituents of Amelia pegmatite dikes and their mineral sources, „Am. Geophys. Union", 15th Ann. Meeting, Tr., pt. 1, Nat. Res. Council, Washington, 234—236 (1934).
23. Glass J. J., The pegmatite minerals from near Amelia, Virginia, „Am. Min.", **20**, 741—768 (1935).
24. Goddard E. N., The influence of Tertiary intrusive structural features on mineral deposits at Jamestown, Colorado, „Econ. Geol.", **30**, 370—386 (1935).
25. Goddard E. N., Geology and ore deposits of the Gold Hill district, Colorado, „Colorado Sci. Soc.", **14**, 103—139 (1940).
26. Goddard E. N., Geology and ore deposits of the Jamestown district, Colorado, „U. S. Geol. Survey" (неопубликованный отчет).
27. Goddard E. N., Glass J. J., Deposits of radioactive cerite near Jamestown, Colorado, „Am. Min.", **25**, 381—405 (1940).
28. Goldschmidt V. M., Die Naturgeschichte der Eisenfamilie, „Stahl u. Eisen", **49**, 601—612 (1929).
29. Goldschmidt V. M., Elements and minerals in pegmatitic rocks, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", M-P Kl., 370—378 (1930).
30. Goldschmidt V. M., The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks, „Chem. Soc. London, Journ.", pt. 1, 655—673 (1937a).
31. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, „Skr. Norske Vid.-Akad., Oslo", Mat.-Naturw. Kl., No. 4, 148 (1937b).
32. Goldschmidt V. M., Hefter O., Zur Geochemie des Selens, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", *Heft 2, 245—252 (1933)*.
33. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Galliums, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", I, 165 (1935a).
34. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Scandiums, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", I, 257 (1931b).
35. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Berylliums, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", II, No. 25, 360 (1932a).
36. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie der Edelmetalle, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", II, No. 26, *337—401 (1932b)*.
37. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Bors, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", II, 402 (1932c).
38. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Germaniums, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", III, 141 (1933a).
39. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Kenntnis der Troilit-Knollen der Meteoriten, ein Beitrag zur Geochemie von Chrom, Nickel und Zinn, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", III, 281 (1933b).
40. *Goldschmidt V. M., Peters Cl., Über die Anreicherung seltener Elemente in* Steinkohlen, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", III, 371 (1933c).
41. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemia des Arsens, „Nachr. Ges. Wiss. Göttng", I, 11 (1934).
42. Goldschmidt V. M., Strock L., Zur Geochemie des Selens (II), „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", Geol. Min. IV, N. F. 1, 123—142 (1935).
43. Goldschmidt V. M., Bauer H., Witte H., Zur Geochemie der Alkalimetalle, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", 39 (1934).
44. *Goldschmidt V. M., Berman H., Hauptmann H., Peters Cl., Zur Geo*chemie der Alkalimetale, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", M-P Kl., III, 235 (1933).
45. Harcourt G. A., Minor chemical constituents of some igneous rocks, „Journ. Geol.", **42**, 585—601 (1934).

46. Harrison G. R., Staff, M. I. T. Wavelength tables, Technology Press. John Wiley and Sons.
47. Hartley W., Ramage H., The wide dissemination of some of the rarer elements and the mode of their association in common minerals and ores, „Chem. Soc. London, Journ., Tr.", **71**, 533 (1897).
48. Hassel O., Crystal chemistry, William Heinemann, London, Chapter VIII, 1935.
49. Hillebrand W. T., Distribution and quantitative occurrence of vanadium and molybdenum in rocks of United States, „Am. Journ. Sci.", 4th ser., **6**, 209—212 (1898).
50. Holmes A., Harwood H. F., Petrology of the volcanic fiels east and southeast of Ruwenzori, Uganda, „Geol. Soc. London, Quart. Journ.", **88**, 422—425 (1932).
51. Holmes A., Harwood H. F., The volcanic area of Bufumbira, „Geol. Survey Uganda, Mem.", pt. II, 51—52 (1937).
52. Jakob J., Parga-Pondal I., Beitrage zur chemischen Konstitution der Glimmer, „Zeit Krist.", **82**, 271—284 (1932).
53. Keith M. L., Selective staining to facilitate Rosiwal analysis, „Am. Min.", **24**, 561—565 (1939).
54. Kennard T. G., Color of smoky quartz, „Am. Min.", **20**, 392 (1935).
55. Kennard T. G., Howell D. H., Examination of Siamese zircons, „Am. Min.", **21**, 721—726 (1936).
56. Knopf A., Igneous geology of the Spanish Peaks region, Colorado, „Geol. Soc. Am., Bull.", **47**, 1727—1784 (1936).
57. Leutwein F., Über das Vorkommen einiger seltener Elemente in metamorphen Gesteinen des Schwarzwaldes, „Vorläufige Mitt., Zentr. Min"., Abt. A, 123—128 (1939).
58. Lovering T. S., Geology history of the Front Range, Colorado, „Colorado Sci. Soc. Pr.", **12**, No. 4 (9129).
59. Lovering T. S., Goddard E. N., Loramide igneous sequence and differentiation in the Front Range, Colorado, „Geol. Soc. Am., Bull.", **49**, 35—68 (1938a).
60. Lovering T. S., Goddard E. N., Geologic map of the Front Range mineral belt, Colorado, „Colorado, Sci. Soc., Pr.", **14**, No. 1, 3—48 (1938b).
61. Lovering T. S., Goddard E. N., Geologic map of the Front Range mineral belt, Colorado, „U. S. Geol. Survey, Map" (1939).
62. Newhouse W. H., Opaque oxides and sulfides in common igneous rocks, „Geol. Soc. Am., Bull.", **47**, 1—52 (1936).
63. Noddack I., Noddack W., Die Geochemie des Rheniums, „Zeit. Phys. Chem.", **154**, 207 (1931).
64. Noll W., Geochemie des Strontiums, „Chemie der Erde", **VIII**, 507 (1934).
65. Partridge F. C., The identification of kimberlite and kimberlite minerals by spectroscopic and other methods, „Geol. Soc. S. Africa, Tr.", **37**, 205—211 (1934).
66. Pauling L., The structure of the micas and related minerals, „Nat. Acad. Sci., Pr.", **16**, 123 (1930).
67. Rösch S., Die chemische Zusammensetzung der Erde, „Geol. Rund.", **22A**, 21—25 (1933).
68. Schröder F., Spectrographische Untersuchungen an Gesteinen und Mineralien des Katzenbuckels im Odenwald, „Neues Jahrb. Min., Geol., Paleont.", Abt. A, 215—266 (1932).
69. Shepherd E. S., The gases in rocks and some related problems, „Am. Journ. Sci.", 5th ser., **35A**, 311—351 (1938).
70. Stillwell C. W., Crystal chemistry, McGraw-Hill, New York, Chapter 8, 1938.
71. Strock L., Zur Geochemie des Lithiums, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen", M-P Kl., 171 (1936a).
72. Strock L., Spectrum analysis with the carbon arc cathode layer, Adam Hilger, London, 1936b.
73. Strock L., Spectrochemical determination of scandium in silicate rocks, „Spectrochimica Acta", **1**, 221—226 (1939).
74. Tröger E., Der Gehalt an seltenern Elementen bei Eruptivgesteinen, „Chemie der Erde", **9**, 286—310 (1935).
75. Tongeren W., I. The spectrographic determination of the elements according to arc methods in the range 3600—5000° A. II. On the occurrence of rarer elements in the Netherlands East Indies, Amsterdam, 181, 1938.
76. Вернадский В. И., Заметки о распространении химических элементов в земной коре, Известия АН СССР, 821—831 (1909); 1129—1148 (1910); 187—193 (1911); 1007—1018 (1911); 1323—1342 (1916).
77. Вернадский В. И., Материалы по спектроскопии земной коры. II, Известия АН СССР, сер. 6, **9**, № 1, 27—32 (1915).

78. Vogt J. H. L., Über die relative Verbreitung der Elemente, besonders der Schwemetelle, „Zeit. Prakt. Geol.", **6**, 225—238, 314—325, 377—392, 413—420; **7**, 10—16, 274—276 (1898—1899).
79. Vogt J. H. L., Nickel in igneous rocks, „Econ. Geol.", **18**, 307—353 (1923).
80. Vogt J. H. L., On the average composition of the earth's crust, with particular reference to the contents of phosphoric and titanic acid, „Skr. Norske Vid.-Akad., Oslo", Mat.-Naturw. Kl., No. 4 (1937).
81. Engelhardt W., Geochemie des Bariums, „Chemie der Erde", **10**, 187—246 (1936).
82. Hevesy G., Hobbie R., Lead content of rocks, „Nature", **128**, 1039—1040 (1931).
83. Hevesy G., Alexander H., Würstlin K., The abundance of elements of the vanadium group in igneous rocks, „Zeit. Anorg. Allgem. Chem.", **194**, 316—322 (1930).
84. Washington H. S., The distribution of elements in igneous rocks, „Am. Inst. Min. Metall. Eng., Tr.", **39**, 759—764 (1909).
85. Washington H. S., The chemistry of the earth's crust, „Journ. Franklin Inst.", **190**, 757—768 (1920).
86. Wyckoff R. W., The structure of crystals, Chemical Catalog Company, Chapter XIX, 1931.
87. Zies E. G., The concentration of the lees familiar elements through igneous and related activity, „Am. Journ. Sci.", **35A**, 385—404 (1938).

Д. М. БРЕЙ

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВТОРОСТЕПЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЖИЛЬНЫХ ПОРОДАХ ТРЕТИЧНОГО ВОЗРАСТА ПЕРЕДОВОГО ХРЕБТА В КОЛОРАДО[1]

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Качественный и количественный спектрографический анализ, с помощью которого определены второстепенные элементы в ряде жильных пород третичного возраста из Передового хребта Колорадо, дал много интересных результатов.

Анализировались главным образом монцониты и латиты. В зависимости от района качественные анализы показывают существенные различия в числе и в количестве второстепенных элементов, содержащихся в этих породах. В зависимости от типа пород содержание второстепенных элементов также обнаруживает некоторые колебания. Наиболее существенными (по содержанию) второстепенными элементами в исследованных породах являются: Pb, Ni, Co, Sc, Cr, V и La.

Количественные и качественные анализы образцов плагиоклазов, биотита, основной массы и магнитной фракции показали систематические различия между группами этих минералов по содержанию в них второстепенных элементов. Наиболее распространенными элементами в минералах являются: Sc, Y, La, Ce, Nd, Ti, V, Cr, Mn и Co.

Сравнение результатов анализов жильных пород третичного возраста с анализами изверженных пород Передового хребта, относящихся по возрасту к докембрию и третичному времени, показало определенное различие между ними.

Автор считает, что правильно примененный спектрографический метод может оказать значительную помощь в корреляции изверженных пород в различных районах.

ВВЕДЕНИЕ

Приведенные в настоящей работе данные являются частью исследования, проведенного в 1940 г. в Массачусетском институте технологии. Изучение распространения второстепенных элементов в изверженных породах и породообразующих минералах района Джемстаун, Колорадо, с помощью спектрографического анализа подробно описано автором в другой работе (Брей [2]). В настоящей работе показано, *что каждая исследуемая интрузия характеризуется своим особым* комплексом редких элементов, которые меняются в зависимости от типа породы, возраста и провинции. Передовой хребет в Колорадо является очень удобным районом для применения спектрографического метода не только с точки зрения петрологических проблем, но и для корреляции. Район Джемстаун с его разнообразием изверженных пород дает возможность проводить детальные петрологические исследования, *а окружающие районы Передового хребта с последовательной серией* жильных пород весьма благоприятны для разрешения корреляционных вопросов.

В настоящей работе приведены качественные спектрографические анализы для 9 разных жильных пород и 18 образцов минералов, а также количественные анализы 13 образцов минералов. Среди про-

---

[1] J. M. Bray, Distribution of minor chemical elements in tertiary dike rocks of the Front Range, Colorado, „Am. Min.“, 27, No. 6, 425—440 (1942).

анализированных пород находятся роговообманковые, биотитовые и кварцевые монцониты, биотитовые латиты и лимбургит. Все эти породы, кроме последней, достаточно близки по составу.

ГЕОЛОГИЯ И ПЕТРОЛОГИЯ

Рассматриваемый район находится в округах Клир Крик и Болдер близ северо-восточной окраины рудного пояса Передового хребта в Колорадо.

Геология Передового хребта была детально изучена Боллом [1], Ловерингом [5] и Феннеманом [3]. Наиболее распространенные породы, слагающие район, представлены древним докембрийским комплексом гнейсов и кристаллических сланцев, прорванных рядом докембрийских гранитных интрузий. Все эти породы подверглись ларамийской складчатости, с которой связано образование трещиноватых зон, внедрение третичных штоков и жил и образование значительного количества рудных месторождений.

Ловеринг и Годдард [8, 9] опубликовали геологическую карту рудного пояса Передового хребта, на которой показали распространение пород третичного возраста. Эти же авторы исследовали физико-химическую сторону образования данных пород (Ловеринг и Годдард [7]). Последовательность жильной серии третичного возраста в округе Болдер приводится по данным отчета Годдарда [4] по району Голд Хилл. Последовательность жильных интрузий, начиная с наиболее ранних представителей, такова:

Дайка диабаза (самая древняя)
Роговообманковый гранодиорит, шток и дайки
Промежуточный кварцево-монцонитовый порфировый шток и дайки
Аляскитовые порфировые дайки
Натровый гранит — кварцево-монцонитовый порфировый шток и дайки
Бостонитово-порфировые дайки
Биотитово-монцонитовый и латитовый порфиры (также биотитово-латитовая интрузивная брекчия)
Лимбургиты (самые молодые)

Из этой группы пород автор выбрал и проанализировал образцы роговообманкового гранодиорита, промежуточного кварцево-монцонитового порфира, натрового гранит-кварцево-монцонитового порфира, биотитового монцонита и латитового порфира, биотитово-латитовой интрузивной брекчии и лимбургита. Штоки гранодиорита и натрового гранита рассматривались вместе с породами Джемстауна (Брей [2]). Петрология этих пород приводится ниже.

Промежуточный кварцево-монцонитовый порфир (образец № 125 А из дайки района Джемстаун) макроскопически представляет серую с желтоватым оттенком породу, содержащую большое количество лейст биотита и меньшее количество стекловидных вкрапленников кварца, которые включены в основную массу, состоящую из тонко раскристаллизованного кварца и полевых шпатов (олигоклаз-андезин и ортоклаз). Последние почти целиком превращены в серицит и глинистые минералы, но еще сохранили форму полевых шпатов. Вкрапленники кварца почти не изменены. Кроме того, в основной массе присутствует апатит.

Биотитовый монцонит (образец № 125 из дайки района Джемстаун) представляет серую порфировидную породу с большим количеством неизмененных вкрапленников плагиоклаза (андезин), мелких чешуек биотита и измененных иголочек роговой обманки. Эти минералы вклю-

чены в плотную однородную основную массу, состоящую из равного количества мелких лейст олигоклаз-андезинового состава и ксеноморфных зерен ортоклаза. Кроме того, в основной массе обильны кальцит и, как акцессорный минерал, неизмененный магнетит. Сфен и апатит встречаются в подчиненном количестве.

Роговообманковый монцонит (образец № 124ТЛ33 из рудника Логан района Голд-Хилл, западнее Болдера около 6,5 *км*). Дайка состоит из светлосерой породы, содержащей многочисленные вкрапленники чистого белого зонального олигоклаз-андезина и меньшего количества лейст биотита и редких кристаллов роговой обманки, полностью замещенной кальцитом. Основная масса очень плотная и однородная, местами стекловатая, состоит из большого количества мелких пластин андезина. Из акцессорных минералов обилен магнетит.

Биотитово-латитовая интрузивная брекчия (образец № 195ТЛ33 из рудника Иеллоу Пайн района Голд-Хилл). Этот образец отобран из той же дайки, что и № 124ТЛ33 и представляет собой светлосерую породу, содержащую большое количество вкрапленников свежего чистого кварца и измененного плагиоклаза. Кроме того, присутствует некоторое количество вкрапленников биотита. Некоторые кристаллы калиевого полевого шпата и плагиоклазов остались неизмененными. Основная масса содержит мелкие обломки измененного гранита (?). Она очень тонкозерниста, до стекловатой, и переполнена мельчайшими обломками кварца, полевого шпата, серицита и глинистых минералов. Некоторое количество кварца в основной массе, повидимому, было привнесено. Кроме того, здесь наблюдаются многочисленные мелкие зерна пирита, которые, очевидно, были внесены растворами, содержащими вольфрам.

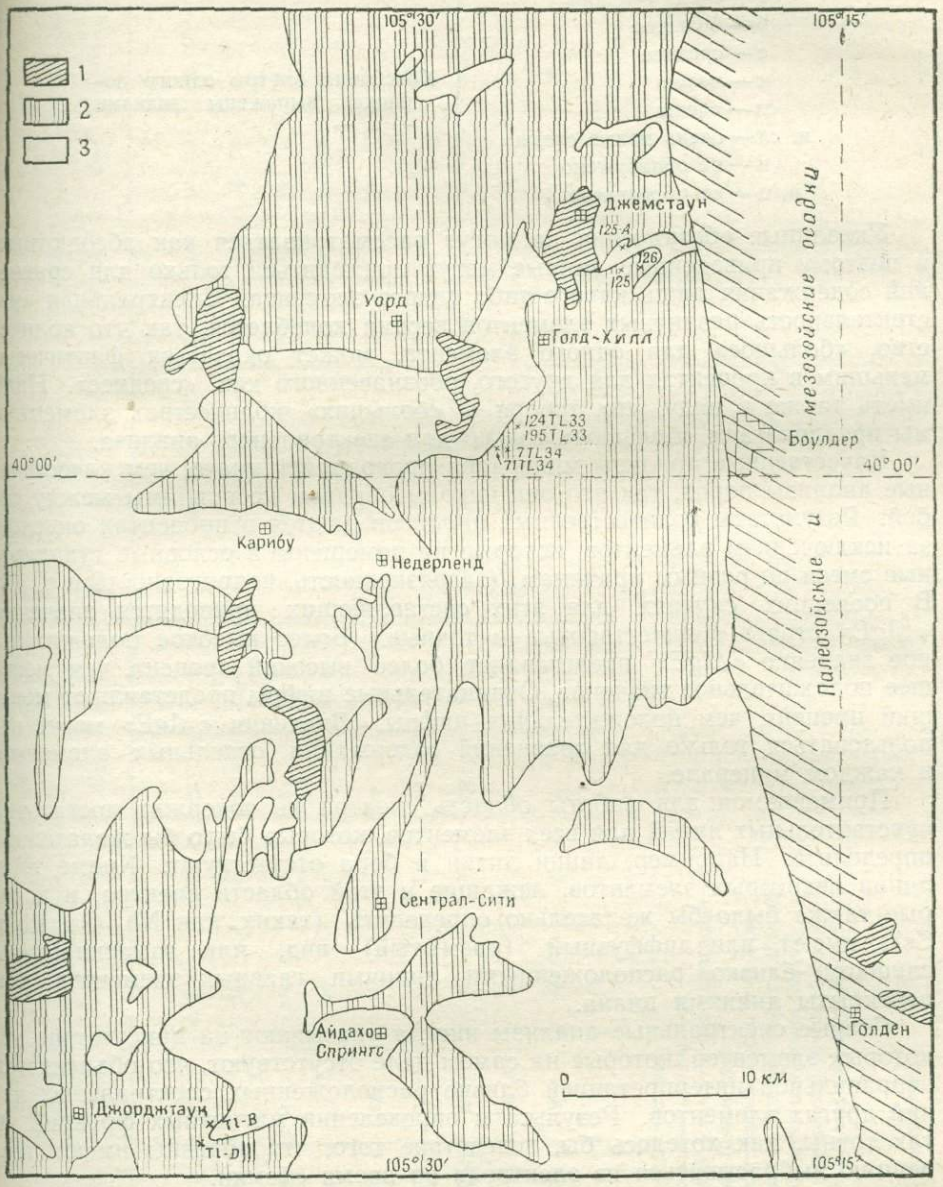
Биотитовый латит (образец ТЛ В и ТЛ Д из дайки вблизи пересечения трех ручьев Чикаго в 10 *км* к юго-западу от Айдахо Спрингс) представляет серую плотную породу, «пятнистую» от мелких черных ксеноморфных пластинок биотита. Обычны структуры течения. Мелкие вкрапленники ортоклаза и андезина заключены в очень однородной основной массе из частично расстеклованного обсидиана, содержащего многочисленные сферолиты. Последние часто замещены кальцитом. Акцессорными минералами являются магнетит, апатит и циркон.

Лимбургит (образец № 7 ТЛ 34 взят близ Шугарлоафа, западнее Болдера в 8 *км*). Очень темная тонкозернистая дайковая порода, состоящая на 85% из авгита и на 10% из оливина (Ловеринг и Годдард [7]).

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Размеры настоящей статьи не дают возможности подробно описать примененные методы анализа. Анализы производились с помощью 21-футового решетчатого спектрографа Уодсуорта (с решеткой, имеющей 30 000 линий на дюйм). Применялся катодный слой угольной вольтовой дуги. Техника работы описана автором в одной из предыдущих работ (Брей [2]).

Образцы отбирались и подготавливались с большой тщательностью. Минералы отделялись вручную. Качественный анализ производился путем визуального определения плотности спектральных линий. При количественном анализе применялся метод внутреннего стандарта, для эталонирования железа, усовершенствованный применением ступенчатого сектора и фотометрическим измерением плотности линий. Результаты даны в пересчете на окислы, так как последние применялись при изготовлении стандартных смесей. Все анализы были проделаны дважды, так что каждая приведенная в таблице цифра является результатом



Фиг. 1. Схематическая геологическая карта района Джемстаун, Колорадо. Показаны места взятия образцов.

1—третичные изверженные породы; 2—докембрийские гнейсо-граниты; 3—докембрийские гнейсы и сланцы

по крайней мере, двух отдельных определений. В таблицах качественных анализов применяются следующие условные обозначения:

об — очень большое б — большое с — среднее м — малое сл — следы м. сл — очень малые следы н — не обнаружено н. о — не определялось	Колебания внутри одного порядка выражены знаками + и —

Указанные обозначения не могут рассматриваться как абсолютные, и поэтому приведенные данные могут применяться только для сравнений содержания лишь какого-либо одного элемента. Спектральная чувствительность различных элементов весьма колеблется, так что количество, «большое» для одного элемента, может оказаться фактически меньшим в процентах для другого, обозначенного как «среднее». Надо иметь также в виду, что, говоря о «больших» количествах элементов, мы предполагаем «большое» только для спектрального анализа.

Качественные анализы минералов проводились иначе, чем качественные анализы пород, так что они никоим образом несравнимы между собой. Результаты количественных анализов даются в процентах окислов, *за исключением элементов, которые не помещены в основные стандартные* смеси по разным причинам (загрязненность, непригодность и т. д.). В последних случаях для этих составляющих приводятся значения «ΔlgE» строго количественные и точные. Более высокое положительное значение «ΔlgE» представляет более высокий процент, чем меньшее положительное значение. Отрицательные цифры представляют меньший процент, чем положительные цифры. Значения «ΔlgE» могут использоваться только для сравнений содержания отдельных элементов в каждом минерале.

Применяемая для работы область спектра не содержит достаточно чувствительных линий для всех элементов, которые было бы желательно определить. Например, линии лития и бора отсутствуют. Кроме того, линии некоторых элементов, лежащие в этой области спектра, и *которые также было бы желательно определить (таких, как Nb, Ga, Rb и* Cs), имеют или диффузный (размытый) вид, или замаскированы слишком близко расположенными линиями главных элементов, или перекрыты линиями циана.

Старые спектральные анализы иногда указывают на присутствие некоторых элементов, которые на самом деле отсутствуют, что объясняется неправильной интерпретацией близко расположенных спектральных линий других элементов. Результаты определения магнитных фракций не так точны, как хотелось бы, вследствие того, что образцы имеют тенденцию выбрасываться из электрода во время съемки.

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ

Породы

В табл. 1 приведены качественные анализы 9 жильных пород. Наиболее часто встречаются следующие второстепенные элементы: Sr, Ba, Sc, Y, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mn и Co. Из них наиболее обильны Sr и Ba, а Mn, V и Cr присутствуют в заметных количествах. *Ни в одном об*разце не встречены следующие элементы: Sb, As, Bi, Cd, Be, Ge, Au, Os, Ir, Pd и Pt.

Таблица 1

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ ПОРОД

№ образца	Sr	Ba	Sc	Y	La	Ce	Nd	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Pb
125	об	об	м. сл	сл	н	сл	сл+	б	м. сл	об	с	б+	м. сл	м. сл	сл
126	об	об	сл	н	м	м. сл	сл+	б	сл+	с	м	б	м. сл	н	м. сл
71 ТЛ 33[1] . . .	об	об	н	н	н	н	н	м	н	б	м+	б	н	н	м. сл
125 А	об	об	сл	н	н	м. сл	сл+	б	сл+	с	м	б	м. сл	н	н
124 ТЛ 33[1] . .	об	об	сл	н	н	н	м. сл	б	н	с+	сл+	б	н	н	н
195 ТЛ 33[1] . .	об	об	сл	сл	н	сл	н	б	сл	б	с+	м	сл	м	н
ТЛ В	об	об+	м. сл	н	м	сл	н	с+	сл	с—	м—	б	н	н	н
ТЛ Д	об	об	м. сл	н	м	н	н	с	н	м	сл	б+	н	н	н
7 ТЛ 34[1] . . .	об	об	м	м. сл	м. сл	н	н	б	м. сл	с+	об	б	сл	м	н

125 — биотитовый монцонит (Джемстаун)
126 — роговообманковый монцонит (Джемстаун)
71 ТЛ 33 — роговообманковый монцонит (горы *Шугарлоаф*)
125 А — кварцевый монцонит (*Джемстаун*)
124 ТЛ 33 — *биотитовый* латит (рудник Логан, Голд-Хилл)
195 ТЛ 33 — биотит-латитовая интрузивная брекчия (Голд-Хилл)
ТЛВ — биотитовый латит (пересечение ручьев Чикаго)
ИЛД — биотитовый латит (пересечение ручьев Чикаго)
7 ТЛ 34 — лимбургит (округ Бодлдер *близ Шугарлоафа*)

[1] Образцы, *переданные* Т. Ловерингом.

Некоторые результаты анализов заслуживают особого рассмотрения. Во-первых, Ag и Zn не были обнаружены ни в одном образце, а Pb приурочен к роговообманковому и биотитовому монцонитам. Кобальт почти всегда присутствует, за исключением биотитово-латитовых жильных пород. Ni, когда присутствует, приурочен к тем породам, в которых наиболее обилен Co; Sr и Ba содержатся в больших количествах, во всех породах. Sc меньше всего в «биотитовых породах» (то есть в биотитовых монцонитах и латитах). Редкоземельные элементы встречаются спорадически, причем Ce обычно присутствует везде. V довольно обилен во всех образцах; меньше всего его в биотитово-латитовых жильных породах, а больше всего в лимбургите и интрузивной брекчии. Почти такое же относительное распределение характерно и для Cr. Интересно отметить несколько «пар» близких химических элементов, которые, видимо, распределены в породах одинаково. К таким парам могут быть отнесены Sr=Ba, Ni=Co и V=Cr. Это распространяется и на гранитные интрузии докембрийского и третичного возраста района Джемстаун (Брей [2]).

В табл. 1 особо обращает на себя внимание то, что лимбургит и интрузивная брекчия отличны от всех других пород, особенно в отношении Ni, Co и Cr, и в то же время близки друг к другу. Обе породы содержат много второстепенных элементов, причем некоторые из них присутствуют в очень больших количествах. Весьма показателен факт, о котором говорят Ловеринг и Годдард [7], заключающийся в том, что обе эти породы, видимо, генетически связаны с вольфрамовым оруденением района, а лимбургит образовался в результате переплавления опустившихся кристаллов основных минералов, которое стало возможным в результате резкого падения давления, вызванного взрывом в магматической камере. Выделившиеся при этом летучие, видимо, отложили вольфрамовые руды (Ловеринг [6]). Небольшие следы вольфрама были обнаружены в интрузивной брекчии.

Кроме отмеченных особенностей распределения редких элементов, в зависимости от типа породы, наблюдаются определенные региональные различия. Так, например, свинец приурочен к породам района Джемстаун (за исключением лимбургита и интрузивной брекчии), V, Co, Cr и Sc тоже наиболее обильны в этих же породах. Лантан в наибольших количествах встречается в породах района ручьев Чикаго. Наиболее важными элементами — индикаторами, показывающими эти различия, являются Pb, V, Co, Cr, Sc и La. Если эти результаты сравнивать с качественными анализами пород Джемстаунских гранитных интрузий, то можно заметить, что третичные породы значительно отличаются от докембрийских.

Минералы

Минералы, для которых были сделаны качественные анализы, включают образцы плагиоклазов, биотитов, магнитных фракций, основ-

Таблица 2

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ ПЛАГИОКЛАЗОВ

№ образца	Sr	Ba	Nd	Ti	V	Cr	Mn	Ag
ТЛВ . . .	с	б	м. сл	сл	н	м. сл	м. сл	н
124 ТЛ 33 .	об	б	?	м+	с	м. сл	с—	м. сл

Не обнаружены ни в одном образце Sb, As, Be, Bi, B, Cd, Ce, Cs, Co, Ge, Au, Hf, In, Ir, La, Pb, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Sc, Sn, W, Y, Zn, Zr.

ных масс и один образец роговой обманки. Результаты сведены в табл. 2—5. Номер образца в таблицах соответствует номеру образца породы, из которой выделен данный минерал.

Результаты анализов минералов. Натрий, калий, магний, железо, кальций, кремний и алюминий являются главными элементами и не рассматриваются. Стронций, присутствующий во всех образцах, содержится в наибольшем количестве в плагиоклазах и основных массах, возможно, потому, что ион двухвалентного стронция (ионный радиус 1,27 Å) легко замещает ионы двухвалентного кальция (ионный радиус 1,06 Å) в кристаллической решетке плагиоклазов.

Барий тоже присутствует во всех образцах, причем в наибольших количествах в биотитах и основных массах, которые довольно богаты калием. Ион двухвалентного бария (ионный радиус 1,43 Å) охотно замещает ион одновалентного калия (ионный радиус 1,33 Å) в случае, если последний достаточно обилен. Плагиоклазы содержат меньше бария. Отношение стронция к барию самое высокое в плагиоклазах и основных массах, как и следует ожидать для минералов, богатых кальцием.

Алюминий является важным редким составляющим в магнитных фракциях (ионные радиусы трехвалентного железа — 0,67 Å и трехвалентного алюминия — 0,57 Å).

Скандий наиболее обилен в роговых обманках и магнитных фракциях, в обоих случаях, возможно, как заместитель двухвалентного магния и железа (ионные радиусы: магний — 0,78 Å, трехвалентный скандий — 0,83 Å и двухвалентное железо — 0,83 Å).

Иттрий и церий встречаются только в основных массах. Лантан имеет такую же тенденцию. Иттербий присутствует во всех основных массах, но не был определен в других образцах. Неодим обычно присутствует в большем или меньшем количестве. Редкоземельные элементы, видимо, наиболее охотно замещают кальций (Трёгер [10]).

Титан наиболее обилен в роговой обманке, основных массах и биотитах. Цирконий распределяется спорадически, но там, где встречается, приурочен исключительно к темноцветным минералам, возможно, как заместитель двухвалентного железа (ионные радиусы: двухвалентное железо — 0,83 Å, четырехвалентный цирконий — 0,87 Å).

Ванадий наиболее обилен в магнитных фракциях, роговой обманке и биотитах, где он, возможно, замещает ионы двух- или трехвалентного железа (ионные радиусы: двухвалентное железо — 0,83 Å, пятивалентный ванадий — 0,75 Å [1], трехвалентное железо — 0,67 Å).

Хром также наиболее обилен в роговой обманке, магнитных фракциях и биотитах, где он изоморфен с трехвалентным железом (ионный радиус трехвалентного хрома 0,65 Å). Марганец наиболее обилен в магнитных фракциях и основных массах. Очень важным является тот факт, что Ti, Zn, V, Cr и Mn встречаются в относительно большом количестве в темноцветных минералах.

---

[1] Для V^{5+} $r_i = 0{,}40$ Å, по Гольдшмидту. — *Прим. ред.*

Таблица 3

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ ОБРАЗЦОВ ОСНОВНОЙ МАССЫ

№ образца	Sr	Ba	Sc	Y	La	Ce	Nd	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Yb
125	об	об	сл	сл	сл	м. сл	сл	б	б—	сл+	с	б	н	м. сл
71 ТЛ 33	об	об	н	?	н	н	н	с	с	сл	с	б	н	м. сл
124 ТЛ 33	об	об	сл	сл	н	м. сл	сл	б	б	м+	с	б	н	м. сл+
ТЛ В	об	о. об	м. сл	м. сл	сл	сл	м. сл	б	сл	н	б	б	н	м. сл
ТЛ Д	об	об	?	сл	н	м. сл	н	с	сл	н	с	б	н	м. сл+

Не обнаружены ни в одном образце Sb, As, Be, Bi, B, Cd, Cs, Ge, Au, In, Ir, Pb, Mo, Ni, Os, Pt, Ag, Sn, W, Zn.

Таблица 4

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ БИОТИТА

№ образца	Sr	Ba	Sc	Nd	Ti	Zr	V	Cr	Mn
ТЛ Д	сл	об+	н	м. сл	с	н	н	н	с+
71 ТЛ 33	об	о. об	м. сл	н	б	н	с	с—	с+
125 А	сл	об	сл	м. сл ?	б	сл+	с	м+	с+

Не обнаружены ни в одном образце As, Sb, Be, Bi, B, Cd, Cs, Ge, Au, In, Ir, Mo, Os, Pd, Pt, Ag, Sn, W, Y, La, Ce, Co, Ni.

Таблица 5

КАЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ МАГНИТНОЙ ФРАКЦИИ

№ образца	Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	Ti	V	Cr	Mn	Zn	Ni	Co	Sc	Ce	Nd	Er
125	н	н	м. сл	б	н	м	с+	м+	м	сл	м	м. сл	н	н	м	н. о	н. о	н. о
126	м	м. сл	м	б	н	м	б	с	с	м	б—	сл	н	н	м	н. о	н. о	н. о
71 ТЛ 33 . . .	сл	сл	м	б	н	м+	б	с	с	м	б—	м	н	н	сл	н. о	н. о	н. о
124 ТЛ 33 . . .	н	м. сл	сл	б	м	м	б	с	с	м	м. сл	м	н	н	сл	н	б	н. о
195 ТЛ 33 . . .	сл	с	м	б	б	б+	об	б	б	с+	с	м. сл	м	сл	м	н	м. сл	м. сл
ТЛ Д	н	сл	сл	б	н	сл	б	м	с	с+	б—	м. сл	н	н	м	н. о	н. о	н. о
7 ТЛ 34	н. о	м	об	об	б	б+	об	с+	б—	б	б	н	м	сл	м	н	м. сл	?

Не обнаружены ни в одном образце Sb, As, Be, Bi, B, Cd, Cs, Ge, Au, In, Ir, Os, Pd, Pt, Sn, Y.
В 195 ТЛ 33 определены также: Zr (м. сл), Ag (сл), Pb (м. сл), W (м. сл) и La (м. сл).

Таблица 6

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ РОГОВОЙ ОБМАНКИ

№ образца	Na	K	Sr	Ba	Sc	Y	La	Ce	Nd		Zr	V	Cr	Mn	Co
126	м	м	б+	об	с	н	н	н	сл	б+	сл	б	б—	с	м. сл.

Не обнаружены Sb, As, Be, Bi, Cd, Cs, Ge, Au, In, Ir, Pb, Mo, Ni, Os, Pt, Ag, Sn, W, Zn.

Кобальт и никель довольно ограничены в своем распространении. Цинк был определен только в магнитных фракциях, где он, без сомнения, замещает двухвалентное железо (ионный радиус двухвалентного цинка 0,83 Å).

Анализы магнитной фракции из интрузивной брекчии (Голд-Хилл) вскрыли замечательный факт. Это единственный образец, который содержит W, Mo, Pb и Er и больше Ni, Al и Co, чем любой другой образец. Кроме того, он является одним из двух образцов, содержащих серебро. Эти результаты показывают, что некоторые минералы характеризуются определенными редкими элементами. Редкие элементы, возможно, встречаются в виде изоморфных примесей в кристаллах различных минералов.

Различия в содержании редких элементов в отдельных минералах. Кроме упомянутых выше колебаний в содержании редких элементов, в каждом отдельном минерале наблюдаются колебания, которые заслуживают внимания. В первую очередь рассмотрим плагиоклазы (см. табл. 2). Два образца плагиоклаза характерны обилием стронция и бария. Оба образца сравнительно «чистые», так как содержат мало редких составляющих. Различия между двумя анализами заключаются в содержании титана, марганца, стронция и серебра. Эти различия связаны с местоположением образцов, так как они отобраны из далеко удаленных друг от друга районов.

Основные массы (см. табл. 3) характерны обилием Sr, Ba, Mg, Ti и Mn. Все довольно сильно «загрязнены», то есть содержат многочисленные редкие элементы. Присутствие церия, неодима и иттербия весьма заметно. Nd, Ce, La, Ti, Y и Sc более обильны в основных массах пород, богатых биотитом, по сравнению с породами, богатыми роговой обманкой (Шугарлоаф). Самое большое количество редких составляющих приурочено к основным массам образцов 125 и 124ТЛ33. Содержание хрома, ванадия и магния ниже, а марганца выше в образцах из района ручьев Чикаго (биотитовый латит) по сравнению с образцами из более северных районов. Sc, Y, La, Ce, Nd и Ti также показывают различное содержание в зависимости от местоположения. Интересной является разница между двумя образцами из района ручьев Чикаго, особенно в содержании Y, La, Ce, Nd и Ti.

Биотиты (см. табл. 4) характеризуются обилием бария, марганца и титана. Образец из района ручьев Чикаго (биотитовый латит) содержит наименьшее количество второстепенных элементов и, таким образом, является самым «чистым» в группе. Наблюдаются значительные различия в содержании редких элементов между биотитовыми латитами района ручьев Чикаго (латит) и монцонитами Джемстауна—Шугарлоафа, особенно в отношении Sc, Ti, V и Cr.

Магнитные фракции (см. табл. 5) содержат много Ca, Al, Ti, V, Mn, Cr и Zn. Из данных, приведенных в табл. 5, наиболее интересным является значительное различие между интрузивной брекчией и всеми другими образцами. Породы из Джемстауна—Шугарлоафа, Голд-Хилла и ручьев Чикаго сравнительно «чистые». О колебаниях в зависимости от местоположения образцов сказать ничего нельзя, так как образец интрузивной брекчии единственный. Образцы лимбургита также отличаются от большинства остальных. Элементы Ba, Sr, Mg, K, Al, Ti, V, Cr, Mn и Zn показывают различия в зависимости от района распространения образцов.

Ti, V, Mn и Zn более обильны в различных фракциях из третичных пород по сравнению с докембрийскими породами Джемстауна (Брей [2]).

Анализировалась только одна роговая обманка. Она содержит много Sr, Ba, Ti, V и Cr.

Рассматривая материал этой главы, приходим к довольно определенному выводу, что с помощью качественного спектрографического анализа отдельных минералов из различных пород можно найти различия между последними. Это весьма важно с точки зрения корреляции. Каждый минерал характерен своим комплексом редких элементов.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Количественные анализы (табл. 7, 9, 10 и 11) показывают такое же распределение редких элементов, что и качественные анализы, но дают процентное содержание отдельных элементов. Надо иметь в виду, что элементы, не приведенные в таблицах, не всегда отсутствуют.

Таблица 7

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПЛАГИОКЛАЗОВ

№ образца	Δlg E Mg	Содержание (в %)						Δlg E Fe	Отношение SrO/BaO	Отношение V_2O_5/Cr_2O_3
		SrO	BaO	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO			
125	0,51	0,185	0,0305	0,0124	0,0012	н	0,019	0,61	6,1	I
126	0,39	0,230	0,0370	0,0150	0,0031	0,0003	0,0105	0,44	6,2	10
71 ТЛ 33 . . .	0,52	0,300	0,0630	0,0690	0,0035	н	0,0285	0,57	4,8	I
124 ТЛ 33 . . .	0,83	0,360	0,0690	0,0500	0,0038	н	0,036	1,01	5,2	I

I — бесконечность.

Плагиоклазы. В табл. 7 приведены количественные анализы четырех образцов плагиоклаза. Табл. 8 дает их составы, определенные оптически. Наиболее обильной является окись стронция, что и следовало

Таблица 8

СОСТАВ ПЛАГИОКЛАЗОВ

№ образца	Порода	Состав
125	Биотитовый монцонит (Джемстаун)	$Ab_{58}An_{42}$
126	Роговообманковый монцонит (Джемстаун)	$Ab_{58}An_{42}$
71 ТЛ 33	Роговообманковый монцонит (горы Шугарлоаф)	$Ab_{62}An_{38}$
124 ТЛ 33	Биотитовый латит (рудник Логан, Голд-Хилл)	$Ab_{62}An_{38}$
Т1 В	Биотитовый латит (ручьи Чикаго)	$Ab_{58}An_{42}$
Т1 Д	То же	$Ab_{58}An_{42}$

ожидать, принимая во внимание все вышесказанное. Окись бария содержится в меньших количествах. Плагиоклаз из биотитового латита Голд-Хилла (124ТЛ33) является наиболее «загрязненным» в группе. Плагиоклаз биотитового монцонита Джемстауна (образец 125) — самый «чистый». Обращает внимание постоянное присутствие V_2O_5, который всегда более обилен, чем Cr_2O_3, что видно по отношению V_2O_5/Cr_2O_3. Отношение SrO/BaO обычно не опускается ниже 5, то есть много больше, чем для калиевых полевых шпатов (Брей [2]).

Таблица 9

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ ОБРАЗЦОВ ОСНОВНЫХ МАСС

№ образца	ΔlgE Mg	Содержание (в %)							ΔlgE Fe	Отношение SrO/BaO	Отношение V_2O_5/Cr_2O_3
		SrO	BaO	Sc_2O_3	TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3	MnO			
125	0,86	0,083	0,093	0,0049	0,33	0,0064	0,0001	0,075	1,7	0,9	64
126	0,50	0,124	0,054	0,0020	0,18	0,0080	0,0002	0,028	1,15	2,3	40
71 ТЛ 33	0,63	0,185	0,046	н	0,10	0,0061	0,0002	0,040	1,05	4,0	30
124 ТЛ 33	0,63	0,076	0,044	0,0025	0,20	0,0084	0,0007	0,052	1,30	1,7	12
ТЛ Д	0,49	0,150	0,060	0,0022	0,105	0,0023	0,00014	0,045	0,70	2,5	20

Таблица 10

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ БИОТИТОВ

№ образца	Содержание (в %)			ΔlgE La	Содержание (в %)			ΔlgE Fe	ΔlgE Co	Содержание в (%)		Отношение SrO/BaO	Отношение V_2O_5/Cr_2O_3
	SrO	BaO	Sc_2O_3		TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3			NiO	ZnO		
125	0,037	> 0,1	0,0022	— 1,17	5,6 [1]	0,12	0,046	— 0,46	— 0,74	0,0064	0,092	< 0,3	2,5
124 ТЛ 33	0,054	> 0,1	0,0028	— 0,9	10,0 [1]	0,14	0,0108	— 0,60	— 0,78	0,0073	0,140	< 0,5	10,0
ТЛД	0,016	> 0,1	0,0045	н	3,7 [1]	0,03	0,0054	— 0,66	— 1,19	н	0,140	< 0,2	6,0

[1] На самом деле больше 1,3%.

Таблица 11

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ РОГОВОЙ ОБМАНКИ

№ образца	Содержание (в %)			ΔlgE La	Содержание (в %)			ΔlgE Mn	ΔlgE Co	Отношение SrO/BaO	Отношение V_2O_5/Cr_2O_3
	SrO	BaO	Sc_2O_3		TiO_2	V_2O_5	Cr_2O_3				
71 ТЛ 33	0,083	0,012	0,015	— 1,06	2,3 [1]	0,06	0,035	— 0,68	— 1,04	6,9	1,6

[1] На самом деле в среднем больше 1,3%

Это объясняется тем, что стронций стремится заместить кальций, а барий — калий.

Из табл. 7 видно, что в двух образцах плагиоклаза из Джемстауна (125 и 126) содержание второстепенных элементов почти одинаково. То же самое наблюдается и для образцов из Голд-Хилла—Шугарлоафа (171ТЛ33 и 124ТЛ33). Эти две главные группы сильно отличаются друг от друга. Отношение SrO/BaO для группы Джемстауна близко к 6, а в другой группе оно около 5. Плагиоклазы из пород третичных даек содержат больше SrO, BaO, TiO_2, V_2O_5, FeO и MnO, чем любой другой плагиоклаз (из докембрийских пород и третичных интрузий), проанализированных автором.

Основные массы. Количественные анализы основных масс приведены в табл. 9. Данные этих анализов таковы: TiO_2 является наиболее обильным второстепенным составляющим, определенным в процентах. SrO содержится в меньших количествах. Образец джемстаунского биотитового монцонита (125) самый «чистый», а образец с ручьев Чикаго — наиболее «загрязненный». Cr_2O_3 и V_2O_5 [1] присутствуют во всех образцах, причем последний во всех случаях встречается в бо́льших количествах (см. отношения), как и в случае плагиоклазов. Отношения SrO/BaO обычно менее 2,5 — много меньше, чем для плагиоклазов. В отношении региональных отличий можно сказать, что образец с ручьев Чикаго (ТЛ-Д) резко отличается от всех других. Группы Джемстауна и Голд-Хилла—Шугарлоафа не так четко различаются, как в случае с плагиоклазами.

Биотиты. Количественные анализы биотитов приведены в табл. 10. Наиболее обильными редкими составляющими являются TiO_2, BaO и ZnO (цинк был обнаружен количественным анализом, но не обнаружен качественным, что объясняется разницей в методах). Sc_2O_3, V_2O_5, Cr_2O_3, CoO и NiO также характерны. Отношение SrO/BaO менее 0,5, что означает значительное преобладание окиси бария над окисью стронция — явление, во всех случаях резко отличное от наблюдавшегося в плагиоклазах и основных массах. Отношение V_2O_5/Cr_2O_3 довольно велико.

С точки зрения региональных различий, образец Т1Д явно отличается от других. Заметные колебания наблюдаются для SrO, LaO, TiO_2 и Cr_2O_3. Третичные биотиты содержат больше BaO, чем биотиты докембрийских и третичных интрузий из района Джемстаун. Отношение SrO/BaO в них меньше, чем в биотитах других пород, упомянутых в данной работе. Sc_2O_3, La и Mn присутствуют в меньших количествах в третичных биотитах, чем в докембрийских биотитах района Джемстаун (Брей [2]).

Роговая обманка. Анализировался только один ее образец. Он богат TiO_2, SrO и V_2O_5 и обладает самыми высокими из всех анализированных минералов отношениями SrO/BaO и V_2O_5/Cr_2O_3.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализы демонстрируют специфическое «геохимическое сродство». Это значит, что некоторые второстепенные элементы наиболее обильны в тех минералах, которые богаты определенными «главными» элементами. Типичными примерами этого соотношения служит стремление бария замещать калий, стронция — кальций, ванадия и хрома — железо, цинка — двухвалентное железо, скандия — трехвалентное железо и магний. Это «геохимическое сродство» зависит от ионных радиусов

[1] Обычно в породах присутствует в виде V_2O_3. — *Прим. ред.*

различных элементов. Интересны «геохимические пары», или пары второстепенных элементов, распределение которых совершенно одинаково. Примерами являются ванадий и хром, никель и кобальт.

Отношения между сходными второстепенными элементами, такими, как SrO/BaO и V_2O_5/Cr_2O_3, полезны для обозначения относительного обилия этих составляющих. Упомянутые отношения показывают систематические различия от минерала к минералу и от района к району.

Анализы минералов из третичных даек показывают ясное отличие их от тех же минералов третичных и докембрийских интрузий. То же можно сказать и в отношении пород.

Важными «элементами-индикаторами», то есть такими, которые систематически содержатся в различных породах и минералах в различных количествах, являются следующие: Pb, Ni, Co, Sc, Cr, V, La, Y, Ce, Nd, Ti и Mn. По этим элементам можно группировать или коррелировать разные типы пород, а также составлять грубую региональную классификацию последних.

Количественные и качественные анализы минералов тоже весьма полезны в этом отношении. Каждый минеральный вид характеризуется особым составом редких элементов.

Приведенные здесь данные показывают, что спектрограф может стать важным геологическим прибором не только для чисто петрологических исследований, но и для практических промышленных целей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ball S. H., Geology of the Georgetown Quadrangle, Colorado, „U. S. Geol. Survey", Prof. Paper 63, 29—96 (1908).
2. Bray J. M., Spectroscopic distribution of minor elements in igneous rocks from Jamestown, Colorado, „Geol. Soc. Am. Bull.", **53**, No. 5, 765—814 (1942).
3. Fenneman N. M., Geology of the Boulder District, Colorado, „U. S. Geol. Survey, Bull.", **265** (1905).
4. Goddard E. N., Preliminary report on the Gold Hill Mining District, Boulder County, Colorado, „Colorado Sci. Proc.", **14**, No. 4, 103—139 (1929).
5. Lovering T. S., Geological history of the Front Range, Colorado, „Colorado Sci. Soc. Proc.", **12**, No. 4 (1929).
6. Lovering T. S., Tungsten deposits of Boulder County, Colorado, „U. S. Geol. Survey, Bull". **922F** (1940).
7. Lovering T. S., Goddard E. N., Laramide igneous sequence and differentiation in the Front Range, Colorado, „Geol. Soc. Am. Bull.", **49**, 35—68 (1938a).
8. Lovering T. S., Goddard E. N., Geologic map of the Front Range Mineral Belt, Colorado, „Colorado Sci. Soc. Proc.", **14**, No. 1, 3—48 (1938b).
9. Lovering T. S., Goddard E. N., Geologic map of the Front Range Mineral Belt, Colorado, „U. S. Geol Survey Publ." (1939).
10. Tröger E., Der Gehalt an selteneren Elementen bei Eruptivgesteinen, „Chemie der Erde", **9** (3), 286—310 (1935).

Л. Р. ВАГЕР и Р. Л. МИТЧЕЛЛ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ ИНТРУЗИИ СКАЕРГААРД, ГРЕНЛАНДИЯ[1]

ВВЕДЕНИЕ

Интрузия Скаергаард района Кангердлугсуак, Восточная Гренландия (68°10′ с. ш. и 31°40′ з. д.), состоит из пород серии габбро и связанных с ними других интрузивных пород, происхождение которых объясняется дифференциацией нормальной габбровой магмы (Вагер и Дир [12]). Анализы этих пород и некоторых составляющих их минералов, выполненные Диром, показывают значительные и довольно правильные изменения в главных составляющих (Вагер и Дир [12]), почему и решено было рассмотреть изменения и для некоторых редких элементов[2].

Работы Гольдшмидта и его сотрудников по распределению редких элементов в минералах (подытоженные Гольдшмидтом в 1937 г.), а также позднейшие исследования в области структур кристаллов, сделали более ясными факторы, от которых зависит распределение редких элементов в минералах. Там, где минералы являются результатом кристаллизационной дифференциации магмы, изменения в составе редких элементов должны быть закономерными и более легко уяснимыми, чем в минералах менее определенного происхождения. Отсюда вытекает особый интерес изучения расслоенных серий Скаергаардской интрузии.

Настоящая работа должна была состоять из двух частей: в первой — анализы пород и во второй — анализы наиболее важных минералов, выделенных из этих пород. Распределение редких элементов в наиболее важных минералах должно дать ключ для понимания изменений содержания этих элементов в самих породах. Удалось выполнить только первую часть намеченной программы, а именно проделать анализы пород на редкие элементы. Откладывая на будущее дальнейшую работу над минералами, мы предлагаем здесь только результаты анализов пород, сравниваем их с имеющимися анализами сходных пород и даем предварительную характеристику вероятных факторов, от которых зависят колебания в количестве редких элементов.

Разнообразие пород Скаергаардской интрузии в основном зависит от дифференциации во время кристаллизации, а некоторая их часть (меньшая) является результатом ассимиляции пород окружающего метаморфического комплекса. Для доказательства наличия такой ассимиляции и для установления ее размеров анализы редких элементов могут иметь большее значение, чем анализы главных составляющих. Чтобы усилить именно последнюю линию исследования, были определены редкие

---

[1] L. R. Wager, R. L. Mitchell, Preliminary observations on the distribution of trace elements in the rocks of the Skaergaard intrusion Greenland, „Min. Mag.", **26**, No. 180, 283—296 (1943).

[2] Здесь и во всей статье термином „редкие элементы" переведен термин авторов „trace elements". В нашей геологической литературе ему часто соответствует термин „рассеянные элементы". — *Прим. ред.*

элементы в двух образцах преобладающей породы метаморфического комплекса, так называемого «серого гнейса». Результаты приведены в настоящей работе.

Анализы редких элементов выполнены одним из авторов — Митчеллом, обсуждение результатов принадлежит в основном другому автору — Вагеру.

МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА АНАЛИЗОВ И ИХ РЕЗУЛЬТАТЫ

Определение содержания редких элементов в породах было произведено с помощью спектроскопического метода, описанного Митчеллом в 1940 г. Этот метод, аналогичный примененному Гольдшмидтом и его сотрудниками, дает достаточно точные результаты, когда количества редких элементов близки к минимальным значениям, но когда их содержания раз в 50 превышают эти значения, результаты оказываются мало удовлетворительными. Например, результаты анализов при содержаниях для SrO свыше 1 000 частей на миллион или для CoO свыше 100 частей на миллион заслуживают меньше доверия, чем определения для более низких значений. Значения, приведенные для CuO, сомнительны вследствие присутствия следов меди в примененных электродах.

Результаты анализов редких элементов даны в частях на миллион в табл. 1; с ними объединены результаты анализов Дира для главных составляющих, взятые из предшествующих работ (Вагер и Дир [12]). Результаты рассчитаны в виде тех окислов, в которых элементы имеют валентность, обычную для изверженных пород. Табл. 1 составлена в порядке увеличения ионного радиуса (колонка Å взята у Гольдшмидта из работ 1926 и 1938 гг.). Этот порядок принят потому, что ионный радиус рассматривается как главный фактор, контролирующий распределение редких элементов в разных кристаллических фазах пород.

Для одной или двух пород Диром анализы редких элементов были произведены обычным химическим методом. Полученные результаты того же порядка, что и результаты наших анализов, хотя они и не вполне им идентичны. Только для меди разница значительна, так как присутствие меди в электродах увеличивает ее значение при спектроскопических определениях. Учитывая это, анализы с малым содержанием меди обычно не приводятся. Для редких элементов принимаются во внимание только результаты спектроскопических анализов, что дает возможность сравнивать их между собой.

СОСТАВ ПЕРВИЧНОЙ СКАЕРГААРДСКОЙ МАГМЫ

На всех краевых контактах Скаергаардской интрузии в качестве закаленной фации встречается оливиновое габбро постоянного состава. Считается, что эта порода, представленная типичным образцом № 1724 (табл. 1, колонка 4), имеет в основном состав первоначальной основной магмы, которая заполнила пространство, занятое в настоящее время интрузией (Вагер и Дир [12], стр. 137—144). Различные породы интрузии преимущественно образовались в результате дифференциации этой магмы, но частично также за счет ассимиляции «серых гнейсов» окружающего метаморфического комплекса.

Если принимать во внимание только главные составляющие, первоначальная скаергаардская магма имела типичный состав оливинового габбро, близкий к смеси из двух частей порфиритовой центральной магмы Мулл (SiO_2 — 48%) и одной части нормальной магмы Мулл (SiO_2 — 47%) (Вагер и Дир [12], стр. 142—143). Первоначальная скаер-

гаардская магма отличается от этой теоретической смеси магм Мулл, а также от среднего состава оливинового габбро тем, что 1) содержание K значительно ниже и 2) бóльшая часть железа находится в двухвалентном состоянии. Считалось, что особое направление дифференциации скаергаардской магмы зависит не от различий ее состава и состава нормальной оливин-габбровой магмы (Вагер и Дир [12], стр. 303—313), а от специфических условий во время дифференциации.

В отношении редких элементов стандартов для сравнения с другими габброидами нет. Лучшими анализами других авторов на редкие элементы являются данные, полученные при анализе специально изготовленной смеси из 11 германских габбро (Нолль [10]). Из 11 пород этой смеси 6 относятся к габбро, 4 к оливиновому габбро и 1 — к нориту. Таким образом, смесь представляет собой несколько более кислый материал, чем первоначальная скаергаардская магма, причем кристаллизовавшийся при несколько более низких температурах. В табл. 1 в колонке 3 приведены данные по некоторым редким элементам среднего габбро Нолля, и, кроме того, в этой же таблице даны цифры средних содержаний главных составляющих габбро по Дели [1]. Сравнение содержаний редких элементов в скаергаардской магме с этими средними содержаниями показывает, что, за исключением стронция, редкие элементы содержатся в скаергаардской магме в близких количествах. Содержания B, Ga, Cr, Sn, Li, Ni, Co, Y, La, Ba и Rb превышают данные для среднего габбро не более чем в 4 раза и минимально составляют $^1/_3$ от среднего значения содержания редких элементов в габбро (если чувствительность анализа не позволяет установить содержание элемента, все же можно утверждать, что содержания не выходят из указанных границ).

Количество Sr выходит за эти пределы, ибо в скаергаардской магме в 10 раз больше SrO, чем в среднем габбро Нолля. Таким образом, по имеющимся данным, количество редких элементов, за исключением стронция, в скаергаардской магме находится в определенных пределах, таких же, как в среднем габбро.

Количество SrO в скаергаардской магме равно 0,2%; это удивительно высокое значение, равное количеству K_2O. Объем магмы, первоначально занимавшей место Скаергаардской интрузии, был около 150 км³, и гипотеза, согласно которой скаергаардская магма характеризует тип породы, очень важный для земной коры в этой части Восточной Гренландии, представляется весьма правдоподобной. В табл. 1 количество SrO в «серых гнейсах» — преобладающей породе верхней части земной коры в этой части Восточной Гренландии — в 10 раз больше, чем среднее для 14 германских гранитов Нолля, и в 6 раз больше, чем в диорите (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о том, что как кислая, так и основная внешние части земной коры в этой зоне Восточной Гренландии богаче Sr, чем средний состав пород вообще.

Интересно также поведение бария, хотя данные об этом элементе не совсем ясны. Содержание BaO в скаергаардской магме равно только половине содержания его в среднем габбро, но это, возможно, зависит от большего обогащения скаергаардской магмы оливином по сравнению со средним габбро. «Серый гнейс» в 6 раз богаче BaO, чем средний гранит, и в 10 раз богаче среднего диорита (см. табл. 2). Возможно, что внешняя основная часть участка земной коры в Восточной Гренландии содержит почти нормальное количество BaO, тогда как кислая его часть заметно богаче BaO, чем кислые породы земной коры. Холмс и Харвуд [8] обратили внимание на неоднородность земной коры в отношении содержания SrO и BaO. Собранные ими данные указывают на то, что площадь к востоку от Скалистых гор, от Колорадо до Монтаны, необычайно

Таблица 1

АНАЛИЗ ПОРОД Скаергаардской интрузии и сравниваемых с ними пород

Окислы	Ионные радиусы, Å (по Гольдшмидту)	Чувствительность	Средние данные Нолля для 11 образцов и средний состав габбро по Дели [1]	Скаергаардские породы: краевое оливиновое габбро [2] образец № 1724	Скаергаардские породы: слоистая серия: габбро-пикриты, образец № 1682	Скаергаардские породы: слоистая серия: оливиновое габбро, образец № 4077	Скаергаардские породы: слоистая серия: срединное габбро, образец № 3662	гортонолитовое железистое габбро, образец № 1907	железисто-гортонолитовое железистое габбро, образец № 4145	файялитовое железистое габбро, образец № 4142	основной геденбергитовый гранофир, образец № 4137	кислые гранофиры, образец № 3058	Средние данные Нолля для 14 образцов гранита и средний состав гранитов по Дели [3]	„Серый гнейс" метаморфического комплекса [4]: образец № 1865	„Серый гнейс" метаморфического комплекса [4]: образец № 1867
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CO_2	0,15	—	—	100	—	—	300	—	400	—	—	—	—	—	—
B_2O_3	0,20	**3**	**10**	×	×	×	×	×	×	×	×	×	**10**	×	3
SO_3	0,30	—	—	6,200	—	—	3,500	—	7,700	—	—	—	—	—	—
P_2O_5	0,33	—	2,800	600	200	600	500	800	18,500	16,100	7,000	200	1,900	—	3,100
BeO	0,34	**30**	**3**	×	×	×	×	×	×	×	×	×	**20**	×	×
SiO_2	0,39	—	482,400	478,300	412,700	463,700	481,500	448.100	446,100	441,300	521,300	750,300	701,800	—	681,700
GeO_2	0,44	**15**	**2**	×	×	×	×	×	×	×	×	×	**5**	×	×
Al_2O_3	0,57	—	178,800	186,200	87,100	168,200	180,200	139,600	117,000	178,800	158,700	131,700	144,700	—	161,300
Ga_2O_3	0,62	**7**	**10**	**33**	**13**	**27**	**20**	**27**	**20**	**27**	**27**	**20**	**20**	**33**	**27**
Cr_2O_3	0,64	**1**	**500**	**900**	**1,500**	**303**	×	×	×	×	×	**4**	**3**	**4**	**15**
TiO_2	0,64	—	9,700	12,900	15,400	7,900	26,400	25,500	24,300	24,800	11,400	3,100	3,900	—	6,300
V_2O_3	0,66	**7**	—	**225**	**150**	300	**375**	**60**	×	×	×	**15**	—	**45**	**75**
Fe_2O_3	0,67	—	31,600	11,600	26,900	15,200	25,200	37,500	20,500	40,500	56,100	15,600	15,700	—	5,800
MoO_3	0,68	1	—	×	×	×	×	×	×	×	×	**4**	—	×	**1**
SnO_2	0,74	**13**	**10**	×	×	×	×	×	×	×	×	×	**100**	×	×
Li_2O	0,78	**6**	**20**	**10**	**20**	**6**	**20**	**20**	**40**	**20**	**400**	**15**	**400**	**200**	**100**
MgO	0,78	—	75,100	79,200	270,900	96,100	52,500	55,400	17,100	2,500	11,100	1,500	8,800	—	18,200
NiO	0,78	**1**	**200**	**120**	**750**	**250**	**80**	×	×	×	**4**	**6**	**3**	**13**	**10**
CoO	0,82	**2**	**100**	**75**	**100**	**90**	**50**	75	**40**	**4**	**25**	**4**	**10**	**20**	**7**
CuO	—	—	—	—	**400**	**600**	**400**	**1.200**	2,500	**600**	**1,200**	—	—	—	—
FeO	0,83	—	59,500	88,700	105,200	104,400	95,000	166,600	226,800	266,300	111,700	5,800	17,800	—	20,900
ZnO	0,83	**350**	—	×	×	×	×	×	×	×	×	×	—	×	×
Sc_2O_3	0,83	—	**30**	+++	+	+++	++	+	+++	++	++	×	**2**	×	×
ZrO_2	0,87	**13**	—	**25**	**40**	**40**	**40**	**25**	**55**	**40**	**250**	**400**	—	**200**	**250**
Sb_2O_3	0,90	**350**	—	×	×	×	×	×	×	×	×	×	—	×	×
MnO	0,91	—	1,300	900	1,600	900	1,200	1,700	2,100	4,800	3,000	100	1,200	—	500
Na_2O	0,98	—	25,400	25,400	6,900	24,500	34,600	33,500	29,500	21,500	36,300	42,400	34,800	—	44,000
CeO_2	1,02	**600**	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	—	×	×
CdO	1,03	**350**	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	—	×	×
Y_2O_3	1,06	**15**	**3**	×	×	×	×	×	×	×	×	**40**	**15**	×	×
CaO	1,06	—	109,900	105,900	65,900	112,900	101,700	85,300	87,100	100,300	58,000	6,900	19,900	—	20,700
ThO_2	1,10	**60**	—	×	×	×	×	×	×	×	**110**	**110**	—	**60**	**80**
Ag_2O	1,13	**1**	—	**3**	×	×	×	×	×	×	×	×	—	×	×
La_2O_3	1,22	**15**	**10**	×	×	×	×	×	×	×	×	**40**	**50**	**70**	**30**
SrO	1,27	**10**	**200**	**2,000**	**100**	**2,000**	**1,000**	**1,500**	**1,000**	**1,500**	**2,000**	**300**	**100**	**1,000**	3,000
PbO	1,32	**30**	—	×	×	×	×	×	×	×	×	×	—	×	×
K_2O	1,33	—	8,900	2,000	1,300	2,000	1,400	3,300	3,500	4,700	13.800	38,500	41,100	—	32,200
BaO	1,43	**10**	**70**	**30**	**10**	**50**	**30**	**60**	**100**	**200**	**600**	**2,000**	**500**	**3,000**	**3,000**
Rb_2O	1,49	**50**	**20**	×	×	×	×	×	×	×	**200**	**1,000**	**600**	**1,000**	**1,500**

В колонках 3—12 (скаергаардские породы) цифры, данные жирным шрифтом, — результаты спектрографических анализов; обычным шрифтом указаны результаты химических анализов.

[1] Жирным шрифтом показаны средние данные Нолля для 11 образцов германских габбро; обычным шрифтом показаны данные среднего состава габбро по Дели.

[2] Краевое оливиновое габбро рассматривается как порода, представляющая первоначальный состав скаергаардской магмы.

[3] Жирным шрифтом показаны средние данные Нолля для 14 образцов германских гранитов; обычным шрифтом показаны данные среднего состава гранита по Дели.

[4] „Серый гнейс" — преобладающий в Скаергаарде кислый гнейс, образующий вмещающую породу скаергаардской интрузии.

× — содержание ниже предела чувствительности, указанного во втором столбце.

+ — слабые спектральные линии
++ — средние спектральные линии
+++ — сильные спектральные линии

} *Данные по Sc_2O_3, для которого отсутствуют стандарты сравнения.*

богата обоими окислами. Исследованные ими докембрийские породы Южной Родезии, видимо, богаты SrO, породы же в Восточной Австралии, наоборот, оказались обедненными как SrO, так и BaO. Холмс и Харвуд подчеркивают, что изучение распределения редких элементов в породах должно содействовать уяснению основных петрогенетических процессов, приведших к образованию главных составных частей земной коры. Интереснейшая проблема распределения BaO и SrO в земной коре может быть исследована при изучении типичных пород, принимающих участие в строении Восточной Гренландии.

Таблица 2

СОДЕРЖАНИЕ ОКИСЛОВ В СКАЕРГААРДСКИХ ПОРОДАХ ПО СРАВНЕНИЮ С СОДЕРЖАНИЯМИ ПО НОЛЛЮ [10], ЭНГЕЛЬГАРДТУ [3] И ДЕЛИ [1]
(в частях на миллион)

Окислы	Оливиновые габбро, образец № 1724, представляющий скаергаардскую магму	Среднее габбро (Нолль, Энгельгардт, Дели)	Средний диорит (Нолль, Энгельгардт, Дели)	Средний „серый гнейс", образцы № 1865, 1867, представляющие основную массу вмещающих пород	Средний гранит (Нолль, Энгельгардт, Дели)	Чарнокит (Энгельгардт)
CaO	106 000	110 000	61 000	21 000	20 000	—
SrO	2 000	200	300	2 000	100	—
K_2O	2 000	9 000	21 000	32 000	41 000	—
BaO	30	70	300	3 000	500	2 000

Ввиду необычного хода дифференциации скаергаардской магмы, приведшего к образованию железистого габбро, в одной из предыдущих работ (Вагер и Дир [12]) рассматривался вопрос о том, какие особенности первоначального состава магмы могли обусловить это явление. Особенностями состава, выявленными в результате анализов главных составляющих, были пониженное содержание K_2O и двухвалентное состояние железа. Определение редких элементов дало еще одну особенность, а именно, высокое содержание SrO — в 10 раз более нормального. Однако, принимая во внимание ранее отмеченные особенности, мы не можем считать, что высокое содержание SrO вызывает необычный ход дифференциации магмы, приводящий к образованию железистого габбро.

ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СОДЕРЖАНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХОДЕ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ

Бóльшая часть пород слоистой серии является результатом того процесса, *который нами был назван неизбирательной* (non-selective) гравитационной дифференциацией (Вагер и Дир [12]). Так, породы состоят из гравитационно осевших твердых фаз, выделившихся из магмы в первую стадию, каждая в свое время, и примерно на 20% из продуктов кристаллизации магмы, заполнявшей промежутки между названными кристаллическими осадками (Вагер и Дир [12]). В табл. 1 приведены 5 пород слоистой серии, представляющие эту наиболее определенную стадию дифференциации скаергаардской магмы. В порядке от более ранних к более поздним в серию входят следующие породы: оливиновое габбро, образец № 4077; безоливиновое габбро, образец № 3662, принадлежащее к середине габбровой серии; гортонолитовое железистое габбро, образец № 1907; железисто-гортонолитовое железистое габбро, образец № 4145; файялитовое железистое габбро, образец № 4142. На неиз-

бирательную гравитационную дифференциацию налагается еще один фактор: различный удельный вес кристаллов, что служит причиной так называемой ритмической наслоенности (Вагер и Дир [12]). В результате этого единичный образец породы, даже внимательно отобранный, может дать только приблизительное представление о среднем составе пород, образовавшихся именно в этот промежуток времени вследствие частичной сортировки на слои, состоящие из более легких и более тяжелых компонентов. Из всех пород, проанализированных на редкие элементы, только «срединное» габбро (образец № 3662) по составу значительно отходит от средних данных по горизонту, отличаясь более высоким содержанием плагиоклаза. В отношении главных составляющих это различие приводит к более низким содержаниям MgO и FeO. Для редких элементов это отклонение от среднего состава, возможно, выразилось бы в том, что содержания NiO и CoO оказались бы меньше на 20—30 частей на миллион, что, вероятно, было бы найдено в средних породах этого горизонта.

Два анализа пород слоистой серии дают основание считать эти породы образовавшимися вследствие сильной избирательной гравитационной дифференциации, когда некоторые из выделяющихся кристаллических фаз погрузились, а другие поднялись. Так, габбро-пикрит (образец № 1682), очевидно, является продуктом кристаллизации первоначальной магмы с северной окраины интрузии, имеющей состав закаленного краевого габбро (образец № 1724), но обогащенного ранее образовавшимся и опустившимся сюда оливином. На другом конце дифференциационного ряда находятся основные геденбергитовые гранофиры (образец № 4137, табл. 1, столбец 11), которые встречены в верхней части наслоенной серии и считаются гранофировым остатком, образовавшимся в результате погружения более тяжелых составляющих.

На самых поздних стадиях затвердевания Скаергаардской интрузии в небольших количествах сформировались жилы кислого гранофира. Этот материал считается остаточной магмой, образованной в результате отжимания под давлением (образец № 3058, табл. 1). «Серый гнейс» метаморфического комплекса, который частично окружает Скаергаардскую интрузию, был в некоторой степени поглощен породами интрузии, и материал, полученный из этого источника, мог в значительной степени участвовать в составе кислых гранофиров, таких, как порода, представленная образцом № 3058.

Последовательность дифференциаций от породы, приближающейся по составу к перидотиту (образец № 1682), до породы, приближающейся по составу к граниту (образец № 3058), является той же, что представлена в табл. 1. В связи с последовательностью дифференциации содержание редких элементов претерпевает совершенно правильные изменения, основные черты которого подытожены ниже.

1. Ga_2O_3 присутствует только в малых количествах и мало меняется в течение дифференциации. Небольшие колебания примерно пропорциональны количеству Al_2O_3. Обогащение Ga_2O_3 в поздних дифференциатах, отмеченное Гольдшмидтом [5], не проявляется в рассмотренном здесь дифференциационном ряду.

2. Cr_2O_3 обилен в габбро-пикрите (до 0,15%), но его содержание быстро падает. В срединном габбро и более позднем железистом габбро содержание Cr_2O_3 составляет меньше одной части на миллион. Это хорошо увязывается с известным фактом, что хром обычно связан с ультраосновными породами (Гровс [7]). Гольдшмидт для перидотита дает среднее содержание Cr, равное 0,5%, а для габбро — 0,05%. Сравнение содержания Cr_2O_3 в первоначальной магме (табл. 1, столбец 4) и в дифференциатах (табл. 1, столбцы 5—12) и привлечение сообщенных ранее

данных (Вагер и Дир [12]) об относительных объемах этих пород дают основание предполагать, что основное содержание Cr_2O_3 имело место в ранних, не выходящих на поверхность наслоенных породах.

3. Содержание V_2O_3 достигает максимальных значений в «срединном» габбро (около 0,04%). Если V_2O_3 главным образом входит в состав рудных железистых минералов, то он, видимо, в большей степени встречается в рудных минералах, выделившихся в течение средней стадии дифференциации, ибо содержание этих минералов увеличивается в процессе дифференциации вплоть до времени образования основных геденбергитовых гранофиров (образец № 4137), и наряду с этим содержание V_2O_3 падает на этой более поздней стадии.

4. SnO_2 имеет низкое содержание во всей серии, и даже в кислом гранофире содержание SnO_2 меньше $^1/_6$ его среднего содержания в гранитах. Эти данные служат еще одним доказательством того, что нормальные граниты не являются дифференциатами габбровой магмы, ибо даже при очень сильной кристаллизационной дифференциации, рассматриваемой здесь, весьма типичной габбровой магмы SnO_2 нигде не концентрируется в такой степени, как в среднем граните.

5. Содержание Li_2O сохраняется низким вплоть до зоны основного геденбергитового гранофира (образец № 4137), где его содержание резко возрастает до 0,04%. Штрок [11] показал, что литий встречается главным образом в низкотемпературных железо-магнезиальных минералах, а не в полевых шпатах. Небольшое количество Li_2O в самом последнем дифференциате — кислом гранофире (образец № 3058), без сомнения, является результатом наличия в этой породе небольших количеств железо-магнезиальных минералов.

6. NiO обилен в богатых Mg породах — габбро-пикритах (образец № 1682), содержащих 0,07% NiO, и в оливиновом габбро (образец № 4077), где содержание NiO составляет 0,02%. Гольдшмидт [5] установил среднее содержание NiO в перидотите в 0,40% и в габбро в 0,002%. Таким образом, значение содержания NiO для габбро-пикрита лежит между этими величинами и ближе к габбро. Следует отметить, что скаергаардская магма, представленная образцом № 1724 (табл. 1, столбец 4), несмотря на состав, отвечающий оливиновому габбро, имеет более низкое содержание NiO, чем среднее габбро Нолля. Как будет показано ниже, она также содержит меньше CoO.

7. CoO был представлен в первичной магме, как это показывает анализ образца № 1724, в количестве около половины содержания NiO и более равномерно распределен, чем NiO, по всей толще основных пород интрузии. Колебания в содержаниях Co, Ni и других элементов, входящих в состав оливина и пироксена, более полно рассматриваются в следующем разделе.

8. CuO достигает максимума, равного 0,25% в железисто-гортонолитовом габбро, которое относится к более поздней стадии кристаллизационной дифференциации, чем то габбро, в котором CoO достигает максимума. Данные для меди неполны по вышеуказанным причинам (см. стр. 170).

9. ZrO_2, как и следовало ожидать, концентрируется в самых поздних породах: основном геденбергитовом гранофире (образец № 4137) и кислом гранофире (образец № 3058). Содержание его во всех дифференциатах, которые были проанализированы, превышает его содержание в первичной магме (образец № 1724). Возможно, что этот результат зависит от поглощения «серого гнейса» магмой Скаергаардской интрузии. В «сером гнейсе» в 10 раз больше ZrO_2, чем в первичной оливиново-габбровой магме, и поэтому поглощение даже малых количеств «серого

гнейса» может привести к сравнительно повышенному содержанию ZrO_2 в скаергаардских породах.

10. Y_2O_3, ThO_2 и La_2O_3 заметно концентрируются в самых последних дифференциатах. Гольдшмидт [5] показал, что La_2O_3 имеет более слабую концентрацию в гранитах, чем в габбро.

11. SrO, как уже было отмечено, был особенно обилен в первичной магме, как показывает анализ образца № 1724.

В габбро-пикрите содержание SrO низко, что подтверждает заключение Нолля о том, что SrO присутствует в магнезиальном оливине только в очень малых количествах. Содержание SrO высоко в габбро и основных геденбергитовых гранофирах, но заметно падает в кислом гранофире.

12. BaO присутствует только в малых количествах в габбро-пикрите и ранних дифференциатах, но в ходе дифференциации постоянно возрастает, достигая 0,2% в кислом гранофире. Так же как и в случае SrO, возможно, что поглощение «серого гнейса», богатого BaO, вызывает некоторое накопление BaO в поздних дифференциатах.

13. Rb_2O присутствует в таких количествах, которые лежат за пределами минимальных его содержаний, обнаруживаемых спектроскопически, за исключением самых поздних дифференциатов: геденбергитового гранофира и кислого гранофира; в последнем содержание Rb_2O достигает 0,1%. Концентрация Rb_2O в гранитах по сравнению с габбро была отмечена Гольдшмидтом [5].

ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИОННОГО РАДИУСА И ЗАРЯДА

Элементы, присутствующие в кристаллизующейся магме в небольшом количестве, не образуют самостоятельных минералов, а входят в кристаллы, структура и другие существенные качества которых контролируются главными составляющими магмы. К тому же редкие элементы в различной степени способны входить в решетки кристаллических фаз, образованных из главных составляющих. По работам о структуре кристаллов и по специальной работе Гольдшмидта и его сотрудников мы можем судить о главных факторах, контролирующих вхождение редких элементов в кристаллическую фазу. Кристаллы, выделяющиеся из магмы, ведут себя по отношению к редким элементам, применяя красочную фразу Гольдшмидта, как сита. Таким образом, редкие элементы не входят в минералы пропорционально их количеству в магме, а в зависимости от того, в какой мере они могут приспособиться к кристаллической решетке, причем легкость приспособления зависит от некоторых внутренних свойств редких элементов. Главные факторы здесь таковы:

а) *Размер ионов.* Кристаллическая структура может допустить замещение некоторых из своих ионов другими, если они имеют близкие размеры. Среди ионов сходных размеров меньшие ионы входят легче, чем более крупные. Так, в кристаллах, образующихся на ранних стадиях кристаллизационной дифференциации, наблюдается сравнительное обогащение мелкими ионами, а обогащение более крупными ионами наблюдается на поздних стадиях этого процесса.

б) *Ионный заряд или валентность.* Замещение ионов близких размеров, но разных ионных зарядов может иметь место, если имеется другое замещение ионов, компенсирующее разность зарядов и приводящее к электростатическому равновесию в решетке. Ионы близких размеров, но большего заряда, входят в кристаллическую решетку более охотно, а те, которые имеют меньшие заряды, — менее охотно, чем замещаемые ионы. Гольдшмидт назвал замещение, контролируемое размерами ионов,

эффектом маскировки, а зависимость легкости вхождения от величины заряда — эффектом захвата. До сих пор еще невозможно простым путем определить относительное влияние величины заряда и размера иона на замещение.

Изменения содержаний редких элементов в ходе дифференциации скаергаардской магмы доставляют примеры проявления вышеотмеченных закономерностей. Когда будут выполнены анализы ряда отдельных кристаллических фаз, присутствующих в скаергаардских породах, будет возможно продолжить оценку правильности некоторых предварительных заключений о положении редких элементов в разных фазах и об изменении их содержания в течение кристаллизационной дифференциации.

Влияние размеров и зарядов ионов на содержание редких элементов лучше всего видно при рассмотрении ионов, радиусы которых находятся в пределах 0,75—1,00 Å. Эти ионы играют существенную роль в двух главных минералах — оливине и пироксене. Ионы этой группы располагаются в порядке их величин следующим образом: Li^{+}, Mg^{++}, Ni^{++}, Co^{++}, Cu^{++}, Fe^{++}, Zn^{++}, Sc^{+++}, Zr^{++++}, Sb^{+++}, Mn^{++}, Na^{+}.

Наиболее обильны Mg^{++} и Fe^{++}, которые в условиях кристаллизации скаергаардской магмы образуют оливин, пироксен и рудные железистые минералы. Богатые магнием оливин и пироксен присутствуют в пикрите (образец № 1682) и в оливиновом габбро (образец № 4077); оливин со средним содержанием железа присутствует также в срединном габбро (образец № 3662), но пироксена в этой породе нет; в железистом габбро (образцы № 1907, 4145 и 4142) присутствуют оливины и пироксены со все увеличивающимся содержанием железа. Два рудных железистых минерала — ильменит и магнетит, присутствующие в небольших количествах в пикрите и оливиновом габбро, не могут рассматриваться как первичные фазы (Вагер и Дир [12]), но становятся первичными фазами в «срединном» габбро и остаются таковыми во всей остальной части наслоенной серии. Из этих двух минералов ильменит с развитием дифференциации встречается во все уменьшающемся количестве, а магнетит — в увеличивающемся.

Двухвалентные ионы редких элементов Ni, Co, Cu и Mn, возможно, присутствуют главным образом в оливине и пироксене, замещая ионы Mg и Fe. Ввиду того, что все эти ионы имеют одинаковые заряды, главным фактором, от которого зависят их содержания в оливине и пироксене на разных стадиях дифференциации, является, видимо, их размер. Ион двухвалентного железа, будучи крупнее, чем ион магния, труднее входит в оливиновые и пироксеновые кристаллы, чем ион магния. Поэтому железо будет постепенно концентрироваться в более поздних низкотемпературных оливинах и пироксенах, что было ясно показано предыдущими работами по Скаергаардской интрузии (Вагер и Дир [12]); это явление доказывается экспериментально установленным составом образующихся при различных температурах оливинов и тех пироксенов, которые исследовались.

Ni^{++} имеет почти те же размеры, что и Mg^{++}, и поэтому он должен входить в оливины и пироксены с такой же легкостью, как Mg, а отношение между ними устанавливается их первоначальными количествами в магме. Отношение NiO/MgO, фактически определенное для этих составляющих в изученных породах, равно $^{1}/_{600}$ для первичной магмы (образец № 1724), $^{1}/_{400}$ — для габбро-пикрита, $^{1}/_{700}$ — для оливин-габбро, $^{1}/_{500}$ — для срединного габбро и менее $^{1}/_{200}$ — для последующих железистых габбро. Эти цифры показывают слабую концентрацию Ni по отношению к Mg в более ранних железо-магниевых минералах. Возможно,

что эффективная величина иона Ni в этих минералах немного меньше, чем иона Mg, но требуются выделение и анализы различных минералов, особенно оливина, пироксена и железистых, после чего можно будет сделать более детальные заключения о поведении никеля в отношении магния.

Ионы кобальта и, возможно, меди по величине находятся между ионами Mg и Fe. В соответствии с этим CoO не концентрируется в заметных количествах в более ранних дифференциатах, но постоянно накапливается в значительных количествах в средних дифференциатах, а максимальное содержание его достигается в поздних и средних дифференциатах.

С другой стороны, ион двухвалентного марганца больше, чем ион Fe^{++} и, в соответствии с этим, содержание Mn возрастает по отношению к содержанию Mg и Fe в процессе кристаллизационной дифференциации. Это увеличение частично зависит от замещения марганцем магния и железа в пироксенах и оливинах в процессе дифференциации, о чем свидетельствуют анализы отдельных минералов, приведенные в более ранних работах (Вагер и Дир [2, 12]).

CaO также входит в оливины, как показано более ранними отдельными анализами этого минерала, и в соответствии с крупными размерами иона двухвалентного Ca в самых поздних фракциях оливина, Ca приобретает большее значение.

Штрок [11] показал, что литий, несмотря на то, что он является одновалентным щелочным металлом, скорее входит в железо-магниевые минералы, чем в полевые шпаты, что вызывается, по мнению Штрока, близкими размерами иона Li, Mg и Fe^{+2}. Ион лития меньше иона магния, и это должно было бы вызывать повышение содержания лития в ранних фракциях пироксенов. Однако Штрок приводит доказательства, свидетельствующие, что литий имеет тенденцию концентрироваться в более поздних и более богатых железом пироксенах. Подобная закономерность объясняется более интенсивным воздействием низкого заряда одновалентного иона лития по сравнению с двухвалентными ионами железа и магния; это воздействие вызывает исключение иона более низкой валентности из ранних фракций. В скаергаардских породах самая высокая концентрация Li_2O была обнаружена в основном геденбергит-гранофире; представляется вероятным, что Li_2O встречается в богатом железом пироксене этой породы; подобный факт подтверждает данные наблюдений Штрока, касающиеся замещения литием Mg и Fe в поздних пироксенах. Низкое значение Li_2O в самом позднем дифференциате — кислом гранофире (образец № 3058), возможно, объясняется небольшим содержанием железомагниевых минералов в этой породе. Кислый гранофир содержит много полевого шпата и мало лития — факт, лишний раз подтверждающий, что Li не охотно замещает K и Na в полевых шпатах.

Четырехвалентный ион циркония по своим размерам принадлежит к группе ионов, которые рассматривались выше. Вхождения этого элемента в заметных количествах в железомагниевые минералы или в полевые шпаты не наблюдалось, хотя последние также являются важными минералами, образовавшимися из скаергаардской магмы. Содержание Zr остается низким вплоть до основного геденбергит-гранофира, где оно увеличивается настолько, что в 5 раз превышает его содержание в более ранних породах. В данном случае поведение циркония аналогично поведению P_2O_5 и TiO_2 (Дир и Вагер [2]), и возможно, что цирконий, весьма слабо растворимый в силикатных расплавах, в кристаллической фазе появляется в основном геденбергит-гранофире и остается в более поздних дифференциатах, таких, как кислый гранофир (образец № 3058).

Можно отметить следующие редкие элементы скаергаардских пород, которые обычно дают ионы размером от 0,5 до 0,75 Å (в порядке увеличения радиуса иона): Al, Ga, Cr, Ti, V, трехвалентное Fe, Mo и Sn. Весьма постоянное отношение Al_2O_3/Ga_2O_3 показывает, что последний встречается в замаскированном виде в алюмосиликатах, замещая алюминий, и что в пределах дифференциации, наблюдаемой в Скаергаардской интрузии, никакой тенденции к концентрации в поздних фракциях более крупных ионов Ga не наблюдается.

Остальные элементы, исключая Mo и Sn, возможно, встречаются главным образом в магнетите или шпинелях, но некоторое их количество приурочено также к ильмениту.

Хром в больших количествах концентрируется в более ранних дифференциатах, в которых, повидимому, присутствует содержащая хром шпинель. Ввиду того, что ион Cr^{+++} меньше, чем ион Fe^{+++}, хром должен концентрироваться в более ранних фракциях шпинели.

V_2O_3 присутствует в наибольшем количестве на средних стадиях дифференциации. В соответствии с размером ионов V^{3+} этот элемент может присутствовать в шпинели. Однако только анализы отдельных минералов, особенно рудных, могут установить положение V_2O_3 и других элементов этих размеров.

Из остающихся редких элементов только SrO, BaO и Rb_2O, относящиеся к группе ионов с размерами 1,0—1,5 Å, будут рассматриваться в настоящей работе. В то время как элементы, рассмотренные выше, видимо, главным образом приурочены к железомагниевым минералам и рудным, эти 3 элемента частично или преимущественно встречаются в полевых шпатах.

Rb_2O заметно концентрируется в самом последнем дифференциате — кислом гранофире (образец № 3058). Крупный ион Rb^+, возможно, присутствует в полевых шпатах. Увеличение содержания рубидия в течение дифференциации скаергаардской магмы соответствует увеличению содержания калия, но проявляется менее отчетливо. Можно предполагать, что Rb^+ вследствие большого размера его иона будет стремиться концентрироваться в самых последних ортоклазовых фракциях.

Содержание BaO постоянно возрастает в течение кристаллизационной дифференциации скаергаардской магмы, вследствие чего кислый гранофир — самый последний дифференциат — в 200 раз богаче им, чем самый ранний — габбро-пикрит. Видимо, BaO в основном приурочен к полевым шпатам, а некоторые колебания в содержании Ba являются результатом сложного взаимодействия между размером и валентностью иона Ba и других положительных ионов в полевых шпатах (Na^+, Ca^{2+} и K^+). Более крупные размеры Ba^{2+} способствуют концентрациям его в позднейших полевых шпатах, тогда как более высокий заряд действует в противоположном направлении. Энгельгардт [3] считает, что более высокое содержание Ba в гранитах по сравнению с более поздними пегматитами вызывается тем, что двухвалентный Ba легче входит в ранние ортоклазы, чем в поздние, благодаря тому, что влияние валентности в данном случае доминирует над влиянием размера иона. Подобного явления в породах Скаергаардской интрузии не наблюдается. Видимо, при дальнейшей дифференциации пород Скаергаардской интрузии более крупные размеры иона Ba по сравнению с Ca, Na и K привели бы к концентрации Ba в более поздних дифференциатах. В скаергаардских породах содержание BaO показывает колебания, соответствующие колебанию содержания K_2O. Содержание калия низко по сравнению со средним базальтом в первичной скаергаардской магме и в более ранних скаергаард-

ских дифференциатах. То же относится и к содержанию бария. Только небольшое количество K_2O выделилось из магмы на ранних стадиях, и в соответствии с этим выделилось очень малое количество и BaO. В результате имела место концентрация K_2O и BaO в более поздних дифференциатах, причем интенсивность концентрации K_2O оказалась в 30 раз, а BaO — в 200 раз больше, чем в ранних дифференциатах. Несмотря на сравнительно низкое содержание BaO в первичной скаергаардской магме, в последнем скаергаардском дифференциате — кислом гранофире — количество BaO в 4 раза больше, чем в среднем граните. Это количество примерно таково же, как в среднем сиените, по определениям Энгельгардта [3].

Исходя из исследований Нолля [10] о распространении SrO в магматических минералах, можно предположить, что SrO в скаергаардских породах присутствует главным образом в полевых шпатах, но, вероятно, значительное его количество встречается также в пироксенах. Низкое содержание SrO в габбро-пикритах частью зависит от малого количества Sr в оливинах и, может быть, вызывается также меньшим содержанием SrO в ранних плагиоклазах и пироксенах, чем в более поздних, вследствие бо́льших размеров иона Sr по сравнению с ионом Ca.

Даже принимая во внимание эти факторы, исключительно низкое значение для SrO в габбро-пикрите (100 частей на миллион) является неожиданным, и поэтому весьма желательны дальнейшие исследования его содержания в ранних фракциях. Другие проанализированные породы показывают очень постоянное содержание SrO, за исключением кислого гранофира, где содержание SrO равно только $^1/_6$ предыдущего дифференциата — основного геденбергит-гранофира. Можно предположить, что ион Sr, будучи меньше иона Ba, обладает меньшей тенденцией концентрироваться в самых последних дифференциатах. Как уже отмечалось выше, Энгельгардт установил, что количество Sr уменьшается в полевом шпате пегматитов — наиболее поздних из проанализированных им дифференциатов. Данные по району Скаергаард свидетельствуют, что уменьшение содержания SrO имеет место на более ранних стадиях процесса кристаллизационной дифференциации, чем уменьшение BaO. Вывод этот не кажется неожиданным, так как несколько меньшие размеры иона Sr по сравнению с ионом Ba должны привести к концентрации Sr в более ранних дифференциатах, чем Ba.

В настоящем исследовании минералы, в которых концентрируются редкие элементы, были установлены по аналогии с данными предыдущих работ и на основании геохимических построений. При первой же возможности необходимо проверить все предположения разделением пород Скаергаардской интрузии на отдельные мономинеральные фракции и анализами последних на редкие элементы.

ВЫВОДЫ

Толща пород Скаергаардской интрузии Восточной Гренландии была проанализирована на некоторые редкие элементы с помощью спектрального метода. Одна из таких пород является остывшим краевым габбро, представляющим по составу недифференцированную оливиново-габбровую магму, из которой развились все прочие породы интрузии. Содержания редких элементов в этой породе (табл. 1, столбец 4) хорошо совпали с таковыми для среднего габбро, проанализированного Ноллем (табл. 1, столбец 3), за исключением SrO, которого оказалось в 10 раз больше. Кислый гнейс — преобладающая порода, которая окружает интрузию, также богаче Sr и Ba (табл. 1, столбцы 14 и 15), чем средний гранит

(столбец 13). Предполагается, что содержание Sr и Ba в земной коре в этой части Гренландии выше среднего.

Большинство пород, проанализированных на редкие элементы и изменяющихся от габбро-пикрита через нормальное оливиновое габбро, основной геденбергит-гранофир до нормального кислого гранофира (табл. 1, столбцы 5—12), образовались в результате кристаллизационной дифференциации из нормальной оливиново-габбровой магмы. В этой толще пород хром и никель стремятся к концентрации в наиболее ранних дифференциатах, ванадий и кобальт — в ранних средних дифференциатах, медь и литий — в поздних средних дифференциатах, в то время как молибден, цирконий, торий, лантан и рубидий концентрируются в самом позднем дифференциате — кислом гранофире. Из других элементов, по которым получены удовлетворительные данные, Sr встречается в значительном количестве, за исключением первого дифференциата — габбро-пикрита и последнего — кислого гранофира, тогда как барий показывает постоянное и длительное увеличение по мере дифференциации во всем ряду дифференциационной серии.

Возможное положение редких элементов в различных минералах пород рассматривается кратко; для некоторых элементов колебания в их содержании в различных породах и минералах связываются с размерами и зарядами их ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Daly R. A., Igneous rocks and the depths of the earth, New York and London, 9, 17, 1933. Имеется русский перевод: Дэли Р. А., Изверженные породы и глубина Земли, ОНТИ, М., 1936.
2. Deer W. A., Wager L. R., Olivines from the Skaergaard intrusion, East Greenland, „Am. Min.", **24**, 18—25 (1939).
3. Engelhardt W., Die Geochemie des Bariums, „Chemie der Erde", **10**, 187—246 (1936).
4. Goldschmidt V. M., Barth T., Lunde G., Zachariasen W., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII. Die Gesetze der Krystallchemie. „Skrifter Norske Videnskaps-Akad." Mat.-Naturv. Kl., Oslo, No. 2, 1—117, 1926.
5. Goldschmidt V. M., The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks, „Journ. Chem. Soc." London, 655—673, 1937. Русский перевод статьи В. М. Гольдшмидта: „Сборник статей по геохимии редких элементов", 1938, стр. 215—242.
6. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom — Arten, „Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Mat.-Naturv. Kl., Oslo, No. 4, 1—148, 1938.
7. Groves A. W., Silicate analysis, London, 189—190, 1937.
8. Holmes A., Harwood H. F., Petrology of the volcanic fields east and southeast of Ruwenzori, Uganda, „Quart. Journ. Geol. Soc." London, **88**, 370—439 (1932).
9. Mitchell R. L., Spectrographic determination of trace elements in soils. I. The cathode layer arc, „Journ. Soc. Chem. Ind.", **59**, 210—213, 1940.
10. Noll W., Geochemie des Strontiums mit Bemerkungen zur Geochemie des Bariums, „Chemie der Erde", **8**, 507—600 (1934).
11. Strock L. W., Zur Geochemie des Lithiums, „Nachr. Gesell. Wiss. Göttingen," Math.-Physik. Kl., Fachgruppe 4, No. 1, 171—204 (1936).
12. Wager L. R., Deer W. A., The petrology of the Skaergaard intrusion, Kangerdlugssuak, East Greenland, „Meddel. om Grønland", **105**, No. 4, 1—352 (1939).

Э. Б. САНДЕЛЛ и С. С. ГОЛДИЧ

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ НЕКОТОРЫХ АМЕРИКАНСКИХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД[1]

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Настоящая работа является результатом исследования содержания и распределения некоторых редких металлов в изверженных породах.

Химическими методами было сделано 354 определения металлов, включая молибден, бериллий, свинец, цинк, кадмий, медь, никель и кобальт. Образцы представляют шесть районов: 1) мичиганский медный район; 2) Миннесоту; 3) горы Сан-Франсуа, Миссури; 4) возвышенность Льяно в центральном Техасе; 5) район Чистого озера, Калифорния и 6) две местности в Новой Англии.

Распределение редких элементов в значительной степени определяется присутствующими в составе пород главными элементами, причиной чего, повидимому, в основном является изоморфное замещение последних редкими элементами в соответствии с принципами, намеченными Гольдшмидтом.

В работе указывается ряд зависимостей между редкими и главными элементами, однако некоторые из этих зависимостей являются совершенно предположительными.

Поведение, как второстепенных, так и главных химических элементов в сильной степени зависит от геологических факторов. Различия, установленные в настоящем исследовании, интерпретируются как результат магматической истории изученных пород.

В работе дано вероятное содержание редких элементов в земной коре. Приводятся также новые анализы пород и минералов.

Геологам и химикам, интересующимся подобными проблемами, рекомендуется использовать применявшиеся химические методы определений малых содержаний элементов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе приводятся результаты исследования относительно мало освещенной области геохимии. Исследование было предпринято с целью разработки надежных химических методов определения некоторых редких металлов в силикатных минералах и породах. Эти методы применялись при исследовании образцов из шести районов Соединенных Штатов; общее число сделанных определений показано в табл. 1.

При отборе материалов для исследования было отдано предпочтение тем образцам, для которых имелись полные химические анализы. Но было также включено и некоторое число составных проб. В табл. 1 не указаны определения, сделанные для нескольких минералов, выделенных из некоторых изверженных пород.

Исследование дало возможность установить пригодность химических методов определения «следов» металлов для разрешения проблем геологии и геохимии. Методы эти относительно просты и быстры, обычно не нуждаются в дорогом или необычном оборудовании, при достижении полного разложения пробы достаточно представительны и с поправкой на чистоту применяемых реактивов могут считаться достаточно точными для современных исследований.

---

[1] E. B. Sandell, S. S. Goldich. The rarer metallik constitutens of some american igneous rocks „Journ. of Geol.", 51, No. 2, 99–115; No. 3, 167–189 (1943).

Однако мы не утверждаем, что применяемые здесь методы стоят выше спектрографических анализов. Скорее можно было бы сказать, что эти методы дают результаты, которые хорошо соответствуют значениям, приводимым наиболее опытными исследователями, применявшими спектрографические методы.

Таблица 1

КОЛИЧЕСТВО ОБРАЗЦОВ, АНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРИ НАСТОЯЩЕМ ИССЛЕДОВАНИИ, И КОЛИЧЕСТВО ПРОВЕДЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Район	Количество образцов	Количество определений								
		Mo	Be	Pb	Zn	Cd	Cu	Ni	Co	Всего
Мичиган	26	—	—	9	24	—	24	24	24	105
Миннесота . . .	22	13	3	22	22	7	22	16	15	120
Миссури	7	1	1	7	7	—	7	7	7	37
Техас	7	7	5	7	7	2	7	6	7	48
Калифорния . . .	10	—	—	10	10	—	10	—	—	30
Новая Англия . .	3	1	—	3	3	—	3	2	2	14
Всего . .	75	22	9	58	73	9	73	55	55	354

Особое значение настоящего исследования состоит в установлении возможных зависимостей, существующих между редкими металлами и главными химическими элементами, обычно определяемыми при анализах пород.

Необходимо отметить особую роль Гольдшмидта и его сотрудников, как пионеров подобных исследований, которым мы обязаны нашими знаниями в области основных законов, объясняющих ассоциации и закономерности распределения химических элементов в минералах и горных породах.

Полученные новые данные по содержанию редких металлов сопоставимы с аналогичными определениями европейских исследователей и более ранними определеннями Кларка, Вашингтона, Штейгера и других в США.

Авторы надеются, что полученные ими результаты могут иметь некоторое значение для решения основных проблем геологии и, в частности, помогут дальнейшему выяснению вопроса о происхождении изверженных пород и рудных месторождений.

Все исследование подразделено на три части. В первой части полученные данные сгруппированы по районам, причем для каждого из них указывается литература по общему геологическому строению. Во второй части данные представлены на ряде диаграмм. Каждый элемент разбирается с геохимической точки зрения. Наконец, в третьей части дается краткое рассмотрение некоторых проблем, интересных для петрографа и специалиста, изучающего месторождения полезных ископаемых.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Все методы, применявшиеся для определения редких металлов, по существу, были колориметрическими. Исключение составляет бериллий, определение которого производилось флуорометрическим методом. Ниже кратко описываются применявшиеся методы исследования.

Молибден (Санделл [1], стр. 339). Порошок породы сплавлялся с карбонатом натрия. Фильтрат, полученный от выщелачивания сплава в количестве, соответствующем 0,5 *г* образца, обрабатывался соляной кислотой, тиоцианатом калия и хлористым оловом, с получением интенсивно окрашенного тиоцианата молибдена (последний в состоянии низшей валентности), который затем экстрагировался эфиром.

Бериллий (Санделл [2], стр. 674). Образец (0,2 *г*) сплавлялся с едким натрием; сплав выщелачивался и фильтрат обрабатывался морином. Полученный флуоресцирующий раствор сравнивался со стандартными растворами в ультрафиолетовом свете. Остаток от первого сплавления вновь сплавлялся и обрабатывался для улавливания оставшегося бериллия.

Свинец, цинк и медь (Санделл [3], стр. 464—469). Образец (0,25 *г*) разлагался смесью плавиковой и хлорной кислот, после чего три металла экстрагировались из раствора лимоннокислого аммония дифенилтиокарбазоном (-дитизоном) в четыреххлористом углероде. Экстракт встряхивался с разбавленным (0,01 N) раствором соляной кислоты для перевода свинца и цинка в водный раствор с оставлением меди в четыреххлористом углероде. Последний выпаривался, остаток прокаливался, и получившаяся окись меди растворялась в соляной кислоте; после разбавления раствора, в нем колориметрически дитизоновым методом определялась медь.

Свинец и цинк определялись при соответствующем разбавлении водой с дитизоном в присутствии циана и тиосульфата, предотвращающих реакции других металлов.

Кадмий (Санделл [4] стр. 364). Для отделения и определения кадмия применялся дитизон. Специфика метода состояла в том, что реакция проводилась до конца в концентрированном растворе едкого натрия.

Никель и кобальт (Санделл и Перлич [5] стр. 309—311). Образец (навеска 0,25—0,5 *г*) разлагался плавиковой и хлорной кислотами. Никель экстрагировался хлороформом из раствора лимоннокислого аммония в виде соединения с диметилглиоксимом. Кобальт экстрагировался в виде дитизоната. После соответствующей обработки экстракта никель определялся как никелевый диметилглиоксим, а кобальт с тиоцианатом — в ацетоне или в амиловом спирте.

ДИАГРАММЫ

Большинство образцов, использованных в этом исследовании, предварительно было анализировано на главные элементы, что сделало возможным сравнение содержания главных и второстепенных элементов более точно, чем это делалось раньше.

Изменения в содержании тяжелых металлов в зависимости от содержания главных элементов показаны в ряде диаграмм. Следует отметить, что для выявления всех этих изменений на диаграммах приходится пропорционально преувеличивать данные и использовать различные масштабы.

Величина увеличения, естественно, будет влиять на наклон результирующих линий, и это нужно иметь в виду при сравнении кривых для различных элементов.

Для нанесения точек на фиг. 7 процентные содержания меди, свинца и цинка были пересчитаны на 100 и полученные значения были нанесены на тройную диаграмму. Вследствие того, что при этом используются малые количества, небольшие ошибки в определении фактического содержания дают значительные ошибки в пересчитанных процентах. Так, например, содержание свинца может быть вычислено в 10%, однако

вполне возможно, что оно составляет и 5 и 20% от общего количества трех металлов.

Хорошо известными вариационными диаграммами являются фиг. 11, 12 и 13. Изображенные кривые не всегда строго соответствуют данным. Необходимо подчеркнуть, что для оценки факторов, ведущих к рассеиванию точек, нужны дальнейшие исследования и добавочные данные.

Однако некоторые направления и тенденции несомненны, и они, как считают авторы, заслуживают графического изображения.

ИЗЛОЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

МИЧИГАН

Предварительные замечания

Авторами в основном были использованы типичные образцы из потоков Кирсардж и Гринстон, ранее изученные Бродериком [6] при исследовании кьюинаванских лав Мичигана. Кроме того, было взято 5 образцов, характеризующих район в целом. Образцы № 3156 и 3157 представляют собой, соответственно, фельзит с Бар-Хилла и фельзит с Маунт-Хотона. Габбро — габбро-аплит серии Маунт, Богемия, представлены 3 образцами: № 3161 — габбро-аплит, № 3163 — промежуточная порода и № 3166 — основная фаза.

Для ознакомления с деталями местонахождения и петрографической характеристики этих образцов читатель отсылается к работе Бродерика.

Обсуждение результатов

Медь, цинк, никель и кобальт были определены во всех образцах, а свинец — в семи. На свинец была проанализирована специально приготовленная смесь из образцов, представляющих потоки Кирсардж и Гринстон. Результаты этих анализов даются как средние взвешенные в табл. 2. В эту таблицу также включены определения меди, опубликованные Бродериком. При этих определениях медь извлекалась из навесок в 3—4 *кг* обработкой царской водкой.

В определениях Санделла полное разложение образцов обеспечивалось употреблением плавиковой кислоты, и полученные значения могут считаться в высокой степени точными. Результаты, полученные двумя методами, весьма сходны, достаточно подтверждая заключения Батлера и Бэрбенка [7, стр. 46], а также Бродерика и Хола [8, стр. 304], о том, что медь в вулканических породах мичиганского медного района находится главным образом в форме сульфидов.

Косвенные доказательства тесной ассоциации серы и меди дают образцы лав из потоков Кирсардж и Гринстон. На фиг. 1 соотношения между медью и серой нанесены в виде точек, причем оказалось, что большинство их располагается близко к прямой, показывающей отношение меди к сере в халькопирите. Поэтому можно предположить, что в большинстве образцов медь присутствует в виде халькопирита или, по крайней мере, в этом виде она находилась в них первоначально.

В образце № 3132, взятом выше потока Гринстон на 35 *м*, обнаружено ненормально высокое содержание серы (0,08%), и поэтому данные его анализа на диаграмме не показаны. Благодаря образцу № 3132 высокое значение показывает и среднее взвешенное содержание серы для потока Гринстон (0,023%), но если этот образец в расчет не принимать, то среднее уменьшится примерно наполовину.

Таблица 2

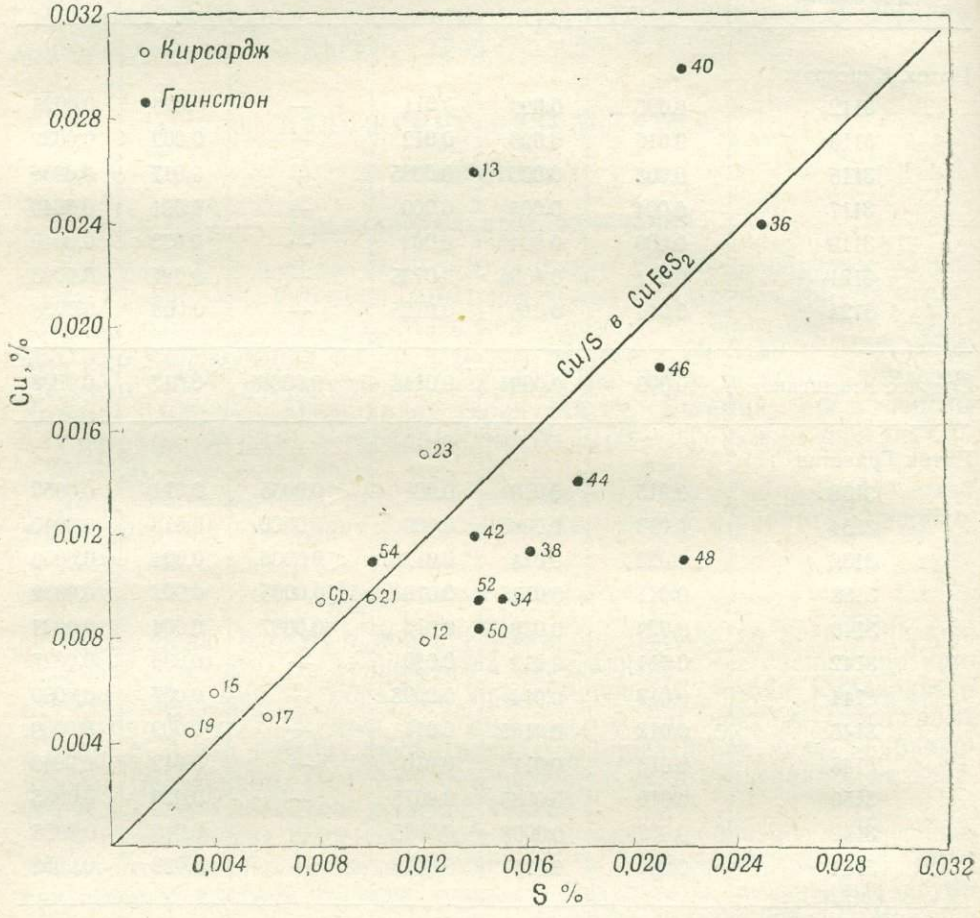
ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В КЬЮИНАВАНСКИХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ МИЧИГАНА

(в %)

Месторождение и № образца	Cu [1]	Cu [2]	Zn [2]	Pb [2]	Ni [3]	Co [3]
Поток Кирсардж						
3112	0,006	0,008	0,011	—	0,008	0,0025
3113	0,016	0,026	0,012	—	0,009	0,0032
3115	0,005	0,006	0,0085	—	0,017	0,0036
3117	0,004	0,005	0,009	—	0,021	0,0040
3119	0,006	0,0045	0,009	—	0,023	0,0040
3121	0,011	0,0095	0,0135	—	0,021	0,0043
3123	0,014	0,015	0,0125	—	0,009	0,0038
Среднее взвешенное	0,009	0,0094	0,0114	0,0008[4]	0,017	0,0038
Поток Гринстон						
3132	0,015	0,010	0,009	< 0,0055	0,021	0,0050
3134	0,007	0,0095	0,009	0,0006	0,018	0,0040
3136	0,023	0,024	0,0175	< 0,0005	0,004	0,0030
3138	0,011	0,0115	0,010	< 0,0005	0,007	0,0039
3140	0,029	0,030	0,013	0,0007	0,004	0,0033
3142	0,011	0,012	0,010	—	0,006	0,0027
3144	0,017	0,014	0,0095	—	0,007	0,0039
3146	0,012	0,0185	0,011	—	0,009	0,0039
3148	0,013	0,011	0,010	—	0,012	0,0048
3150	0,010	0,0085	0,0075	—	0,020	0,0055
3152	0,010	0,0095	0,0085	—	0,043	0,0055
3154	0,008	0,011	0,0085	—	0,029	0,0052
Среднее взвешенное	0,012	0,0121	0,0095	< 0,0005[4]	0,0179	0,0045
Разные образцы						
3156	0,003	0,003	0,003	< 0,0005	0,0006	0,0002
3157	0,003	0,0025	0,0015	< 0,0005	0,0003	0,0001
3161	0,013	0,013[5]	0,009	—	0,0008	0,0012
3163	0,010	0,0145	0,0014	—	0,0046	0,0048
3166	0,017[5]	0,032	0,029	—	0,0027	0,0040

[1] Аналитик Голдич.
[2] Аналитик Сандела.
[3] Аналитики Смит и Нордгрен.
[4] Определено в смешанном образце.
[5] По определению Бродерика равно 0,014.

Некоторые образцы имеют серы меньше, чем это требуется по отношению 2S/Cu. Особенно это характерно для образца № 3113 из потока Кирсардж и образца № 3140 из потока Гринстон. В этих образцах содержание меди максимально, и можно думать, что медь первоначально полностью насыщалась серой, а затем, вследствие недостатка серы



Фиг. 1. Колебания содержаний меди и серы в потоках Кирсардж и Гринстон. Числа у точек являются двумя последними цифрами из четырехзначных номеров образцов Бродерика.

в магматическом расплаве, выделялась в виде минералов, содержащих серы меньше или вовсе ее не содержащих (самородная медь или, возможно, силикат, в котором медь могла заместить двухвалентное железо).

Бродерик ввел тип «прямолинейной» диаграммы, в которой содержание каждого химического компонента в различных образцах сравнивается со средним взвешенным содержанием этого компонента для потока в целом.

Различия выражаются в процентах выше или ниже среднего взвешенного. Для тяжелых металлов сделаны необходимые вычисления. Колебания содержаний никеля, кобальта, цинка и меди с глубиной в потоках Кирсардж и Гринстон показаны на фиг. 2 и 3.

Вполне очевидно, что колебания никеля и кобальта в обоих потоках сходны, так же как и колебания в содержаниях цинка и меди. С другой

стороны, хорошо видно, что поведение никеля и кобальта диаметрально противоположно поведению цинка и меди.

На фиг. 4 и 5 показаны колебания с глубиной относительного процентного содержания металлов. В потоке Кирсардж содержание никеля и кобальта увеличивается с глубиной примерно до середины потока, а затем убывает; цинк и медь убывают с глубиной примерно до той же точки, а затем возрастают.

На фиг. 2 можно видеть, что образцы из средней части потока содержат никеля и кобальта больше, чем в среднем по всему потоку, а цинка и меди — меньше.

Это распределение, возможно, обязано относительно быстрому и приблизительно одинаковому остыванию потока с обеих сторон.

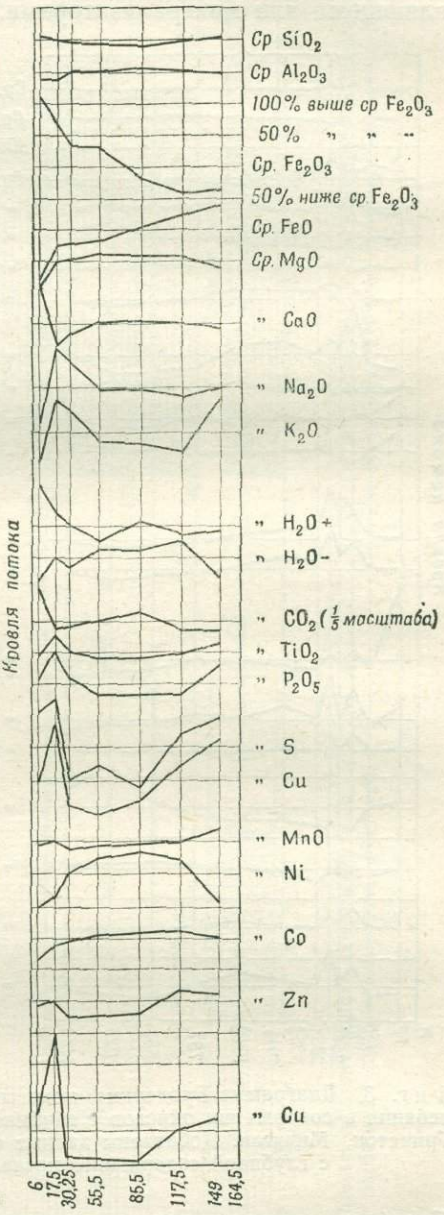
В потоке Гринстон, несмотря на то, что распределение металлов несколько беспорядочно, повышенная концентрация цинка и меди приурочена к средней и верхней частям потока, а никеля и кобальта — к нижней части.

Необходимо отметить сходство вариационных кривых для меди, построенных по данным как Голдича, так и Санделла. Особенно интересно то, что колебания в содержании тяжелых металлов следуют колебаниям в содержании важнейших составляющих.

Бродерик разделил химические составляющие на две большие группы, предположив более или менее общее поведение элементов в каждой группе.

Первая включает SiO_2, Fe_2O_3, FeO, Na_2O, K_2O, TiO_2, P_2O_5, S, Cu и MnO. К этой группе могут быть присоединены цинк и свинец, хотя для последнего данные не полны.

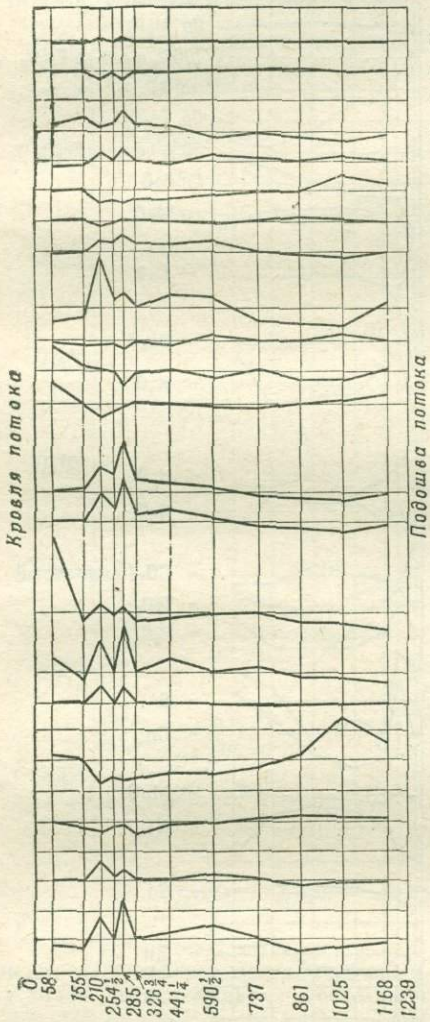
Вторая группа включает Al_2O_3, MgO и CaO. К этой группе могут быть присоединены никель и кобальт.



Фиг. 2. Диаграмма Бродерика, показывающая колебание содержания окислов с глубиной в потоке Кирсардж, Мичиган. Добавлены данные о колебании с глубиной содержания металлов.

Различие в химических составляющих видны также в нормативных минералах: оливине, гиперстене, диопсиде, анортите, альбите, ортоклазе, магнетите, ильмените и апатите. В целом распределение элементов в пределах потока может являться результатом частичной дифференциации, контролируемой фракционной кристаллизацией с опусканием

кристаллов. Ранняя кристаллизация минералов, богатых магнием, будет обусловливать концентрацию железа, щелочей, кремния, титана, серы, меди, цинка, свинца и марганца в жидкой фазе вместе с летучими составляющими или минерализаторами. Осаждение ранних кристаллов будет приводить к фракционированию магмы.



Фиг. 3. Диаграмма Бродерика, показывающая колебания в содержании окислов с глубиной в потоке Гринстон, Мичиган. Добавлены данные о колебании с глубиной содержания металлов.

Бродерик, однако, доказывает, что ряд особенностей распределения элементов внутри потока может быть удовлетворительно объяснен только газовым переносом.

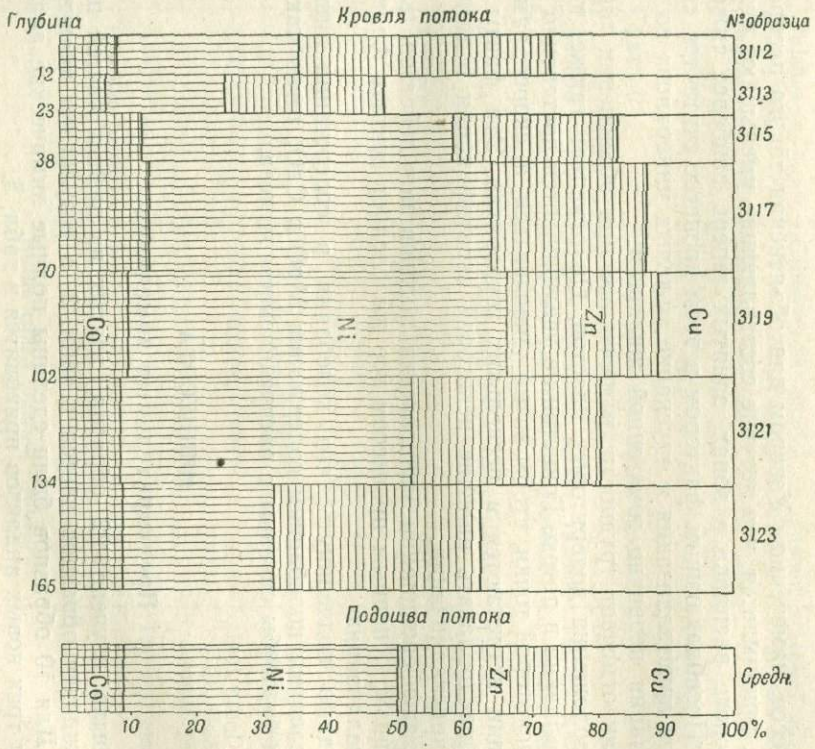
В некоторых горизонтах потока Гринстон встречаются прослои или прожилки долерита. Образцы № 3136 и 3140, повидимому, представляют эти горизонты. Слои долерита, в общем, горизонтальны и параллельны верхней и нижней поверхностям потока.

Грубая долеритовая текстура указывает на то, что в указанных горизонтах были сконцентрированы высокоплавкие составляющие и что они, вероятно, принимали участие в образовании таких долеритов.

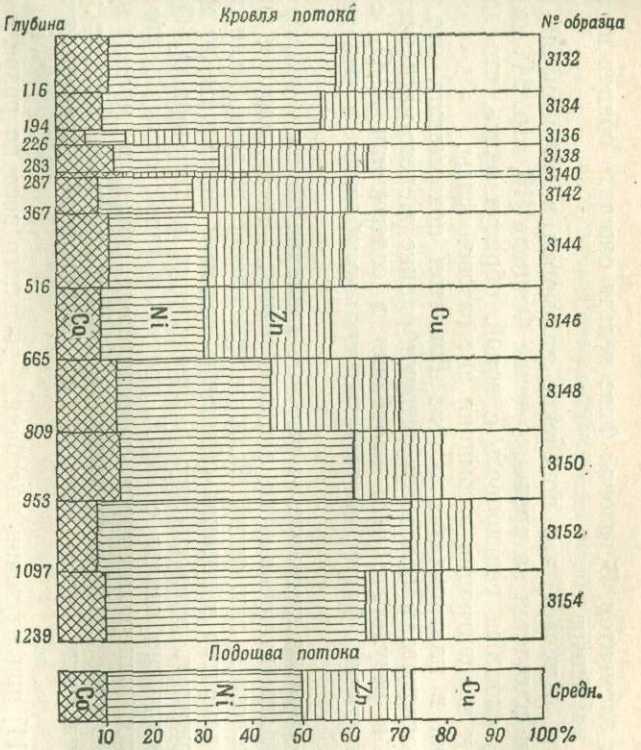
На фиг. 3 и 5 показано, что заметная концентрация составляющих, объединенных в первую группу Бродерика, находится в долеритовых слоях.

Удельный вес пород этих зон заметно выше удельного веса пород других зон данной серии, что отражает высокое содержание титаномолнетита. Бродерик считает, что их происхождение не может быть удовлетворительно объяснено на основе кристаллизационной дифференциации с опусканием кристаллов.

Бродерик также привлекает внимание к соответствию списка элементов, концентрирующихся в долеритовых прожилках и в верхних частях потоков, то есть тех элементов, которые, по Боуэну [9, стр. 120], могли бы выделиться в газовой фазе из кипящей пегматитовой жидкости. Список Боуэна включает водород, кислород, хлор, кремний, фтор, серу, бор, калий, натрий, железо, титан, алюминий, цинк, свинец, медь, серебро и



Фиг. 4. Колебания относительного содержания Cu, Zn, Ni и Co с глубиной в потоке Кирсардж, Мичиган.



Фиг. 5. Колебания относительного содержания Cu, Zn, Ni и Co с глубиной в потоке Гринстон, Мичиган.

ряд других элементов. В газовой фазе нельзя ожидать обилия щелочноземельных элементов.

Бродерик отмечает, что поведение алюминия в мичиганских лавах необычно, и ссылается на предположение Феннера [10, стр. 84], по которому $AlCl_3$ способен реагировать с водой, образуя окись, что должно приводить к концентрации алюминия вне газовой фазы.

Различия в плагиоклазах потока Гринстон показывают, что кальциевым плагиоклазам более сопутствуют ранние железо-магнезиальные минералы, в результате чего колебания в содержании Al_2O_3 с глубиной, возможно, будут соответствовать колебаниям в содержании MgO и CaO.

Феннер обратил внимание на высокое давление паров хлоридов некоторых металлов, включая цинк, кадмий, свинец, никель, олово и висмут, а также железо и алюминий. Если распределение железа, меди, цинка и других элементов в потоках объяснять газовым переносом, то можно было бы ожидать аналогичного распределения и для никеля. Однако этот элемент тесно связан с MgO, причем в такой степени, что хотя концентрация минерализаторов в некоторых зонах и может приводить к некоторой дифференциации Ni внутри потоков, тем не менее его распределение ясно связано с фракционной кристаллизацией магмы.

Уокер [11] при изучении колебаний удельного веса по разрезу через массив Содбери отметил, что наиболее тяжелые породы лежат в «верхней части норита и в нижней части перехода» к микропегматитовым породам.

В процессе, намеченном Уокером для объяснения такого распределения пород, принимается, что летучие составляющие уменьшают вязкость магматического расплава в зонах, занятых теперь наиболее тяжелыми породами. Преобладающим фактором в этом процессе считается «последовательная кристаллизация и опускание тяжелых минералов» во время кристаллизации первично гомогенной жидкости.

Бродерик отмечает трудности, встреченные при объяснении горизонтального положения долеритовых пластов. Он отмечает также, что содержание оливина в потоке Гринстон не увеличивается постепенно с глубиной до некоторой точки, чтобы затем уменьшаться, а, скорее, заметные концентрации встречаются в нескольких горизонтах. Эти факты дают основание предполагать наличие некоторой стратификации в жидкости в течение кристаллизации.

Хотя в дифференциации мичиганских потоков мог действовать и не один механизм, основным процессом все же следует считать фракционную кристаллизацию.

Необходимо подчеркнуть, что колебания в содержании никеля и кобальта следуют колебаниям содержания MgO и CaO, тогда как цинк и медь как будто бы связаны с распределением железа.

МИННЕСОТА

Предварительные замечания

Всего было изучено 22 образца, взятых из разных частей штата. Местонахождение образцов дается в табл. 3, а результаты анализов — в табл. 4. Для 10 образцов были сделаны полные химические анализы. Результаты трех новых анализов приводятся в табл. 5.

Кроме того, в табл. 3 помещены четыре химических анализа Ф. Гроута, взятые из литературы.

Таблица 3

МЕСТОПОЛОЖЕНИЕ ОБРАЗЦОВ ИЗ МИННЕСОТЫ

№ образца	Порода	Местонахождение	Литература
1	Риолит	Вдоль реки Девилс Трек, округ Кук	
2	Гранитогнейс	Гранитный карьер компании „Коулд Спринг", Мортон	„Journ. Geol." **XLVI** (1938), 22, анализ No 1
3	Гранит	Маленький карьер в 11 *км* восточнее Малмо (юг округа Айткин)	„Новый анализ", табл. 5, анализ № 3
4	Гранит	Северная часть округа Канобек	
5	Гранодиорит	Карьер в Уормэне, округ Канобек	„U. S. Geol. Surv. Bull." **663**, 141, (1918)
6	Гранит	Карьер южнее озера Фиш, округ Моррисон	Там же, 137
7	Гранодиорит	Гранит „Серый Сент-Клауд", Сент-Клауд	Там же, 52
8	Ортоклазовое габбро	Дулут	
9	Диабаз	Столбчатый диабаз в гавани Гренд Марс	„Новый анализ", табл. 5, анализ № 9
10	Диорит	Уинтон	
11	Диабаз	Тэйлорс-Фоллс	„Journ. Geol.", **XVIII**, 664 (1918), анализ № 2
12	Габбро	Вдоль бульвара выше цементного завода Дулут	
13	Габбро	Парк Фэрмонт, Дулут (ручей Кингстон около железной дороги)	Там же, **XXVI**, 46 (1918), анализ № 1
14	Диабаз	Диабазовый холм, округ Лейк	Там же, анализ № 11
15	Сиенит	Вдоль тропы Ганфлинт, округ Кук	„Minn. Geol. Surv. Bull." **20**, 89 (1925)
16	Диабаз	Берег Верхнего озера, 4 *км* восточнее Грэнд Марса	
17	Диорит	Карьер Вильямс, Литтл Фоллс, округ Моррисон	„Новый анализ", табл. 5 анализ № 17
18	Диабаз	Силл Эндион, Дулут	„Bull. Geol. Soc. Amer." **LI**, 1135—72 (1940) анализ № 1
19	Диабаз	„ „ „	Там же, анализ № 3
20	Красная порода	„ „ „	„ „ „ № 4
21	„ „	„ „ „	„ „ „ № 6
22	Риолит	Выше силла Эндион, Дулут	„ „ „ № 7

Таблица 4

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ МИННЕСОТЫ [1]

(в %)

№ образца	Mo	Pb	Zn	Cu	Ni	Co
1	0,0004	0,0012	0,006	0,006	0,0004	< 0,0001
2	< 0,0001	0,0022	0,005	0,002	0,0008	0,0004
3	0,0002	0,0016	0,005	0,0015	0,0011	0,0005
4	—	0,0024	0,009	0,0035	0,0011	0,0003
5	0,0002	0,0016	0,006	0,003	0,0010	0,00045
6	—	0,0027	0,007	0,014	0,0008	0,00045
7	0,0001	0,0022	0,006	0,004	0,0020	0,0007
8	—	0,0004	0,004	0,007	0,0050	0,0016
9	0,0002	0,0023	0,016	0,024	0,0040	0,0026
10	—	0,0002	0,014	0,007	0,0070	—
11	0,0001	0,0005	0,015	0,023	0,0160	0,0042
12	0,0001	0,0007	0,010	0,013	0,0240	0,0030
13	—	0,0008	0,010	0,018	—	—
14	—	0,0005	0,008	0,012	0,0160	0,0028
15	0,0005	0,0009	0,022	0,022	0,0006	0,0015
16	—	0,0015	0,012	0,028	0,0200	0,0045
17	< 0,00005	0,0008	0,010	0,013	0,0060	0,0021
18	0,00015	0,0002	0,014	0,021	—	—
19	—	0,0022	0,023	0,017	—	—
20	0,00036	0,0018	0,017	0,0065	—	—
21	—	0,0012	0,021	0,010	—	—
22	0,0003	0,0019	0,006	0,0005	—	—

[1] Аналитик Сандел.

Обсуждение результатов

Основные изверженные породы Мичигана и Миннесоты весьма сходны по содержанию в них металлов. Кислые изверженные породы сравнивать очень трудно в связи с недостаточностью данных для Мичигана. Имеется, вероятно, определенная связь между изверженными породами этих районов и медными месторождениями Верхнего озера.

Образцы № 17—22 представляют фации силла Эндион, который перекрывается риолитовым потоком (образец № 22). Эти образцы недавно были описаны Швартцем и Зандбергом [12], которые изучали химические и минералогические изменения с глубиной в ряде силлов.

Считается, что силл Эндион состоит из двух различных типов пород: диабаза и красной породы [1].

От основания к кровле силла Эндион наблюдается постепенное изменение химического состава от диабаза до гранита, причем на диаграммах и вариационных кривых средние линии точек, относящихся к силлу, доходят до точек, представляющих риолиты, в которые силл предположительно интрудировал.

[1] Red rock — микропегматито-гранофировая порода, по составу близкая к гранитам и кварцевым сиенитам. — *Прим. ред.*

Таблица 5

НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД МИННЕСОТЫ

Окислы и элементы	№ анализа		
	3	9	17
SiO_2	71,19	52,70	48,14
Al_2O_3	15,00	14,47	17,45
Fe_2O_3	0,67	7,44	3,73
FeO	1,49	5,55	6,72
MgO	0,81	3,70	6,28
CaO	1,83	8,01	9,92
Na_2O	3,64	3,19	2,39
K_2O	4,57	1,14	1,95
H_2O^+	0,68	0,68	1,44
H_2O^-	0,03	0,48	0,12
TiO_2	0,30	1,76	0,57
P_2O_5	0,07	0,25	0,22
MnO	0,01	0,24	0,17
BaO	не опр.	0,05	0,10
S	0,02	0,02	0,04
Сумма . . .	100,31	99,68	99,24

3 — гранит; аналитик Санделл.
9 — диабаз; гавань Гранд Маранс; аналитик Бурр.
17 — диорит; карьер Вильямс; аналитик Смит.

Швартц и Зандберг рассмотрели ряд гипотез, объясняющих дифференциацию в силлах. Они считают наиболее вероятным, что дифференциация началась после внедрения магмы, вероятно, того же состава, что и в дулусском лополите. Возможный механизм дифференциации детально ими не рассматривался, хотя они и предполагали наличие процесса оседания кристаллов, образования несмешивающихся жидкостей и концентрацию минерализаторов в верхних частях силла.

Авторы считают, что имеется некоторое сходство между общим направлением дифференциации в силлах Миннесоты и в лавах, описанных Бродериком.

В обоих случаях дифференциация проходила в направлении образования кремнеземистых, сильно железистых, щелочных пород.

Бродерик предполагает, что дифференциация обусловлена газовым переносом.

Хотя Швартц и Зандберг специально и не указывают на газовый перенос как на фактор дифференциации, тем не менее подчеркивают, что при дифференциации минерализаторы, возможно, играли значительную роль.

Дифференциация силла на диабазовую и гранитную фацию, вероятно, тесно связана с концентрацией минерализаторов в верхней части силла. Минерализаторы играли особенно значительную роль в образовании красной породы с микропегматитом, как важной составной частью, и может быть, также в кристаллизации значительных количеств магнетит-ильменита в кислых фациях.

МИССУРИ

Предварительные замечания

Ранние теории, развивавшиеся для объяснения происхождения свинцовых и цинковых месторождений Миссури, сосредоточивали основное внимание на содержании этих металлов в изверженных породах гор Сан-Франсуа.

В 1894 году Уинслоу [13] опубликовал анализы Робертсона, на которые с тех пор ссылался ряд авторов. Два образца, из числа анализированных Робертсоном, были изучены вновь: гранит из Гранитвилла и диабаз из Скраинки. Первый из них был детально описан Толмэном и Голдичем [14]. Остальные 6 образцов вместе с неопубликованными химическими анализами были предоставлены нам Толмэном из Вашингтонского университета в Сан-Луи.

Обсуждение результатов

Местоположение образцов и полученные результаты даются в табл. 6.

Таблица 6

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ МИССУРИ [1]

(в %)

Порода и местонахождение	Mo	Pb	Zn	Cu	Ni	Co
Гранит; около рудника Ламотт	0,0002	0,0027	0,0085	0,0008	0,0003	< 0,0001
Гранит; горы Холидей . .	—	0,0009	0,0025	0,000	0,0002	0,0004
Гранит; Гранитвилл	—	0,0045	0,0015	0,0025	0,0003	< 0,0001
Риолит; Железные горы . .	—	0,0020	0,021	0,001	0,0009	0,0008
Риолит; Скраинка	—	0,0013	0,009	0,000	< 0,0001	0,00005
Оливиновый диабаз; Скраинка	—	0,0005	0,013	0,0065	0,020	< 0,0055
Натриево-гранитная дайка, прорезывающая диабаз; Скраинка	—	< 0,0005	0,0015	< 0,0005	0,0030	0,0006

[1] Аналитик Санделл.

Содержание меди в граните Гранитвилла, данное Робертсоном (0,010%), в 4 раза выше, чем определенное Санделлом. Это значение, так же как и данные Робертсона для свинца (0,0065%) в диабазе из Скраинки, нужно считать слишком высоким, хотя в остальных определениях данные Робертсона находятся в удовлетворительном соответствии с новыми данными, а для цинка и меди в диабазе соответствие очень хорошее.

Отметим значительные колебания в содержании металлов в гранитах: содержание свинца колеблется от 0,0009 до 0,0045%, а цинка — от 0,0015 до 0,0085%. Эти колебания частично отражают такие же колебания для главных химических составляющих.

Содержание тяжелых металлов в богатой натрием гранитной дайке, секущей диабаз Скраинки, составляет приблизительно 1/10 содержания, найденного в диабазе, но высокие содержания никеля и кобальта в дайке

дают основание предполагать тесную генетическую связь этой последней с диабазом. Если это так, то магматические фации этих пород, вероятно, не сравнимы с фациями гранита.

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ТЕХАС

Предварительные замечания

Район Льяно (или возвышенность Льяно в центральном Техасе) включает весь округ Льяно и часть округов Барнет, Бланко, Гиллиефи, Масон, Мак-Кулач, Сан-Сиба и Лампаса.

В районе широко распространены изверженные породы, преимущественно граниты, которые внедряются в дислоцированные метаморфические серии гнейсов, сланцев, мраморов, кварцитов и др. Осадочные породы в основном раннепалеозойского и нижнемелового (команчского) возраста. Эти породы окаймляют и прикрывают докембрийские метаморфические и изверженные породы.

Область обычно называется «центральным рудным» районом, так как многочисленные исследования вскрыли здесь ряд рудных месторождений.

С изверженными породами генетически связано олово, молибден, висмут и редкоземельные минералы. С интрузиями могут быть связаны и некоторые железные, медные и другие месторождения. Свинцовая и цинковая минерализация в нижнепалеозойских осадках явно более молодая; связь ее с магматической деятельностью не ясна.

Основные черты геологии и месторождений «центрального рудного» района описаны Пейджем [15], Селлардсом и Бакером [16].

Недавно Штенцель и Барнес [17] описали висмуто-молибденовое месторождение в юго-восточной части округа Льяно. Были также опубликованы химические анализы и петрографические описания образцов (Голдич [18]).

Обсуждение результатов

Результаты определений тяжелых металлов в гранитах центрального Техаса даются в табл. 7.

Таблица 7

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ГРАНИТАХ ЦЕНТРАЛЬНОГО ТЕХАСА [1]
(в %)

№ образца	Порода и местонахождение	Mo	Pb	Zn	Cu	Ni	Co
1	Гранит; горы Таун . .	0,0001	0,0013	0,007	0,0015	0,00030	0,00055
2	Гранит; карьер Патрик, горы Таун	0,0002	0,0022	0,012	0,0015	0,00019	0,0003
3	Гранит; Гранитная гора, горы Таун	0,0003	0,0030	0,009	0,0010	0,00009	0,00015
4	Гранит; Кассадей-Сикс-майл	0,0002	0,0013	0,005	0,0005	0,00017	0,0003
5	Гранит-порфир; Бебихэд	0,0007	0,0020	0,011	0,0007	0,00026	0,0001
6	Гранит; Медвежьи горы	0,0004	0,005	0,004	0,0005	0,00011	0,00005
7	Аплит; карьер Патрик	0,0004	0,0017	0,0015	0,0003	Не определен	0,00005

[1] Аналитик Сандел.

Биотит, выделенный из гранита гор Таун, содержал цинка 0,037% и меди 0,006%. Тяжелые минералы, выделенные из жильных пород (льянит), содержали 0,11% цинка. Эта фракция состояла в основном из магнетита и биотита. Данные показывают тесную связь между подчиненными и главными составляющими. Содержание цинка и меди, видимо, связано с содержанием железа, а содержание никеля и кобальта — с содержанием магния. Стремление молибдена и свинца концентрироваться в дифференциатах с высоким содержанием кремния и щелочей видно во всей техасской группе пород и особенно отчетливо проявляется в граните карьера Патрик и в аплитовых дайках, которые представляют поздние продукты дифференциации гранитной магмы.

КАЛИФОРНИЯ

Предварительные замечания

Авторы изучали серию вулканических пород из области Чистого озера (Калифорния), которые были подробно описаны в статье Андерсона [19].

Обсуждение результатов

Для указанных выше пород были определены только медь, свинец и цинк (табл. 8).

Серия вулканических пород района, в которых содержание кремнезема лежит в пределах 56—76%, особенно интересна тем, что представляет собой из числа исследованных наиболее полную вулканическую серию.

В целом фигуративные точки пород серии на различных применяемых нами диаграммах (см. ниже) сильно разбросаны, и поэтому проведенные по ним кривые позволяют сделать лишь весьма приблизительные заключения. Однако полученные точки полезны для сравнительной оценки направленности изменений содержания соответствующих составляющих в других группах пород.

Таблица 8

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ ИЗ РАЙОНА ЧИСТОГО ОЗЕРА, КАЛИФОРНИЯ [1]
(в %)

№ образца[2]	Порода	Pb	Zn	Cu
1	Оливиновый базальт	0,0008	0,0075	0,0035
2	Авгитовый андезит	0,0010	0,0055	0,0015
3	Оливиновый андезит	0,0007	0,007	0,001
6	Пироксеновый риодацит	0,0011	0,0045	0,001
7	Оливиновый дацит	0,0012	0,006	0,002
8	Гиперстеновый дацит	0,0016	0,0045	0,001
9	Биотитово-роговообманковый риодацит	0,0016	0,004	0,0015
10	Кремнеземистый пироксеновый дацит .	0,0014	0,004	0,0015
11	Биотитово-риолитовая пемза	0,0020	0,003	0,001
13	Риолитовый обсидиан	0,0020	0,0035	0,001

[1] Анализы Санделла.

[2] Номера образцов по „Bull. Geol. Soc. Amer.", 47, 640, табл. 1 (1936).

В ряде химических анализов, опубликованных Андерсоном, три старых анализа были взяты из работы Бекера [20]. Два из них показали содержание никеля в 0,32 и 0,16%. Эти результаты противоречат закономерности, установленной в настоящем исследовании, и, несомненно, ошибочны. Приближенные определения, сделанные Гуллингсом для образцов N 1 и 7, дали соответственно 0,03 и 0,0024% никеля. Эти значения находятся в соответствии с кривой, показывающей изменение содержания никеля в зависимости от содержания MgO (фиг. 9). Значения MgO для этих образцов соответственно были: 8,88 и 3,13%.

Анализы гранитов Миссури (Кларк [21], стр. 40) также дают содержание никеля в 0,11 и 0,16%. Эти определения не были повторены в аналитической работе, проведенной в Вашингтонском университете в Сан-Луи в 1933 г., а настоящая работа полностью подтверждает указанные данные.

НОВАЯ АНГЛИЯ

Предварительные замечания

Из пород восточных штатов США были изучены только две, анализы которых включены в настоящую работу потому, что обнаружили ряд интересных фактов в распределении тяжелых металлов.

Эти породы являются хорошо известным диабазом Медфорда из Массачусетса и гранитом района Белых гор (Нью-Гемпшир).

Описание диабаза Медфорда показывает, что здесь имела место некоторая дифференциация. Поэтому были взяты две его фации (анализы № 1 и 2), причем фация, представленная анализом № 2 является более кислой и содержит ряд микропегматитовых интерстиций и замещений плагиоклаза.

Обсуждение результатов

Хотя содержание серы в двух образцах диабаза из Медфорда примерно одинаково, тем не менее имеются заметные различия в содержании тяжелых металлов.

Гранофировая фаза содержит больше свинца и цинка, чем нормальный диабаз, но меньше меди, кобальта и никеля. Относительно низкое содержание меди того же порядка, что и в диабазе Скраинка, Миссури. Среднее из двух образцов (0,0045%) много ниже среднего содержания меди для основных пород рудного района Мичиган (0,016%) и для основных пород Миннесоты (0,015%).

Наиболее поразительна явная недостаточность никеля при сравнении с изверженными породами той же кислотности из центральной части Соединенных Штатов.

Отношение никеля к кобальту в основных породах приблизительно составляет 3 : 1. В медфордском диабазе наблюдается обратное отношение, и содержание кобальта превосходит содержание никеля.

Вариационные диаграммы кобальта и никеля дают некоторое объяснение такого распределения. Расположение точек содержания этих элементов в зависимости от содержания кремния показывает, что при увеличении содержания кремния содержание никеля, повидимому, падает значительно быстрее, чем содержание кобальта. Зависимость содержания этих элементов от содержания MgO, показанная на диаграмме, свидетельствует о том, что с увеличением последнего постепенно увеличивается и содержание никеля (до 4% MgO). При содержании MgO более

Таблица 9

ХИМИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ ИЗ НОВОЙ АНГЛИИ

Окислы и элементы	№ анализа				
	1	2	3	4	5
SiO_2	47,59	51,44	74,36	45,63	46,56
Al_2O_3	14,78	15,67	12,99	2,52	2,48
Fe_2O_3	4,39	2,25	0,70	7,47	6,24
FeO	9,11	8,37	1,47	27,17	27,27
MgO	4,28	2,09	0,10	0,76	1,35
CaO	9,06	6,31	0,35	5,56	6,15
Na_2O	3,36	4,42	4,60	4,19	4,17
K_2O	1,18	1,91	5,03	1,09	1,37
H_2O^+	1,35	1,67	0,14	1,24	1,27
H_2O^-	0,24	0,41	0,02	0,00	Не определен
TiO_2	3,55	1,95	0,19	2,88	1,83
P_2O_5	0,42	0,97	0,02	—	—
MnO	0,17	0,18	0,05	1,02	1,08
CO_2	0,65	2,14	—	—	—
S	0,13	0,12	—	—	—
F	—	—	Не определен	0,73	Не определен
Сумма	100,26	99,90	100,02	100,26	99,77
O = S, F	0,05	0,05	—	0,31	—
	100,21	99,85	100,02	99,95	99,77
Cu	0,0055	0,0035	0,001	0,002	—
Pb	<0,0005	0,0005	0,0007	0,0010	—
Zn	0,010	0,012	0,008	0,16	—
Co	0,0036	0,0020	—	—	—
Ni	0,0020	0,0005	—	—	—
Mo	0,00015	—	—	—	—

1—диабаз Медфорда из заброшенного карьера. Уд. вес 2,945, существенно нормальный диабаз. Состав лабрадорит (An_{68}) авгит, биотит, магнетит, апатит являются первичными минералами; уралит, хлорит немного карбонатов и пирита являются продуктами изменения. С карбонатами связано немного кварца, возможно, привнесенного. Аналитик Голдич [„Journ. Geol.“, 66, 40 (1938)].

2—относительно свежий диабаз, выходящий на улице Говернерс, Медфорд, Массачусетс. Уд. в. 2,80. Гранофировый диабаз, содержащий лабрадор (An_{54}) авгит, биотит, кварц и ортоклаз в виде микропегматита. Вторичные продукты состоят из обильного уралита, серицита, хлорита, эпидота, карбонатов и небольшого количества пирита. Аналитик Голдич [„Journ. Geol.“, 66, 40 (1938)].

3—среднезернистый светлосерый гранит из Девилс-Слайда, округ Перси, Нью-Гемпшир. Микроскопическая структура явно пористая. Крупные кристаллы пертита и щелочного амфибола с небольшим количеством ангедрального кварца и кислого плагиоклаза. Приблизительный состав: полевые шпаты (в основном пертиты) 70%; кварц 24%; роговая обманка 5%; акцессории—апатит, флюорит, циркон, магнетит—1%. Аналитик Голдич.

4—амфибол, выделенный Диккеем из гранита Девилс-Слайда. Уд. в. 3,45. Оптические данные по Диккею: $\alpha = 1{,}692$, $\beta = 1{,}698$ и $\gamma = 1{,}710$. Аналитик Голдич. Определение фтора Эллстеда.

5—роговая обманка из сиенита Мур Брук с высоты 600 *м*, округ Перси, примерно в 5,5 *км* к юго-востоку от Девилс-Слайда. Аналитик Гонайер. Показатели преломления: $\alpha = 1{,}688$, $\beta = 1{,}699$, $\gamma = 1{,}704$ („Amer. Min.“, 90, 512—513 (1935)]. Определения тяжелых металлов во всех образцах сделаны Санделлом.

чем 4%, содержание никеля возрастает очень быстро. Связь же кобальт-магний более постоянна и выражается почти прямой линией.

Учитывая соответствие между содержанием MgO, CoO и NiO, образцы медфордского диабаза, повидимому, содержат небольшой излишек кобальта и имеют незначительный дефицит никеля.

Однако отклонения в содержаниях обоих элементов, возможно, не выходят за пределы точности определений.

Биллингс [22] для группы пород района Уайт Маунтин, Нью-Гемпшир, дал название «магматическая серия Уайт Маунтин». Породы эти прежде всего характерны своей щелочностью. К ним принадлежит гранит, представленный в анализе № 3 (см. табл. 9). Образец был отобран Диккеем [23], который описал небольшое обнажение гранита на юго-восточной стороне Девилс-Слайда, около 1 *км* северо-восточнее деревни Штарк, Нью-Гемпшир. Содержания меди и цинка в этом граните сходны с содержанием меди и цинка для кислых пород центрального Техаса и Миннесоты, свинца же содержится значительно меньше.

Интересно распределение тяжелых металлов в минералах гранита. Медь, свинец и цинк были определены при анализе роговой обманки, выделенной Диккеем из гранита. Этот амфибол близок по составу к натриевой роговой обманке из сиенита, обнажающегося в Мур Бруке, юго-западнее Девилс-Слайда меньше чем в 6,5 *км* (данные Чепмэна и Вильямса [24]).

Роговая обманка является промежуточной по составу между геденбергитом из сиенита и рибекитом из гранита, как это следует из анализа данного минерала, приводимого Чепмэном и Вильямсом. Натриевая роговая обманка может представлять реакционный продукт в серии рибекит — геденбергит.

Химические и минералогические данные показывают, что содержание амфибола в граните Девилс-Слайда достигает 5%. Если это так, то за счет амфибола может быть отнесен весь цинк и только 7% свинца и 10% меди. Эти последние могут находиться либо в других силикатах (полевых шпатах), либо в виде сульфидов. Несомненно тяготение цинка к двухвалентному железу.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ С ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Классические геохимические исследования Гольдшмидта [25] в значительной степени осветили вопрос о распределении и распространенности химических элементов. Гольдшмидт установил, что распределение многих редких элементов в изверженных породах связано с распределением основных элементов, являясь следствием изоморфного замещения последних в кристаллических решетках минералов в тех случаях, когда размеры ионных радиусов этих элементов достаточно близки.

Так, например, никель с ионным радиусом 0,78 Å в силикатах легко замещает магний, который имеет такой же радиус. Чтобы определить, войдут ли редкие элементы в решетку минерала, важно учитывать не только размеры ионных радиусов, но и валентности данных элементов. Так, несмотря на то, что литий обладает таким же ионным радиусом (0,78 Å), как и магний, он лишь в очень малой степени входит в магниевые минералы первых этапов кристаллизации, ибо сила, обусловливающая

вхождение в решетку одновалентного иона лития, меньше, чем аналогичная сила двухвалентного иона магния. С другой стороны, скандий с ионным радиусом 0,83 Å стремится входить в железо-магниевые минералы, ибо, будучи трехвалентным, он обладает большей силой, чем магний или двухвалентное железо (ионный радиус двухвалентного железа 0,83 Å). Если ионные радиусы двух элементов значительно разнятся, то они не могут замещать друг друга. Например, барий (1,43 Å) будет замещать калий (1,33 Å), но натрий (0,98 Å) в сколько-нибудь заметных количествах он замещать не может.

Ниже рассматриваются возможные связи между тяжелыми металлами и главными химическими элементами горных пород. Приведенные ионные радиусы определены экспериментально Гольдшмидтом.

Корреляция, существующая между редкими и главными элементами в горных породах, в общем подтверждает взгляды Гольдшмидта, хотя и возникает ряд вопросов, на которые нельзя дать достаточно полного ответа. Возможно, что некоторые элементы, особенно металлы, находятся в породах и в иных формах, чем изоморфная примесь в решетках породообразующих минералов, например в форме сульфидов. Если редкие элементы, такие, как тяжелые металлы, и входят в кристаллическую решетку минералов главных элементов, то это не обязательно означает, что эти элементы закреплены и находятся целиком вне влияния более поздних процессов.

Боуэн выдвинул интересное положение относительно многочисленных возможностей магматической дифференциации посредством фракционной кристаллизации. Реакции между ранними минералами и поздними жидкостями могут изменить состав не только твердой фазы, но также и жидкой, путем перевода в раствор неустойчивых элементов в твердой фазе. Они могут быть удалены или выделены в новой и совершенно отличной форме. Так, если даже металлы замещают другие элементы, они могут покинуть магму, например с рудообразующими эманациями. Эти эманации как продукты магмы будут достаточно полно характеризовать ее состав на той или иной стадии дифференциации.

ОБЗОР ЭЛЕМЕНТОВ

Молибден

Молибден редко определяется в изверженных породах. Гиллебрандт [26] сумел показать наличие этого металла в нескольких силикатных породах, но не определил его количества. Фергусон [27, стр. 399], определил 0,01% MoO_3 в гавайском базальте. Хевеши и Хобби [28, стр. 134] сообщили данные о содержании молибдена: в смеси из 282 эруптивных пород Центральной Европы было определено 0,0015%, а в смеси из 67 образцов габбро и норитов — 0,0003%. В настоящей работе было сделано 22 определения, причем среднее содержание составило 0,00024% молибдена. Наиболее высокое содержание в 0,0007% было получено для гранитпорфировой дайки из округа Льяно, Техас. Среднее значение для образцов из 7 гранитных пород центрального Техаса равно 0,0003%. Гранит из района рудника Ламот, Миссури, содержит 0,0002% молибдена, а 6 гранитов из Миннесоты содержат в среднем 0,00019% молибдена. Среднее содержание в 13 образцах кислых пород равно 0,00025%, а в 7 основных породах из Миннесоты молибдена оказалось 0,00021%. Анализ магнетит-ильменитового песка из основных пород Миннесоты дал

0,0013% молибдена. Несмотря на то, что среднее содержание этого металла в основных породах лишь немногим меньше, чем в кислых, химическое сродство молибдена к кислым гранитным породам все же подтверждается зависимостью его содержания в породах от содержания кремния (см. фиг. 11).

Бериллий

Бериллий редко определялся в изверженных породах. Почти все наши знания о распределении этого элемента основаны на исследованиях Гольдшмидта и его сотрудников (Гольдшмидт и Петерс [29], стр. 360; Гольдшмидт, Гауптманн и Петерс [30] стр. 363). Их работы показывают, что бериллий концентрируется в гранитах и особенно в нефелиновых сиенитах. В 14 гранитах было в среднем определено 0,0007% бериллия (0,002% BeO), а в 22 лейкократовых нефелиновых сиенитах — 0,00011%. В нефелине процент бериллия колеблется от 0,004 до 0,04 (0,01—0,1% BeO). Такие же количества найдены в мусковите, альбите и турмалине из гранитных пегматитов. Гольдшмидт, Гауптманн и Петерс [30] на основании спектральных определений бериллия в осадочных породах установили количество его в земной коре в 0,0006%.

Настоящее исследование ограничивалось очень немногими кислыми горными породами, причем примененный метод анализа не позволил произвести точные определения очень малых количеств бериллия, присутствующих в основных породах. Результаты анализов приведены в табл. 10.

Таблица 10

СОДЕРЖАНИЕ БЕРИЛЛИЯ В КИСЛЫХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ [1]
(в %)

№ образца	Порода и местонахождение	Be	SiO_2
5	Гранит-порфир (*льянит*); Техас	0,0014	75,20
6	Гранит; Медвежьи горы, Техас	0,001	76,77
3	Гранит; Гранитные горы, Техас	0,0008	73,02
4	Гранит; Кэссэдей, Техас	0,0005	72,15
1	Гранит (кварцевый монцонит); горы Таун, Техас	0,0003	68,15
2	Гранит; Гранитвилл, Миссури	0,001	76,81
1	Риолит; округ Кук, Миннесота	0,0008	73,60
3	Гранит; округ Южный Эйткин, Миннесота	0,0002	71,19
	Смесь гранитных пород из образцов № 2, 3, 4, 5, 2; Миннесота	0,0003	—
	Среднее . . .	0,0077	—

[1] Аналитик Сандел.

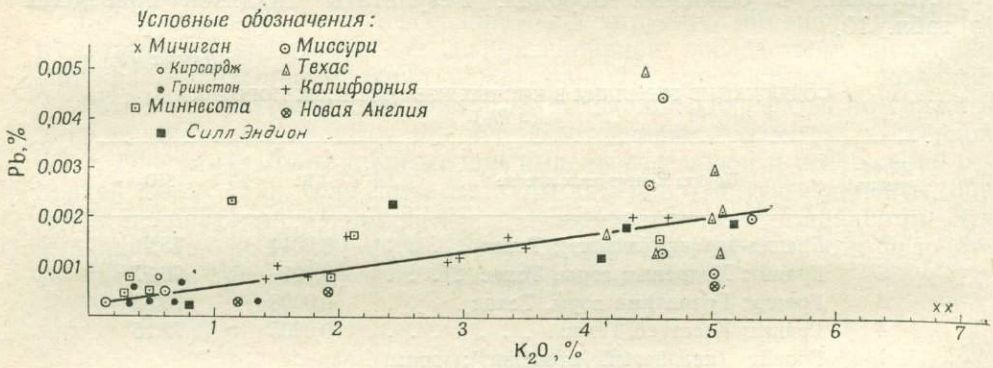
Среднее из 9 определений равно 0,0007%. Как и молибден, бериллий концентрируется в богатых кремнием и щелочами дифференциатах магмы, а кривые, показывающие изменение в содержании бериллия в зависимости от содержания кремния, показывают резкий рост количества бериллия при содержании SiO_2 около 70%. В гранитах центрального Техаса наблюдается тенденция к образованию постоянного отношения этих двух металлов Be/Mo, которое равно примерно 2,5. Среднее содержание бериллия в этих породах равно 0,0008%, молибдена

0,00034%. Хотя данных о содержании бериллия в основных изверженных породах в нашем распоряжении нет, кажется вероятным, что его количество в породах этого типа превышает количество молибдена.

Свинец

Определение содержания свинца в изверженных породах производилось Гиллебрандом [31, стр. 591], Робертсоном [32, стр. 480], Гаррисоном [33], Финлейсоном [34, стр. 299], Кларком и Штейгером [35, стр. 58], Смитом [36], Хевеши и Хобби [37]. Из них наиболее точной и обобщающей является работа Хевеши и Хобби. Гольдшмидт [38, стр. 93], утверждал, что калиевые минералы, включая полевые шпаты, содержат от 0,0005 до 0,01% свинца. Он показал также, что свинец не ограничивается только калиевыми минералами, но встречается также и в кальциевых минералах, таких, как апатит, где его содержание достигает 0,005%, и моноклинные пироксены, в которых содержание свинца колеблется от 0,0003 до 0,001%. Гольдшмидт высказывал предположение, что свинец в изверженных горных породах присутствует главным образом в виде галенита.

Вследствие близости ионных радиусов свинца (1,32 Å) и калия (1,33 Å) можно ожидать существования связи между этими элементами, что подтверждается данными, приведенными на фиг. 6.



Фиг. 6. Изменение содержания свинца в зависимости от содержания K_2O.

Предпочтение, которое оказывает свинец кислым породам, может быть в общем объяснено обогащением этих пород калием, осуществляющимся в ходе дифференциации. Так, в богатых кремнием породах дайки, секущей диабаз Скраинки (образцы № 6 и 7, Миссури), низкое содержание свинца (0,0005%) связано с низким содержанием K_2O. Аномальное поведение фельзитов из Бэйр Хилла и горы Хафтон в Мичигане, возможно, объясняется магматической историей этих массивов. Но это объяснение не помогает пониманию особенностей химического состава.

Диабаз из Медфорда и гранит из Нью-Гэмпшира хотя и следуют той же закономерности, какая указывается большинством данных, но в них наблюдается некоторый недостаток свинца по сравнению как с K_2O, так и с SiO_2. В настоящее время мы не можем объяснить такое поведение этих пород, так же как и необычное обогащение свинцом гранитов из Медвежьих гор в Техасе и из Гранитвилла в Миссури. Однако необходимо отметить их замечательное сходство по химическому составу.

Данные Хевеши и Хобби и наших исследований хорошо согласуются не только в отношении содержаний, но и в отношении распределения свинца. Первые два исследователя определили 0,0005% свинца в смеси из 67 образцов габбро и связанных с ним типов пород и в среднем 0,001% свинца в смеси из 40 образцов эссекситов и связанных с ними пород. Смесь из 26 образцов натровых гранитов и натровых сиенитов дала 0,0011% свинца, а смесь 24 образцов калиевых гранитов и калиевых сиенитов в среднем дала 0,0014%. Смесь из 58 образцов гранитных пород содержала 0,003% свинца; амфиболитовые включения в кимберлите Южной Африки содержали 0,0015% свинца; кимберлит из Южной Африки — 0,0016%; ихерцолит из Мэриленда — 0,0019%; дунит из Северной Каролины — 0,0042%. Высокое содержание свинца в этих ультраосновных породах резко противоположно низкому содержанию в них калия и кремния, а характер распределения в них свинца нуждается в дальнейшем изучении.

По Хевеши и Хобби, среднее содержание свинца в 220 изверженных породах равно 0,0016%. В настоящем исследовании среднее содержание в 52 породах равно 0,0014%. 29 кислых пород ($SiO_2 > 63\%$) содержали в среднем 0,0019%, а 22 основные породы — 0,0009% ($SiO_2 < 63\%$). Две породы из даек не были включены в вышеприведенные расчеты. В пяти грубозернистых гранитах из центрального Техаса среднее содержание свинца 0,0026%, а в пяти кислых породах из Миссури — 0,0023%.

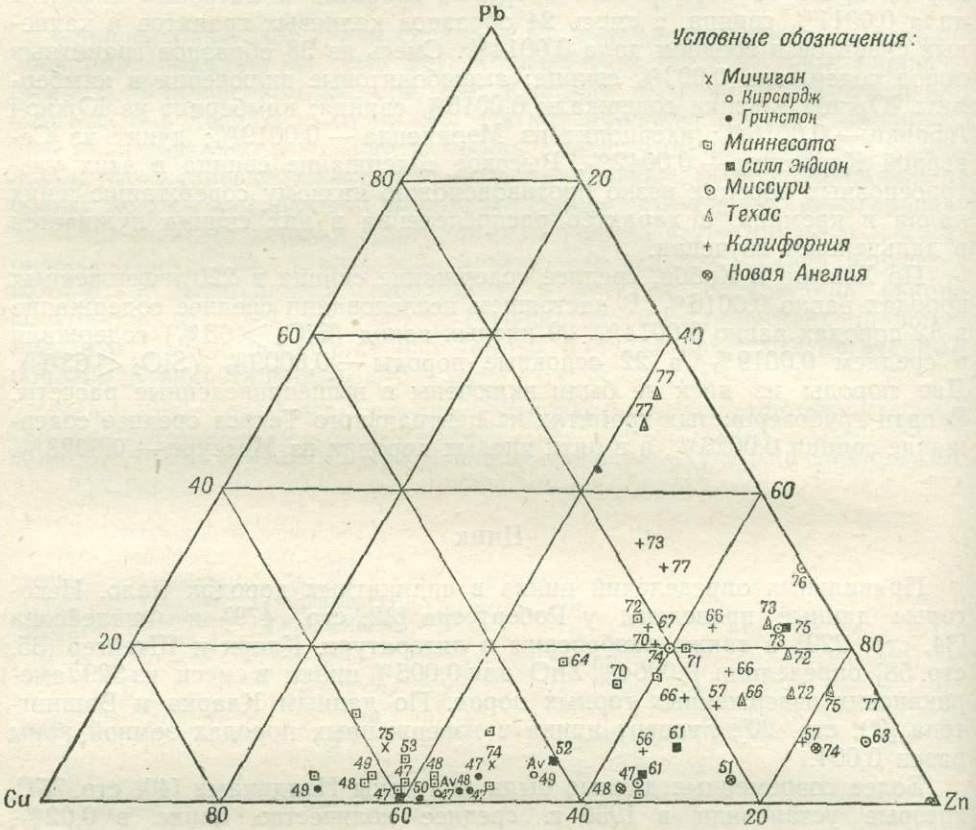
Цинк

Правильных определений цинка в силикатных породах мало. Некоторые данные приведены у Робертсона [32, стр. 479] и Финлейсона [34, стр. 229], а также разбросаны в литературе. Кларк и Штейгер [35, стр. 58] определили 0,0064% ZnO или 0,005% цинка в смеси из 329 американских изверженных горных пород. По данным Кларка и Вашингтона [39, стр. 20], процент цинка в изверженных породах земной коры равен 0,004.

Более современные данные были получены Ноддаками [40, стр. 757], которые установили в 1930 г. среднее количество цинка в 0,02%, а в 1934 г. пересмотрели свои данные и изменили это число на 0,007% [41, стр. 173]. Гольдшмидт [38, стр. 81] в упоминаемой им, но неопубликованной работе, проделанной совместно с Брундиным и Германом, пришел к выводу, что в земной коре цинка не более 0,004%. Цинк встречается в наибольших количествах в основных породах, но обычно его почти столько же и в кислых породах.

В настоящей работе приведены средние содержания цинка: в 25 основных породах — 0,013% и в 29 кислых — 0,0063%. На фиг. 7 нанесены относительные содержания меди, цинка и свинца для 58 пород, для большинства образцов дано также приблизительное содержание SiO_2 в процентах. Преобладание цинка видно по группировке точек на диаграмме. В общем можно сказать, что по распространению цинк занимает среднее положение между медью и свинцом. Из фиг. 7 видно, что анализированные образцы могут быть разделены на три главные группы: 1) медно-цинковая; 2) цинковая, почти с одинаковым содержанием меди и свинца, но при явном подчинении этих двух металлов цинку, и 3) цинко-свинцовая. В первой из этих групп свинец обычно составляет менее 10% по весу от всех трех металлов, в среднем около 5%. Эти образцы представляют собой главным образом основные породы с содержанием кремнекислоты от 47 до 60%.

В нижних членах этого ряда медь преобладает и во многих образцах составляет 50% или более от общего веса металлов. С увеличением содержания кремния содержание цинка возрастает. Во второй группе образцов преобладает цинк, причем его содержание колеблется от 50 до 90% от общего количества трех металлов. Количество кремнекислоты



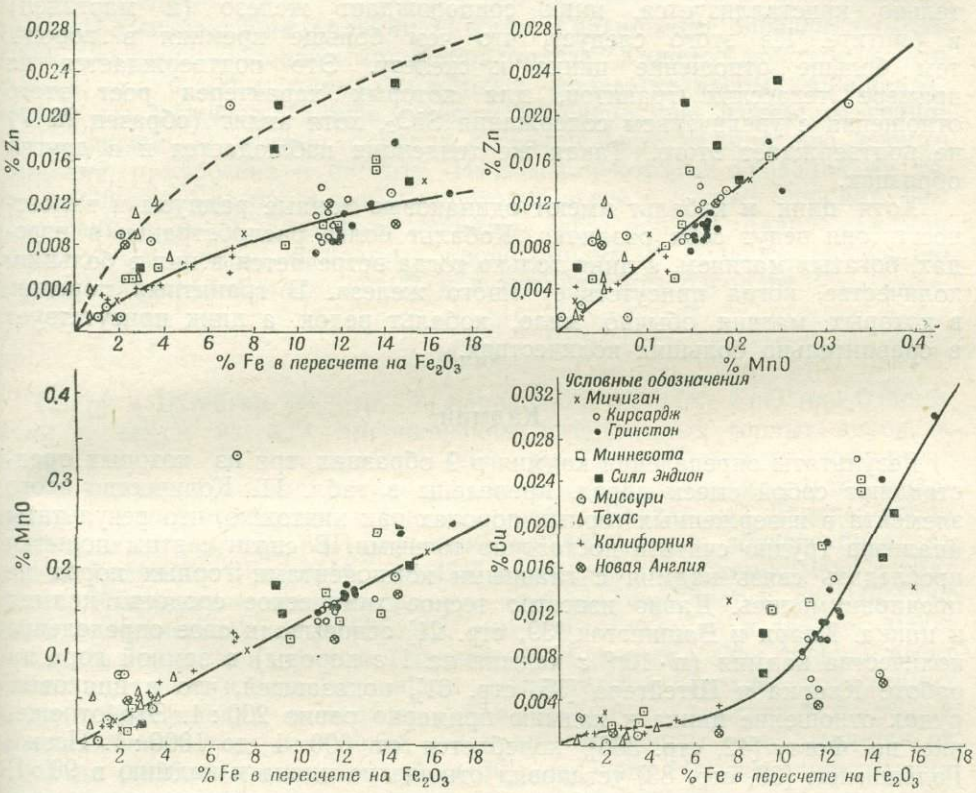
Фиг. 7. *Относительные количества Cu, Pb и Zn в 58 изверженных породах.* Число около значка дает приблизительное содержание SiO_2 (в %) в породе. Условные обозначения районов взятия проб те же, что и на фиг. 6.

колеблется грубо от 60 до 75%. Третья группа образцов, характеризующаяся низким содержанием меди, включает богатые кремнием изверженные породы, причем обычно содержание кремнекислоты составляет 73% и более. В некоторых из этих образцов преобладает свинец.

Гольдшмидт [38, стр. 6] утверждает, что, по исследованиям Брундина, цинк входит в силикаты железа и магния, такие, как авгит, роговая обманка и особенно биотит. Это хорошо согласуется с анализами биотита из гранитов Техаса и роговой обманки из гранита Нью-Гемпшира. Кроме того, можно ожидать встретить цинк в магнетите и ильмените. Концентрат магнетита-ильменита, извлеченный из основных пород Миннесоты, содержал 0,03—0,04% цинка. То обстоятельство, что распределение цинка должно быть связано с распределением железа, ясно из близости ионных радиусов цинка и двухвалентного железа (0,83 Å). При сопоставлении содержания цинка с содержанием двухвалентного железа выяснилось, что в ряде образцов имело место окисление двух-

валентного железа. Поэтому цинк был нанесен на диаграмму вместе с железом, пересчитанным на Fe_2O_3 (фиг. 8).

Содержание цинка быстро возрастает с увеличением количества железа в пределах от 0 до 4% Fe_2O_3. Значительное рассеяние точек в этих пределах характерно для гранитов Техаса и Миссури. В пределах от



Фиг. 8. Изменения содержания Zn, MnO и Cu с изменением валового содержания железа (Fe_2O_3) и изменение содержания ZnO с изменением содержания MnO. Условные обозначения районов взятия проб те же, что и на фиг. 6.

4 до 18% Fe_2O_3 бóльшая часть образцов попадает в область, расположенную близ кривой, но резким исключением являются образцы из силла Эндион, риолита Железной горы Миссури и главной массы габбро горы Богемия. Эти образцы вместе с упомянутыми гранитами, видимо, требуют второй кривой, которая и показана пунктиром на фиг. 8. Ясно, что содержание цинка в образцах зависит и от других факторов, помимо общего содержания железа.

Отношение MnO/Fe_2O_3 является линейным или почти линейным в широком ряду концентрации железа. В соответствии с этим линия, построенная по цинку и MnO, приближается к прямой с отношением Zn/MnO примерно в 0,07/1,00 для пород с содержанием MnO более 0,1%.

В более кислых породах, с содержанием марганца меньше 0,1%, отношение цинка к окиси марганца значительно выше. Вследствие того что ионный радиус марганца (Mn^{+2} — 0,91 Å) приближается к ионному радиусу двухвалентного железа, в силикатах происходит замещение этого элемента марганцем. Как и железо, марганец является некоторым

показателем нахождения цинка в изверженных породах. Видимо, на первых этапах кристаллизации железо и марганец входят в состав твердой фазы в сравнительно бо́льших количествах, чем цинк, и, таким образом, по сравнению с этими двумя металлами цинк оказывается в большем количестве в остаточном расплаве. Когда последний окончательно кристаллизуется, цинк сопровождает железо (и марганец) в биотите. Из этого следует, что чем больше кремния в породе, тем больше отношение цинка к железу. Это подтверждается на примере техасских гранитов, для которых характерен рост этого отношения с увеличением содержания SiO_2, хотя аплит (образец № 7) не подтверждает этого. Такая же тенденция наблюдается и в других образцах.

Хотя цинк и кобальт имеют одинаковые ионные радиусы и валентности, они ведут себя различно. Кобальт более распространен в породах, богатых магнием, а цинк только тогда встречается в них в большом количестве, когда присутствует много железа. В гранитных породах, в которых магния обычно мало, кобальт редок, а цинк присутствует в сравнительно больших количествах.

Кадмий

Результаты определения кадмия в 9 образцах, три из которых представляют собой смеси пород, приведены в табл. 11. Количество этого элемента в изверженных горных породах так ничтожно, что результаты анализов трудно считать достаточно точными. В связи с этим попытки проследить связь кадмия с главными компонентами горных пород не предпринимались. Давно известно тесное химическое сродство кадмия и цинка. Кларк и Вашингтон [39, стр. 21] основывали свое определение количества кадмия ($n \cdot 10^{-7}$ *г* кадмия на 1 *г* породы) в земной коре на работе Кларка и Штейгера [35, стр. 61], показавшей, что в цинковых рудах отношение цинка к кадмию примерно равно 200 : 1. Это отношение по Фогту [42, стр. 386], колеблется от 600 : 1 до 1000 : 1. Позже Гольдшмидт [38, стр. 83] установил отношение цинка к кадмию в 90 : 1. В результате настоящей работы было установлено весьма постоянное отношение кадмия к цинку (табл. 11).

Таблица 11

СОДЕРЖАНИЕ КАДМИЯ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ [1] (в %)

№ образца	Порода и местонахождение	Cd	Cd/Zn
3	Гранит; Гранитные горы Техас	0,00002	0,0022
3	Гранит; округ Южный Эйткин, Миннесота	0,000015	0,003
7	Гранодиорит; Сент-Клауд, Миннесота .	0,00001	0,0017
12	Габбро; Дулут, Миннесота	0,00001	0,0010
16	Диабаз; округ Кук, Миннесота	0,000025	0,0021
	Смесь из 5 гранитов; центральный Техас	0,00001	0,0016
	Смесь из 5 гранитов; Миннесота . . .	0,000013	0,0022
	Смесь из 5 основных пород; Миннесота	0,00002	0,0017
	Письменный гранит; округ Канабек, Миннесота	Нет	—

[1] Аналитик Санделл.

Хотя эти отношения даются для двух определенных чисел, но последнее из них не очень точно. Среднее отношение кадмия к цинку равно 0,002 : 1,000 или обратное отношение цинка к кадмию 500 : 1.

Данные показывают, что кадмий более распространен в основных породах, чем в кислых. Размер иона кадмия таков (1,03 Å), что можно ожидать замещение им кальция (1,06 Å). Гольдшмидт определил около 0,0005% кадмия в норвежских лабрадоритах. Кажется вероятным, что кадмий, как и цинк, концентрируется в железо-магниевых минералах, причем его количество также зависит от содержания железа. В гранитах и связанных с ними породах основная часть кадмия, вне всякого сомнения, приурочена к биотиту. Имеются некоторые указания на то, что отношение кадмия к цинку несколько выше в кислых породах, чем в основных. Этого следовало ожидать, ибо ионный радиус кадмия больше, чем цинка, и поэтому пропорционально большее количество первого элемента должно остаться в материнском расплаве.

Медь

Кларк и Штейгер [35, стр. 58] определили 0,0117% CuO или 0,009% меди в смеси из 329 американских изверженных горных пород, а Кларк [43, стр. 641] нашел, что смесь из 71 гавайских лав содержит 0,0155% меди. По Харрисону [33], среднее содержание меди в 36 изверженных и метаморфических горных породах Британской Гвианы равно 0,025%. Уэлс [43, стр. 641] определил 0,034% меди в образце базальта с реки Колумбия. Гроут [44, стр. 471] определил содержание меди в диабазах Кьюинавана из Миннесоты, которое колебалось от 0,029 до 0,032%. Бродерик [6, стр. 555; 45, стр. 303] определил в среднем 0,009 и 0,012% меди для потоков Кирсардж и Гринстон. Эти цифры были вновь получены и при настоящем исследовании. Среднее содержание меди в Кьюинаване, в медном районе Мичигана, достигает 0,01%, а в изверженных горных породах этого района процент меди меняется от 0,002 до 0,038 (данные Бродерика [6], стр. 45). Другие определения меди в изверженных горных породах дали примерно такие же значения.

Кларк и Вашингтон [39, стр. 20] установили среднее содержание меди в земной коре в 0,010%. Эта цифра была принята и Гольдшмидтом [38, стр. 72]. В настоящей работе подтверждается хорошо известная тенденция меди концентрироваться в основных породах. Двадцать кислых пород (в среднем 72% SiO_2) содержат в среднем 0,0016% меди; 11 средних пород (в среднем 62% SiO_2) — 0,0038% и 15 основных пород (в среднем 48,5% SiO_2) — 0,0149%. Основные изверженные породы содержат примерно в 10 раз больше меди, чем кислые. Имеются основания для того, чтобы считать, что медь обычно встречается в изверженных породах в виде сульфидов или продуктов изменения сульфидов. Это особенно верно для основных пород. Связь между медью и серой в потоках лавы Мичигана изучалась детально, причем результаты дают основание считать, что медь, повидимому, захватывает серу из магмы до тех пор, пока та в ней имеется. Однако высокое содержание серы не является критерием для высокого содержания меди. Чтобы иллюстрировать это положение, можно привести как пример диабаз из Скраинки (Миссури). В этой породе со сравнительно высоким содержанием серы (0,10%) определено 0,0065% меди. Точно так же низкое содержание меди и высокое содержание серы характерно для медфордского диабаза.

Гроут [43, стр. 475] предполагал, что некоторое количество меди в изверженных горных породах может находиться в силикатах. Такое же предположение было высказано Ридом [46] на основании сравнительного химического и петрографического изучения основных пород Аляски, так как химические анализы показали примерно в 5 раз больше меди, чем микроскопические исследования. Гольдшмидт считал ионные радиусы двухвалентной меди и двухвалентного железа (0,83 Å) идентичными, так что кажется правдоподобным, что медь может входить в железо-магниевые силикаты. Изменение содержания меди в зависимости от общего содержания железа (Fe_2O_3) показано на фиг. 8.

Никель

Содержание никеля в изверженных горных породах и распределение этого металла в породообразующих минералах разбиралось Фогтом [47]. Он пришел к выводу, что хотя некоторое количество никеля может присутствовать в сульфидах, имеющихся в изверженных породах, однако бóльшая его часть содержится в силикатах, особенно в железо-магниевых.

Таблица 12

ХИМИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ ОЛИВИНА [1]

Окислы	Анализы	
	1	2
SiO_2	40,90	41,11
TiO_2	0,05	0,02
Al_2O_3	0,22	0,00
Cr_2O_3	0,02	Следы
Fe_2O_3	0,59	0,49
FeO	8,24	6,38
MnO	0,12	0,11
NiO	0,30	0,39
MgO	49,78	51,43
CaO	0,05	0,07
H_2O^+	0,00	0,00
H_2O^-	0,01	0,02
Сумма	100,28	100,02
Уд. вес. при 4°	3,321	3,309

[1] Аналитик Голдич.

1—Толкан, Аризона, США.

2—Крагеро, Норвегия.

Полевые шпаты и фельдшпатоиды содержат мало никеля или вовсе его не содержат. Наиболее важным из никеленосных силикатов является оливин, некоторые образцы которого содержат до 0,5% NiO. Содержание никеля возрастает с увеличением содержания магния в оливинах. В среднем 13 анализов бедных железом оливинов (47—51% MgO) по данным Фогта содержат 0,33% NiO. 4 богатых железом оливина содержат в среднем 0,21% NiO. Два новых анализа приведены в табл. 12.

Следующими за оливином, в порядке уменьшения содержания никеля, являются орторомбические пироксены, моноклинные пироксены, амфиболы и биотит. Никель в гранитных породах, видимо, приурочен главным образом к биотиту. Порядок, приведенный выше, соответствует реакционному ряду Боуэна [48, стр. 60]. Как указывает Фогт, между распределением никеля и кристаллизационной дифференциацией существует тесная связь. Этот автор дает следующие цифры для содержания никеля в породах: перидотиты — 0,14%, пироксениты — 0,08%, все фации норита — 0,035%, габбро безоливиновые, диабазы, базальты и связанные с ними породы — 0,030%, сиениты, монциониты, диориты и связанные с ними породы — 0,006%, граниты — менее чем 0,001%. Ряд данных для разных пород был опубликован недавно Гольдшмидтом. Эти данные включены в табл. 13. По Фогту, среднее содержание никеля в интрузивных изверженных породах составляет 0,0093. Его данные о содержании никеля в изверженных породах земной коры (0,01%), без сомнения, более достоверны, чем величина 0,02%, данная Кларком и Вашингтоном [39, стр. 20]. Работа Гольдшмидта, Витте и Германа также устанавливает содержание никеля в земной коре, равное 0,01%.

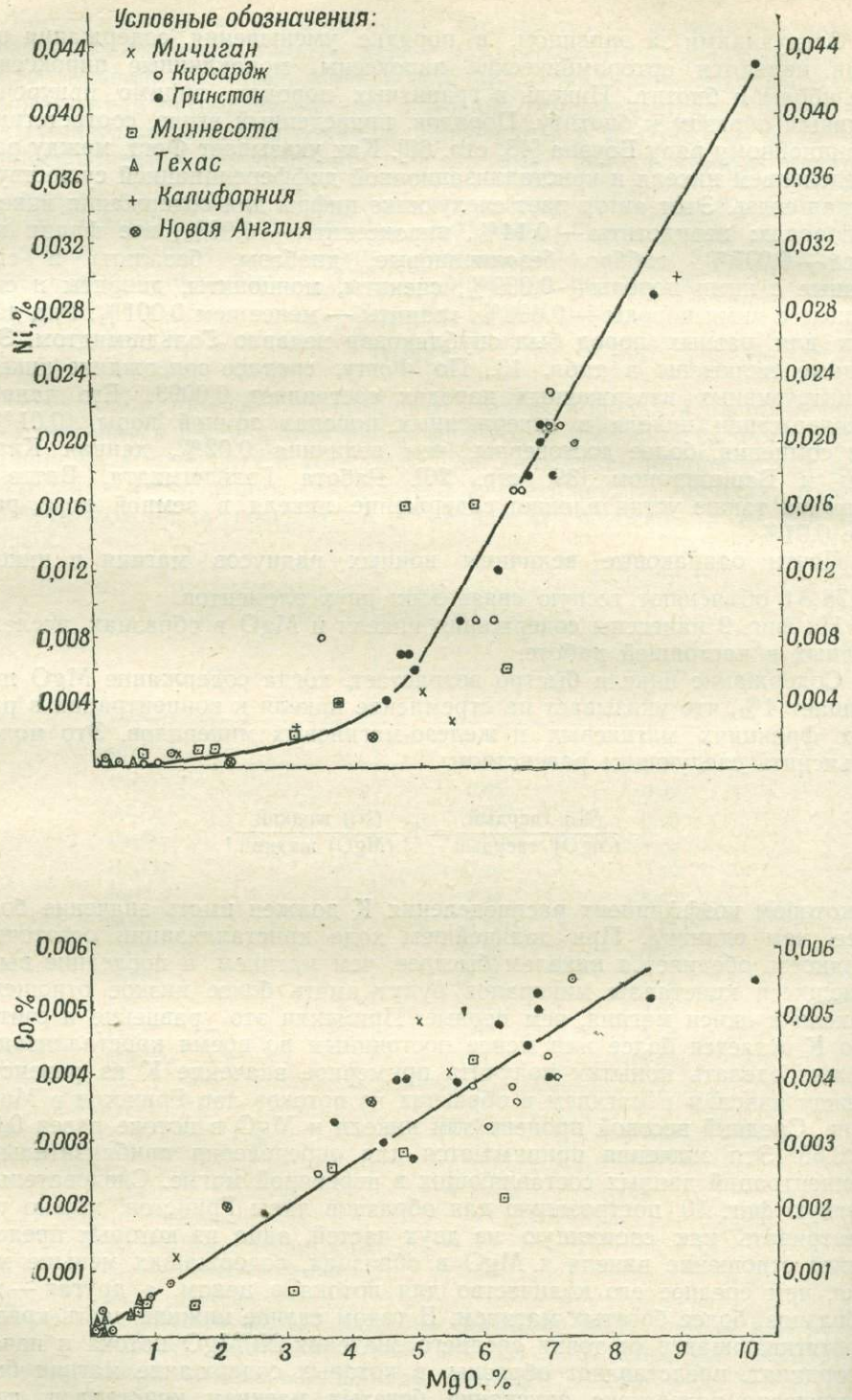
Почти одинаковые величины ионных радиусов магния и никеля (0,78 Å) объясняют тесную связь этих двух элементов.

На фиг. 9 нанесены содержания никеля и MgO в образцах, исследованных в настоящей работе.

Содержание никеля быстро возрастает, когда содержание MgO превышает 4%, что указывает на стремление никеля к концентрации в ранних фракциях магниевых и железо-магниевых минералов. Это можно объяснить следующим равенством:

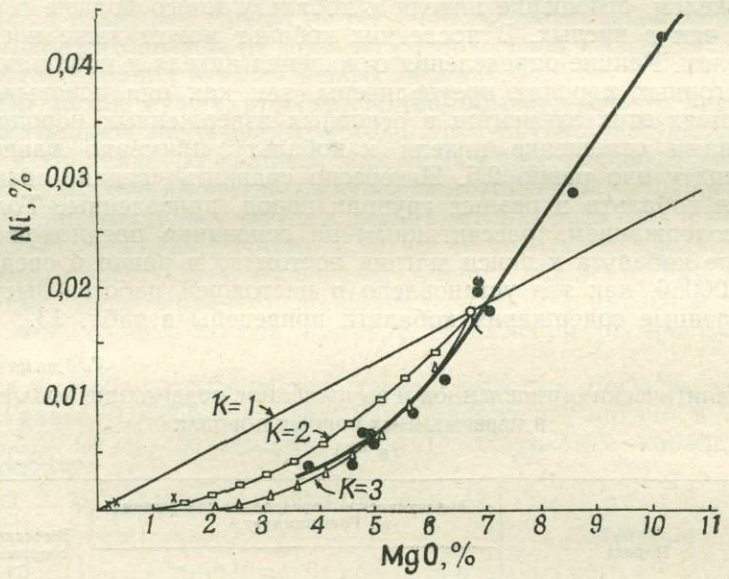
$$\frac{(\mathrm{Ni})\ \text{твердый}}{(\mathrm{MgO})\ \text{твердый}} = K\frac{(\mathrm{Ni})\ \text{жидкий}}{(\mathrm{MgO})\ \text{жидкий}}, \qquad (1)$$

в котором коэффициент распределения K должен иметь значение большее, чем единица. При дальнейшем ходе кристаллизации остаточная жидкость обедняется никелем быстрее, чем магнием, и последние выделяющиеся кристаллы минералов будут иметь более низкое отношение никеля к окиси магния, чем первые. Применяя это уравнение и считая, что K остается более или менее постоянным во время кристаллизации, можно сделать попытку получить примерное значение K из равенства между никелем и магнием в образцах из потоков лав Гринстон в Мичигане. Средний весовой процент для никеля и MgO в потоке равен 0,018 и 6,65. Эти значения принимаются для определения приблизительных концентраций данных составляющих в первичной магме. Следовательно, кривую фиг. 10, построенную для образцов лавы Гринстон, можно рассматривать как состоящую из двух частей, одна из которых представляет отношение никеля к MgO в образцах, содержащих меньше магния, чем среднее его количество для потока в целом, а другая — для образцов, более богатых магнием. В таком случае нижняя часть кривой, протягивающаяся от точки среднего значения Ni/MgO потока к началу координат, представляет образцы, в которых содержание магния было уменьшено вследствие опускания богатых магнием кристаллов, главным образом оливина. Верхняя часть кривой представляет образцы, обогащенные кристаллами оливина. Это идентично идее, высказанной Фогтом [47, стр. 326], о протообогащенных и эвтектически обогащенных магмах.



Фиг. 9. Изменение количества никеля и кобальта в зависимости от содержания MgO. Условные обозначения районов взятия проб те же, что и на фиг. 6.

На фиг. 10 показаны три теоретические кривые. Они дают содержание магния и никеля в остаточном растворе после удаления разных количеств магния в результате осаждения кристаллов. Кривая, соответствующая К-1, показывает состав раствора, если отношение никеля в твердой фазе к никелю в жидкой фазе остается неизменным, причем при этих условиях как ранние, так и поздние кристаллы будут иметь одинаковое содержание никеля. Кривые, соответствующие К-2 и К-3, основываются на расчетах, в которых коэффициент распределения К в уравнении (1) принят за 2 в первом случае и за 3 — во втором. Видно,



Фиг. 10. Колебания содержания никеля в зависимости от содержания MgO в лавовом потоке Гринстон (Мичиган) и теоретические кривые изменения содержания никеля с изменением содержания MgO в кристаллизующемся растворе.

что гринстонская кривая следует приблизительно теоретической кривой для К-3. Данных, указывающих на простирание гринстонской кривой близ начала координат, нет, но кривая никель—окись магния (см. фиг. 9), основанная на добавочных образцах, указывает, что продолжение гринстонской кривой на фиг. 10, видимо, пройдет над теоретическими кривыми К-2 и К-3. Возможно, что это объясняется уменьшением значения К при низких концентрациях окиси магния. Очевидно, значение коэффициента зависит от природы кристаллизующихся минералов и различия его могут быть очень велики, как, например, между оливином и биотитом. Строго определенную эмпирическую кривую Ni — Mg получить нельзя. Можно заранее предположить значительное рассеяние точек, особенно в верхней части кривой. Так, перидотит и пироксенит, имеющие почти одинаковое содержание магния, будут показывать разное содержание никеля, причем в первой породе его должно быть больше. Этот принцип может иметь большое значение при объяснении генезиса месторождений никеля, и в следующем разделе этому вопросу будет уделено внимание.

Кобальт

Связь между кобальтом (0,83 Å) и магнием (0,78 Å) более определенна, чем между кобальтом и двухвалентным железом (0,83 Å). Эта связь между кобальтом и магнием линейна в широких пределах концентрации магния (см. фиг. 9), тогда как связь между никелем и магнием имеет другой характер. Это означает, что замещения двухвалентного железа кобальтом не наблюдается (известно, что такое замещение имеет место в титаномагнетите).

Вследствие того что ранние фракции кристаллизации магмы обогащены никелем, отношение никеля к кобальту много больше в основных породах, чем в кислых. В последних кобальт может даже преобладать над никелем. Ранние определения отношения никеля к кобальту в изверженных горных породах преувеличены, так как они основывались на определениях этих элементов в основных изверженных породах. Полученное нами отношение никеля к кобальту примерно равно 3,5, по Гольдшмидту оно равно 2,5. Интересно сравнить средние значения содержания кобальта в разных группах пород, приведенные Гольдшмидтом, с содержанием, рассчитанным на основании предположения, что отношение кобальта к окиси магния постоянно и равно в среднем примерно 0,00066, как это установлено в настоящей работе. Высчитанные и наблюденные содержания кобальта приведены в табл. 13.

Таблица 13

АНАЛИТИЧЕСКИ ОПРЕДЕЛЕННОЕ И ВЫЧИСЛЕННОЕ СОДЕРЖАНИЕ КОБАЛЬТА В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

(в %)

Порода	Аналитическое определение содержания по Гольдшмидту [1]			Вычисленное содержание Co
	MgO	Ni	Co	
Перидотит	40	0,31	0,024	0 ,026
Габбро	8	0,016	0,008	0,005
Диорит	3	0,004	0,003	0,002
Гранит	1	0,0002	0,0008	0,0007
Нефелиновый сиенит .	1	0,0002	0,0008	0,0007

[1] „Journ. Chem. Soc.", London, 662 (1937).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Несмотря на то, что определение среднего содержания металлов в земной коре первоначально не являлось задачей настоящей работы, полученные данные позволили произвести соответствующие расчеты. Эти величины были получены главным образом путем вычисления среднего значения по данным анализов многих индивидуальных образцов пород или путем определения содержания элементов в смесях многих образцов. Первый метод употреблялся Кларком, Вашингтоном и др., а второй — Гольдшмидтом, Хевеши и др.

Сравнительно малое число образцов, анализированных в настоящем исследовании, делает эти методы недостаточно надежными. Поэтому

была сделана попытка получить величины среднего содержания редких металлов с помощью двух косвенных методов:

1) если в огромном большинстве зависимость между количеством редких и главных элементов линейна или почти линейна, то, зная соответствующие отношения и среднее содержание главного элемента в земной коре, можно рассчитать среднее содержание редкого элемента;

2) если эмпирическая связь между количеством редкого элемента и содержанием кремния может быть установлена, то, зная относительное количество пород с различной кислотностью в литосфере, средний процент редкого элемента может быть вычислен. Для этих целей породы по кислотности могут быть разбиты на группы по 5%. Относительное количество пород в каждой группе может быть получено вычислением, основанным главным образом на данных Ричардсона и Снисби [49, стр. 306] о количестве кремния в изверженных породах.

Первый метод лучше второго, но он обычно меньше применяется. Успешное применение второго метода требует постоянства отношения металла к кремнию, по крайней мере в наиболее распространенных породах. Это условие не всегда хорошо выдерживается, и точность кривой кремний — металл может явиться весьма малой, если она построена по сравнительно немногим точкам. Тем не менее лучшие средние данные, повидимому, могут быть вычислены именно таким путем, а не простым применением среднего арифметического. Применение этих двух методов можно показать на примере вычисления распространенности кобальта.

Метод 1. Кобальт изменяется линейно вместе с магнием, и значение Co/MgO равно 0,00066 (см. фиг. 9). Содержание магния в литосфере равно 3,5%, и в соответствии с этим содержание кобальта составляет 0,0023%.

Метод 2. Вычисление показано в табл. 14.

Таблица 14

СРЕДНИЙ ПРОЦЕНТ КОБАЛЬТА В ЗЕМНОЙ КОРЕ, ОПРЕДЕЛЕННЫЙ ПО СОДЕРЖАНИЯМ ЕГО В ПОРОДАХ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ

Ряд пород литосферы по содержанию SiO_2	Распространение пород с данным содержанием SiO_2 (в % от общего объема литосферы)	Содержание кобальта
$< 40{,}0$	0,5	$0{,}005 \times 0{,}01 = 0{,}00005$
40,0—47,5	13,0	$0{,}13 \times 0{,}005 = 0{,}00065$
47,5—52,5	17,0	$0{,}17 \times 0{,}0035 = 0{,}0060$
52,5—57,5	17,0	$0{,}17 \times 0{,}0025 = 0{,}00043$
57,5—62,5	12,0	$0{,}12 \times 0{,}002 = 0{,}00024$
62,5—67,5	12,0	$0{,}12 \times 0{,}001 = 0{,}00012$
67,5—72,5	13,0	$0{,}13 \times 0{,}0007 = 0{,}00009$
72,5—80,0	13,0	$0{,}13 \times 0{,}0002 = 0{,}00003$
$> 80{,}0$	2,5	$0{,}025 \times 0 = 0{,}00000$

Среднее содержание кобальта 0,0022.

Среднее содержание никеля, вычисленное по зависимости никель — кремний, равно 0,008. Это среднее значение менее точно, чем для кобальта, вследствие большего количества никеля в основных породах,

в которых количество и содержание никеля трудно установить. Определения количества свинца можно произвести по зависимости свинец — кремний и свинец — калий. Вычисления, основанные на этих кривых, дали идентичные значения в 0,0014%. Однако кривая Pb—K_2O не проходит через начало координат. Это указывает на то, что не весь свинец, присутствующий в изверженных горных породах, замещает калий, в соответствии с чем среднее значение для свинца в 0,0014% должно быть несколько повышено. Непостоянство в наклоне кривой Pb—K_2O настолько велико, что применение поправки едва ли оправдывается, но величину содержания свинца можно округлить до 0,0015%.

Принято считать, что связь между цинком и окисью марганца представлена прямой линией, проходящей через начало координат. Среднее содержание цинка в изверженных породах равно 0,008%, что основывается на содержании MnO в 0,124%, определенном Кларком и Вашингтоном. Эта цифра для цинка, возможно, несколько занижена, ибо кислые породы содержат больше цинка, чем может быть определено по содержанию в них MnO.

Расчет количества меди, произведенный указанным выше методом, труден, ибо существуют достаточно большие расхождения в содержании меди в породах примерно с одинаковым содержанием кремния. Для анализированных образцов среднее взвешенное содержание меди было определено в 0,007% (см. табл. 16).

Таблица 15

СОДЕРЖАНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ

(в %)

Металл	Первоначальное значение	Современное значение
Mo	0,0015 [1]	0,00025
Be	0,0006 [2]	< 0,0007
Pb	0,0016 [3]	0,0015
Zn	0,004 [4]	0,008
Cd	0,00005 [5]	0,000015
Cu	0,01 [6]	0,007
Ni	0,01 [7]	0,008
Co	0,004 [7]	0,0023

[1] Хевеши и Хобби [37, стр. 134].

[2] Гольдшмидт, Гауптманн и Петерс [30, стр. 363].

[3] Хевеши [50, стр. 147].

[4] Неопубликованные данные Гольдшмидта, Брундина и Германа (упомянуто в [25], стр. 81).

[5] Неопубликованные данные Гольдшмидта и Германа (упомянуты в [25], стр. 82).

[6] Кларк и Вашингтон [39, стр. 20].

[7] Данные Гольдшмидта, Витте и Германа (упомянуты в [25], стр. 67).

Эта цифра, может быть, и близка к среднему проценту меди в земной коре, но, может быть, и далека от нее. Это в общем зависит от того, насколько близко содержание меди в изверженных породах Миннесоты и Мичигана приближается к среднему содержанию ее в земной коре.

Данные о количестве редких металлов, полученные в результате настоящей работы, вместе с результатами наиболее точных прежних исследований суммированы в табл. 15.

Как видно из табл. 15, наблюдается достаточно хорошее совпадение значений для свинца, меди и никеля, а новая цифра для цинка вдвое больше, чем старая. Большая и существенная разница наблюдается в цифрах для молибдена: новое значение равно только $^1/_6$ старого.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

В этом разделе приведенные выше данные будут рассмотрены с точки зрения их возможного регионального значения и геологического значения вообще.

ТИПЫ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

Идея о генетической связи рудных месторождений с магматическими процессами вызвала попытки увязать некоторые типы минерализации со специфическими типами пород или их группами. Такой попыткой показать связь рудных месторождений с типами изверженных пород является «древо» Гроута [51 стр. 140]. Другие многочисленные исследователи тоже обращали внимание на эту проблему. Так, например, она блестяще была рассмотрена Баддингтоном [52] в одной из его статей, в которой обращалось внимание на многочисленные сложности этой проблемы. Ниггли [53] несколько иначе осветил вопрос связи руд с изверженными породами. Он утверждал, что некоторые рудные месторождения и изверженные породы следует рассматривать как продукты магматической дифференциации, и в этом смысле он находил удачным термин Спурра «рудная магма». Ниггли пишет: «Рассматривая отдельные типы изверженных пород как продукты такой дифференциации, мы должны в общем касаться не строгой связи некоторых руд и некоторых пород, но скорее вопроса о том, постоянно ли дают некоторые процессы магматической дифференциации некоторые типы рудных месторождений. Два продукта дифференциационного процесса не могут быть выделены из остальных; явление следует рассматривать в целом».

ОБЗОР ФАКТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

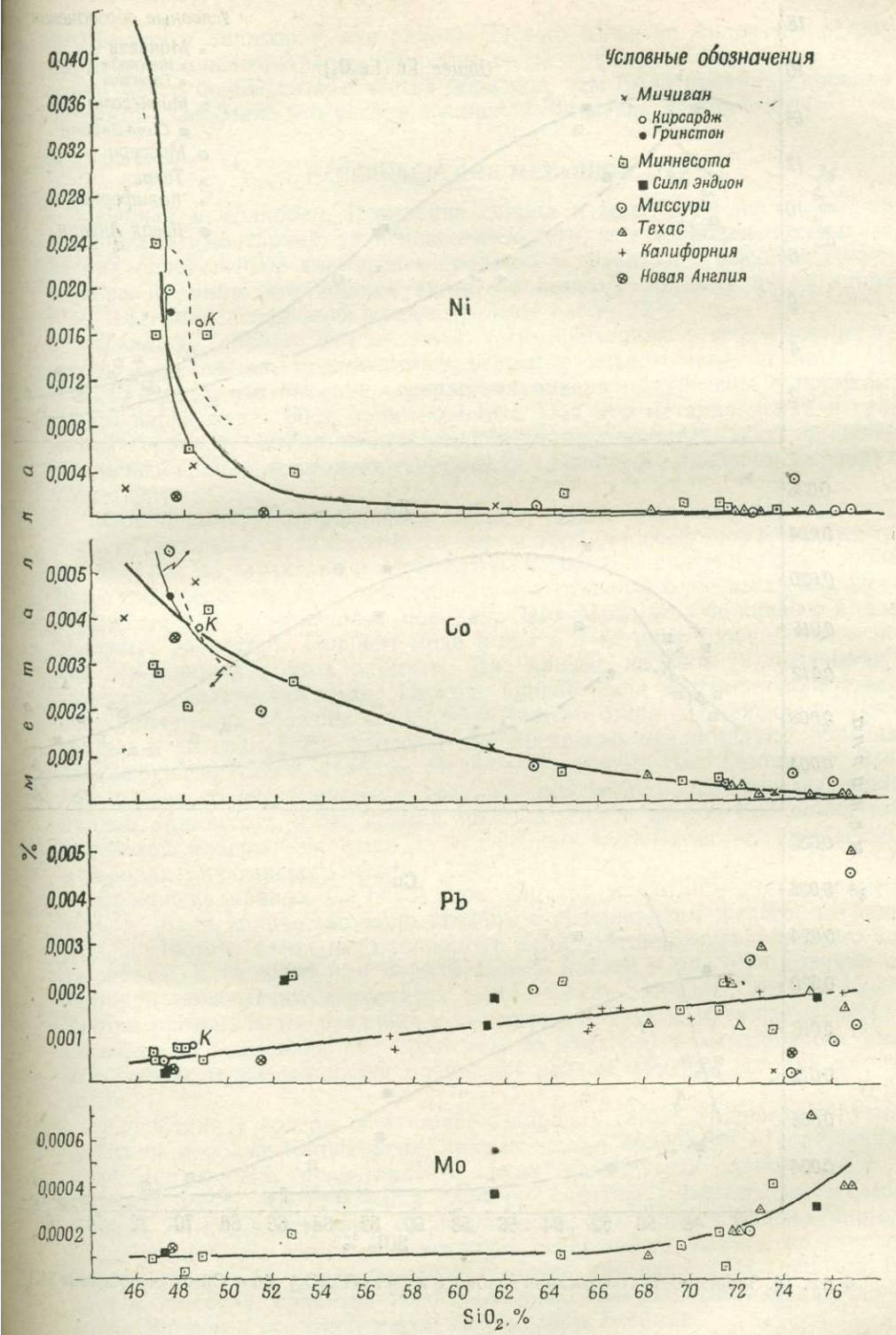
В табл. 16 приведены средние данные содержания металлов, высчитанные для разных районов. Для составления этой суммарной таблицы породы каждого района были разделены на две группы — кислые и основные, причем границей между ними было принято содержание кремнекислоты, равное 63%.

Распределение редких металлов в изверженных породах не может быть объяснено только различиями в кислотности, но на фиг. 11 и 12 приводятся колебания в содержании металлов в зависимости от количества кремния. Геологи хорошо знакомы с этим типом диаграмм. Полученная кривая может помочь увязать распределение металлогенических элементов с типами изверженных пород, а, возможно, также и выяснить, как на это распределение влияют процессы магматической дифференциации. Точки для этих кривых, показывающих содержание никеля, кобальта, общего железа, цинка и меди в кирсарджском и гринстонском лавовых потоках, были намеренно опущены, но средние взвешенные содержания показаны. Фиг. 13 представляет собой сложную диаграмму, на которой показаны кьюинаванские изверженные породы мичиганского медного района (по Бродерику), силлов и покрывающих потоков Дулута

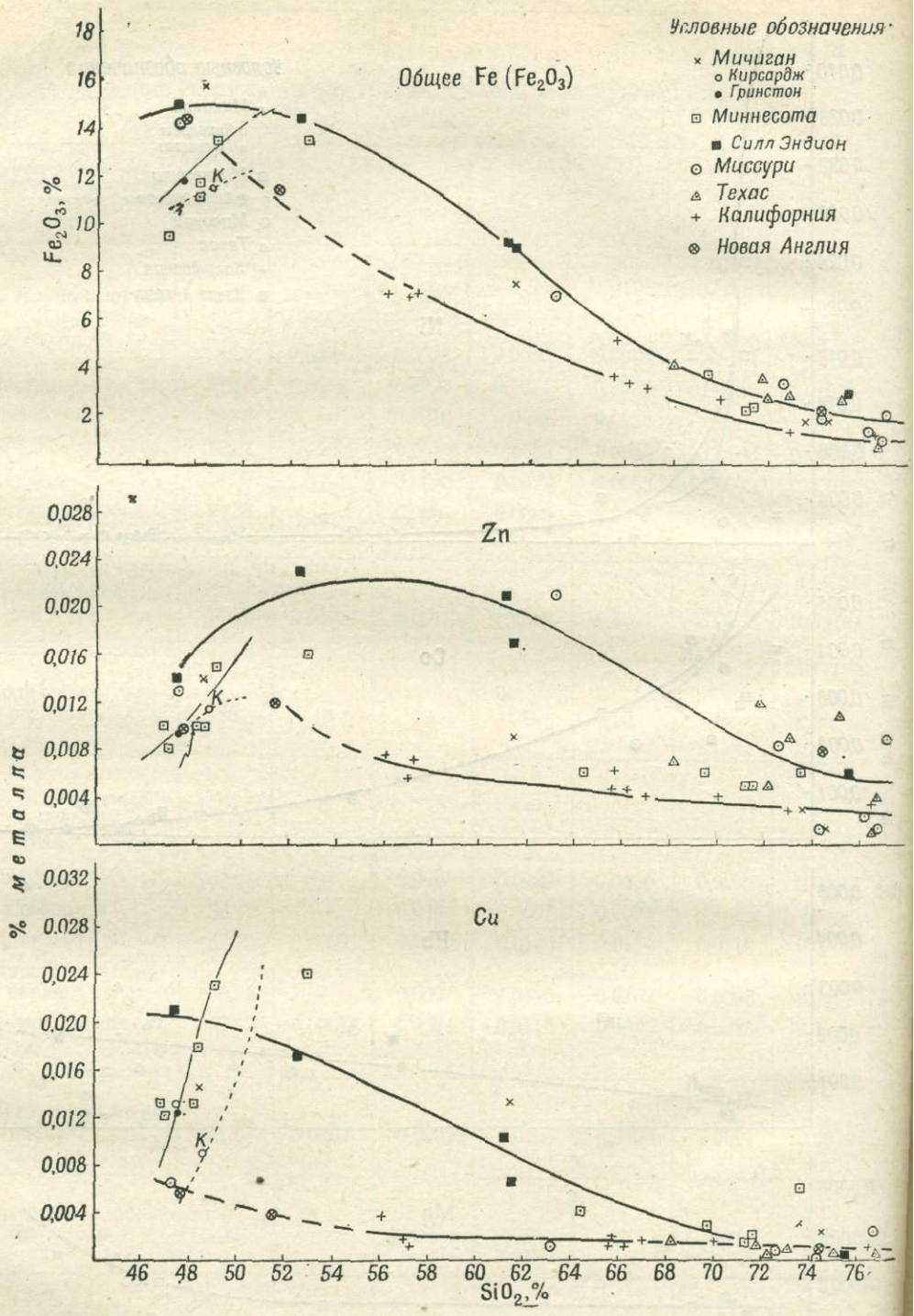
Таблица 16

СРЕДНИЕ СОДЕРЖАНИЯ SiO_2 И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРУППАХ ПОРОД
(в %)

Группы пород и штат, к которому относятся анализированные породы	SiO_2	Mo	Pb	Zn	Cu	Ni	Co
А. Кислые породы ($SiO_2 > 63\%$)							
Техас	73,19	0,00031	0,0025	0,0080	0,0010	0,00019	0,00026
Миссури	73,17	0,0002	0,0023	0,0085	0,0009	0,00036	0,00027
Калифорния	69,16	—	0,0016	0,0042	0,0013	—	—
Миннесота	72,27	0,00019	0,0020	0,0063	0,0043	0,00103	0,00041
Мичиган	74,03	—	0,0003	0,0023	0,0028	0,00045	0,00015
Новая Англия	74,36	—	0,0007	0,0080	0,0010	—	—
Среднее взвешенное	71,93	0,00025	0,0019	0,0063	0,0021	0,00058	0,00030
Количество образцов	26	13	29	29	29	19	20
Б. Основные породы ($SiO_2 < 63\%$)							
Миссури	47,27	—	0,0005	0,0130	0,0065	0,020	0,0055
Калифорния	56,77	—	0,0008	0,0067	0,0020	—	—
Миннесота	51,73	0,00021	0,0010	0,0140	0,0152	0,0110	0,0028
Мичиган (Кирсардж, Гринстон)	50,23	—	0,0007	0,0146	0,0162	0,0086	0,0037
Новая Англия	49,52	0,00015	0,0004	0,0110	0,0045	0,0013	0,0028
Среднее взвешенное	51,67	0,0002	0,0009	0,0130	0,0126	0,0097	0,0032
Количество образцов	20	8	22	25	25	17	16
Среднее значение по группам $\frac{А+Б}{2}$	61,80	0,00023	0,0014	0,0097	0,0074	0,0051	0,0018



Фиг. 11. Колебания в содержании никеля, кобальта, свинца и молибдена в зависимости от кислотности пород.



Ф и г. 12. Зависимость содержания валового железа (Fe_2O_3), Zn и Cu от содержания SiO_2.

по Шварцу и Зандбергу, лав района Чистого озера по Андерсену и гранитов центрального Техаса. Вариационные кривые построены на основании много большего количества образцов, чем было проанализировано авторами. Особенно это касается районов Мичигана и Миннесоты.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Свинец и молибден. Поведение свинца и молибдена не нуждается в особых комментариях, за исключением того, что молибден показывает весьма определенное химическое сродство к гранитам с высоким содержанием кремния, что хорошо видно по резкому подъему вверх линии Mo—SiO_2 при содержании кремнекислоты около 72%.

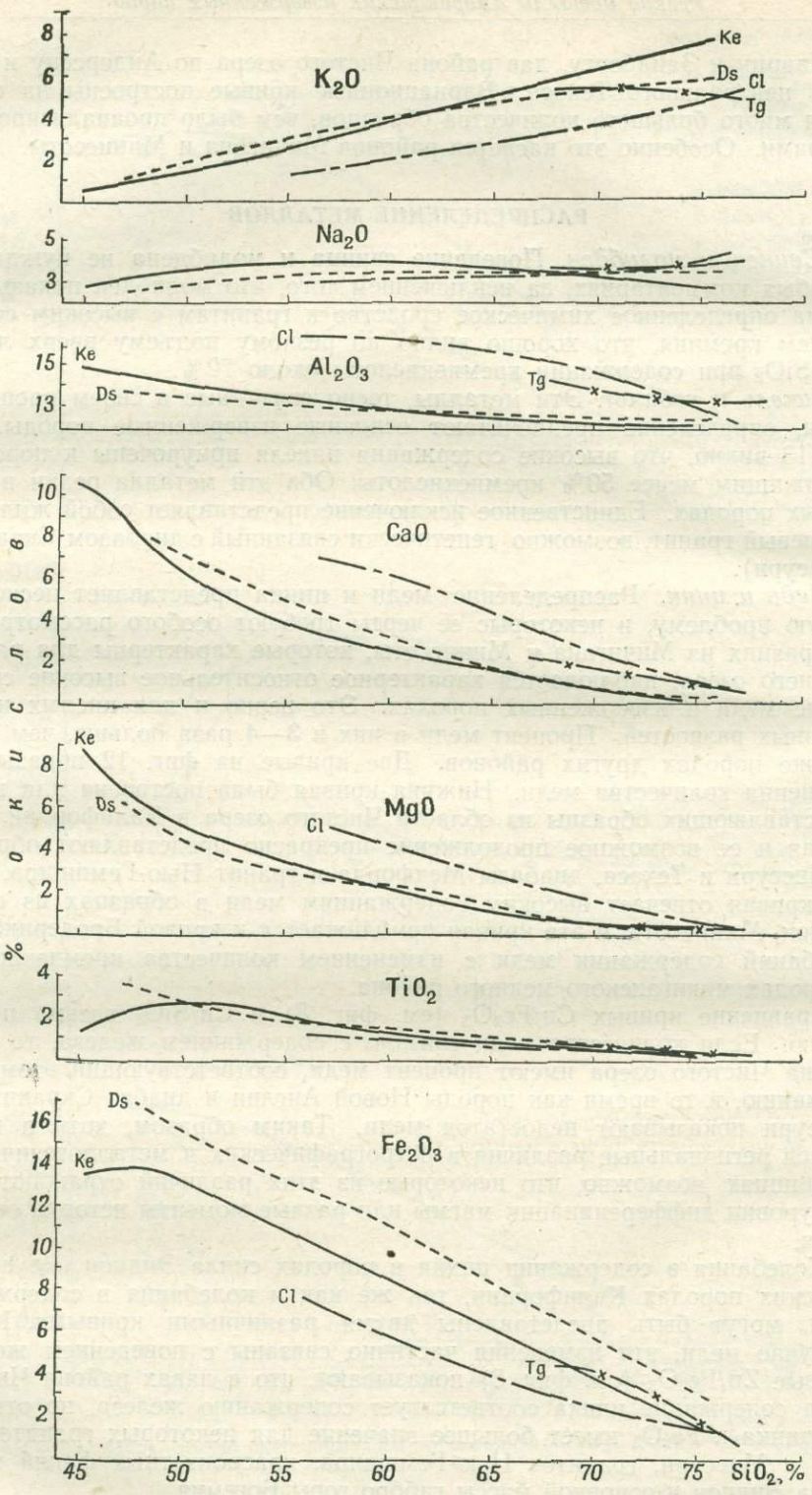
Никель и кобальт. Эти металлы, тесно связанные в своем распределении, определенно предпочитают основные изверженные породы. Из фиг. 13 видно, что высокие содержания никеля приурочены к породам, содержащим менее 50% кремнекислоты. Оба эти металла редки в гранитных породах. Единственное исключение представляет собой жильный натриевый гранит, возможно, генетически связанный с диабазом Скраинки (Миссури).

Медь и цинк. Распределение меди и цинка представляет несколько особую проблему, и некоторые ее черты требуют особого рассмотрения. В образцах из Мичигана и Миннесоты, которые характерны для района Верхнего озера, наблюдается характерное относительное высокое содержание меди в изверженных породах. Это верно и для кислых и для основных разностей. Процент меди в них в 3—4 раза больше, чем в таких же породах других районов. Две кривые на фиг. 12 показывают изменения количества меди. Нижняя кривая была построена для точек, представляющих образцы из области Чистого озера в Калифорнии. Эта кривая и ее возможное продолжение прекрасно представляют образцы из Миссури и Техаса, диабазы Медфорда и гранит Нью-Гемпшира. Вторая кривая отвечает высоким содержаниям меди в образцах из силла Эндион, Миннесота, и эта кривая приближается к кривой Бродерика для колебаний содержания меди с изменением количества кремнекислоты в породах мичиганского медного района.

Сравнение кривых Cu/Fe_2O_3 (см. фиг. 8) и Cu/SiO_2 весьма поучительно. Если количество меди связано с содержанием железа, то лавы района Чистого озера имеют процент меди, соответствующий этому содержанию, в то время как породы Новой Англии и диабаз Скраинки из Миссури показывают недостаток меди. Таким образом, хотя и намечаются региональные различия в петрографических и металлогенических провинциях, возможно, что некоторые из этих различий отражают разные уровни дифференциации магмы или разные моменты истории ее развития.

Колебания в содержании цинка в породах силла Эндион и в вулканических породах Калифорнии, так же как и колебания в содержании меди, могут быть представлены двумя различными кривыми. Как и в случае меди, эти изменения частично связаны с поведением железа. Кривые Zn/Fe_2O_3 (см. фиг. 8) показывают, что в лавах района Чистого озера содержание цинка соответствует содержанию железа, но отношение цинка к Fe_2O_3 имеет большее значение для некоторых гранитов Техаса и Миссури, гранитов Нью-Гемпшира, красноцветных фаций пород силла Эндион и основной массы габбро горы Богемия.

Эти образцы соответствуют более высоко расположенной кривой фиг. 12, на которой показано изменение содержания общего железа в зависимости от содержания кремнекислоты в анализированных образцах.



Ф и г. 13. Сводные вариационные диаграммы.

Ke — Мичиганский медный район; Ds — силл Дулут, Миннесота; Cl — район Чистого озера, Калифорния; Tg — центральный Техас.

В ряду, более богатом кремнекислотой, содержание цинка, видимо, более определенно, чем содержание меди, и зависит от количества железа, но в случае ряда, обедненного кремнекислотой, наблюдается обратное явление. Так, на детальных кривых для цинка линия, соединяющая средние взвешенные значения цинка в лавах Гринстона и Кирсарджа, отклоняется вверх и грубо параллельна направлению, показанному для силла Эндион в этом же ряду кислотности.

Линия на графике для Zn, соединяющая 2 образца медфордского диабаза, имеет то же направление. Однако линии меди и общего железа для тех же образцов медфордского диабаза с увеличением содержания кремнекислоты отклоняются вниз, то есть в ином направлении, чем линии, характеризующие потоки Мичигана.

МАГМАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Образцы из силла Эндион и лавовых потоков мичиганского медного района представляют фации, обогащенные либо обедненные фемическими или кальциевыми минералами вследствие осаждения кристаллов и дальнейшего изменения. Это изменение, возможно, было вызвано местными, поднимающимися вверх минерализаторами, а также переносом в газовой фазе. Вследствие этих процессов базальтовые магмы лав Кирсарджа и Гринстона претерпели сильную дифференциацию, которая прошла даже дальше силла Дулут, приведя к образованию фаций, известных под названием «красных пород». Тот же тип дифференциаций, но в большем масштабе имел место в дулутском лополите, который дает еще большее различие типов пород; кроме того, без сомнения, аналогичные процессы происходили в лополите Садбери и других массивах. Наоборот, образцы из района Чистого озера в Калифорнии представляют отдельные потоки, химические анализы которых приближаются по составу к ряду магматических жидкостей. Связь между этими потоками устанавливается с трудом, и нет таких признаков, по которым можно было бы сделать выводы, что все они являются дифференциатами одной материнской магмы. Таким образом, породы, представленные в силле Эндион и фациях потока Мичигана, нельзя прямо сравнивать с такими вулканическими породами, как лавы Чистого озера. Возможно, наблюдаемые различия в большей степени отражают различные моменты истории развития магмы, из которой взяты образцы, чем региональные различия в природе петрографических провинций или эпох. Возможность таких различий не исключена, но требуется больше данных и необходимы исследования новых групп пород. Породы, являющиеся результатом дифференциаций, должны быть рассмотрены с точки зрения геологических условий их местонахождения, а также химического различия. Можно ожидать большого разнообразия типов пород и их рядов (серий) в результате изменений, происходящих при кристаллизационной дифференциации вследствие изменения физических условий. Интересно отметить, что в опубликованных работах по трем группам образцов, а именно по потокам Мичигана, силлу Эндион и гранитам центрального Техаса, особое внимание было уделено возможному действию минерализаторов и их роли в дифференциации.

Бродерик [6, стр. 503—558] особо подчеркивает значение переноса в газовой фазе, считая его механизмом, вызывавшим дифференциацию в мичиганских потоках. Но распределение кобальта и никеля в потоках показывает, что кристаллизационная дифференциация с осаждением тяжелых кристаллов не может игнорироваться. Если распределение меди, цинка и других составляющих объясняется переносом в газовой фазе,

этот механизм ясно действенен до тех пор, пока кристаллизационная дифференциация магмы не дойдет до такой степени, когда никель в основном свяжется в ранних кристаллах оливина. Таким образом, не пытаясь уменьшить значение ценной работы Бродерика, мы можем поставить вопрос о том, сколько встречается силикатов, перенесенных летучими элементами, особенно в газовой фазе, и до какой степени «силикаты» переносились ими (Боуэн [54, стр. 296]).

Кристаллизация раннего, богатого магнием оливина обеднит магму никелем и, в меньшей степени, кобальтом. Фогт обратил внимание на тесную связь, которая должна существовать между кристаллизационной дифференциацией, дающей нориты, и генезисом никелевых месторождений. Недостаток места не позволяет нам обсудить подробнее теорию Фогта, но все же о ее некоторых положениях необходимо упомянуть. Фогт полностью принимает положение, что никель концентрируется в ранних фракциях оливиновых кристаллов, выпадающих из магмы. Поэтому он принимает без доказательств, что эти кристаллы осадились, а затем переплавились и дали первично обогащенную магму, из которой никель выделился в жидкой сульфидной фазе, или что никель был перенесен из силикатных соединений в сульфидные вследствие следующей химической реакции:

„FeS + Ni-катион в силикатном соединении
$\rightleftarrows$ NiS + Fe-катион в силикатном соединении" (Фогт [47, стр. 253]).

Ввиду того что никель показывает меньшее стремление к концентрации в орторомбических пироксенах, чем в оливине, реакция между оливином и раствором, дающая бронзит или гиперстен, может вернуть никель магме, давая возможность его последующей концентрации в рудных месторождениях.

Дальнейшие предположения по этому поводу, видимо, будут не обоснованны. Кнопф [55, стр. 347], например, сделал вывод, что никелевые месторождения Садбери являются результатом замещения, которое зависит от трещин и значительно моложе норита.

ВЫВОДЫ

1. Распределение меди, цинка, никеля и кобальта в потоках Кирсарджа и Гринстона в Мичигане может быть сопоставлено с распределением главных химических элементов. Никель и кобальт тесно связаны с MgO и CaO, в то время как медь и цинк, видимо, связаны с распределением железа.

2. Черты, характерные для мичиганских потоков, были выявлены и в силле Эндион в Миннесоте. Содержание меди в изверженных породах из Миннесоты как в кислых, так и в основных, в 3 или 4 раза больше, чем в тех же породах других районов, за исключением медного района Мичиган.

3. Заметное сходство обнаруживают химические анализы гранитных пород горы Сан-Франсуа в Миссури и возвышенности Льяно в Техасе. Это сходство выражается также в близком содержании тяжелых металлов в этих породах. Приводим некоторые средние данные для сравнения: SiO_2 — Техас 73,2%, Миссури 73,2%, Миннесота 72,3%; свинец — Техас 0,0025%, Миссури 0,0023%, Миннесота 0,0020%; цинк — Техас 0,0080%, Миссури 0,009%, Миннесота 0,006%; медь — Техас 0,001%, Миссури 0,001%, Миннесота 0,004%; никель — Техас 0,0003%, Миссури 0,0003%, Миннесота 0,0004%.

4. Медь, свинец и цинк были определены в 10 образцах района Чистого озера в Калифорнии. Результаты, нанесенные на диаграмму, дают удивительно ровные кривые.

5. Гранофировые фации медфордского диабаза содержат больше свинца и цинка, чем нормальные фации, но меньше меди, никеля и кобальта. Анализы гранита из района Белых гор в Нью-Гемпшире и натрового амфибола, выделенного из этой породы, показывают, что весь присутствующий в граните цинк может быть отнесен за счет амфибола, в то время как значение этого минерала как концентратора меди и свинца очень невелико.

6. Молибден и бериллий показывают большое химическое родство к гранитам, богатым кремнием. Это не противоречит известной тенденции этих элементов к концентрации в пегматитовых дифференциатах.

7. Свинец в изверженных породах показывает тесную связь с калием, хотя не весь свинец приурочен к калиевым минералам. Некоторое его количество может присутствовать в виде галенита, как указывалось Гольдшмидтом.

8. Цинк имеет большое химическое родство к железу и входит в виде изоморфной примеси в такие минералы, как ильменит, магнетит, пироксены, амфиболы и биотиты. Добавочные малоизвестные факторы, видимо, влияют на его распределение. Окись марганца является весьма хорошим показателем для цинка в изверженных породах.

9. Среднее отношение Zn/Cd было определено нами как 500 : 1.

10. На медь, как и на цинк, влияет распределение железа, хотя цинк обычно встречается в большом количестве в гранитных породах, а медь встречается предпочтительно в основных. Присутствие меди, главным образом в виде сульфидов, особенно в основных и изверженных породах точно установлено. Возможно, содержание меди определяют другие факторы, а не содержание серы в магме. Таким образом, высокое содержание серы не является критерием высокого содержания меди в изверженных породах.

11. Никель явно предпочитает основные, богатые магнием изверженные породы, а оливин является главным никеленосным силикатом. Ранние фракции железомагниевых минералов обычно обогащены никелем, в результате чего содержание его в оливинах возрастает с содержанием Mg_2SiO_4.

12. Кобальт меняется по содержанию линейно вместе с магнием, причем отношение Co/MgO приблизительно равно 0,00066 : 1. Это значение может служить для довольно точных предсказаний о содержании кобальта в обычных изверженных породах. Из этого отношения можно установить средний процент кобальта в изверженных породах земной коры в 0,00023%.

13. Второй метод определения количеств редких элементов в земной коре основан на эмпирической связи между кремнекислотой и редкими элементами и на знании степени распространения пород, характеризующихся различным содержанием кремнекислоты.

Возможные количества тяжелых элементов в земной коре были получены этими методами.

14. В соответствии с настоящим исследованием дальнейшее изучение должно вестись не только для групп пород, но и для минералов, составляющих эти породы. Поскольку имеются данные, указывающие на зависимость распределения металлических составляющих магмы от процессов магматической дифференциации (которые тоже следует изучать), следует заняться трудной проблемой объяснения того, как эти металлы концентрируются, переносятся и отлагаются, образуя рудные залежи.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. B. Sandel, Determination of Chromium, Vanadium and Molybdenum in Silicate Rocks, „Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.", **VIII** (1936).
2. E. B. Sandell, Determination of Small Amounts of Beryllium in Silicates, „Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.", **XII** (1940).
3. E. B. Sandell, Determination of Copper, Zinc and Lead in Silicate Rocks, „Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.", **IX**, 464—469 (1937).
4. E. B. Sandell, Determination of Cadmium in Silicate Rocks, „Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.", **XI** (1939).
5. E. B. Sandell, R. W. Perlich, Determination of Nickel and Cobalt in Silicate Rocks, „Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.", **XI**, 309—311 (1939).
6. T. M. Broderick, Differentiation in Lavas of the Michigan Keweenawan, „Bull. Geol. Soc. Amer.", **XLVI**, 503—558 (1935).
7. B. S. Butler, W. S. Burbank, The Copper Deposits of Michigan, „U. S. Geol. Surv. Prof. Paper" **144** (1929).
8. T. M. Broderick, C. D. Hohl, Differentiation in Traps and Ore Deposition, „Econ. Geol.", **XXX** (1935).
9. N. L. Bowen, The Broader Story of Magmatic Differentiation, Briefly Told, „Ore Deposits of the Western States; „Am. Inst. Min. Met. Eng.", 1933.
10. C. N. Fenner, Pneumatolytic Processes in the Formation of Minerals and Ores, „Ore Deposits of the Western States" (1933).
11. T. L. Walker, Magmatic Differentiation as Shown in the Nickel — Intrusive of Sudbury, Ontario, „Contr. Can. Min.", No. 38 (1935).
12. G. M. Schwartz, A. E. Sancberg, Rock Series in Diabase Sills at Duluth, Minnesota, „Bull. Geol. Soc. Am.", **LI**, 1135—1172 (1940).
13. A. Winslow, Lead and Zinc Deposits, „Mo. Geol. Surv.", **VII** (1894).
14. C. Tolman, Goldich, The Granite, Pegmatite and Replacement Veins in the Sheahan Quarry, Graniteville, Missouri, „Am. Min.", **XX**, 229—239 (1935).
15. S. Paige, Llano — Burnet, Texas, „U. S. Geol. Surv.", **183** (1912).
16. E. H. Sellards, C. L. Baker, The Geology of Texas, „Univ. Tex. Bull.", **3401** (1934).
17. H. B. Stenzel, V. E. Barnes, A Bismuth-Molybdenum Prospect (Kiam Prospect) of Llano County, Texas, „Univ. Tex. Bull.", **3945**, 911—922 (1940).
18. S. S. Goldich, Evolution of the Central Texas Granites, „Journ. Geol.", **XLIX**, 697—720 (1941).
19. C. A. Anderson, Volcanic History of the Clear Lake Area, California, „Bull. Geol. Soc. Am.", **XLVII**, 629—664 (1936).
20. G. F. Becker, Geology of the Quicksilver Deposits of the Pacific Slope, „U. S. Geol. Surv. Mono.", **13** (1888).
21. F. W. Clark, Analyses of Rocks and Minerals, „U. S. Geol. Surv. Bull.", **419** (1910).
22. M. P. Billings, Paleozoic Age of the Rocks of Central New Hampshire, „Science", **LXXIX**, 55 56 (1934).
23. R. I. Dickey, Geology of the Devil's Slide, New Hampshire, (Master's thesis, Washington University, St. Louis, 1934).
24. R. W. Chapman, C. R. Williams, Evolution of the White Mountain Magma Series, „Am. Min.", **XX**, 512—515 (1935).
25. V. M. Goldschmidt, The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks, „Journ. Chem. Soc." (1937) (библиография на стр. 672). Кроме того серия: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, „Skrifter Norske Vid. — Akad. Oslo I. Mat. Natur. Klasse", **I—IX** (1923—1937).
26. W. F. Hillebrand, Distribution and Quantitative Occurrence of Vanadium and Molybdenum in Rocks of the United States, „Am. Journ. Sci.", **VI**, 4th ser., 209 (1898). „U. S. Geol. Bull. Surv. Bull", **167**, 49 (1900).
27. J. B. Ferguson, The Occurrence of Molybdenum in Rocks with Special Reference to Those of Hawaii, „Am. Journ. Sci.", **XXXVII**, 4th ser. (1914).
28. G. Hevesy, R. Hobbie, Die Ermittlung des Molybdän- und Wolframgehaltes von Gesteinen „Zeitschr. f. anorg. allgem. Chem.", **CCXII** (1933).
29. V. M. Goldschmidt, C. Peters, Zur Geochemie des Berylliums, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math.-physik. Kl." (1932).
30. V. M. Goldschmidt, H. Hauptmann, C. Peters, Über die Berücksichtigung seltener Elemente bei Gesteinsanalysen, „Naturwiss.", **XXI** (1933).
31. S. F. Hillebrand, Geology and Mining Industry of Leadville, „U. S. Geol. Surv. Mono". **XII** (1886).
32. J. D. Robertson, „Mo. Geol. Surv.", **VII** (1894).
33. J. B. Harrison, Report on Petrography of Cuyuni and Mazaruni Districts (Georgetown: Demerara, 1905).

34. A. M. Finlayson, Problems of Ore-Deposition in the Lead and Zinc Veins of Great Britain, „Quart. Journ. Geol. Soc. London", **LXVI** (1910).
35. F. W. Clarke, G. Steiger, The Relative Abundance of Several Metallic Elements, „Journ. Wash. Acad. Sci.", **IV** (1914).
36. J. A. Smythe, „Trans. Nat. Hist. Soc. Northumberland", Durham and Newcastle — upon-Tyne (1930).
37. G. Hevesy, R. Hobbie, Lead Content of Rocks, „Nature", **CXXVIII**, 1038 (1931).
38. V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, **IX**, Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten, „Nature", No. 4 (1937).
39. F. W. Clarke, H. S. Washington, The Composition of the Earth's Crust. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 127 (1924).
40. I. and W. Noddack, Die Häufigkeit der chemischen Elemente, „Naturwiss.", **XVIII** (1930).
41. I. and W. Noddack, Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente, „Svensk. Kem. Tid", **XLVI** (1934).
42. J. H. L. Vogt, Ueber die Concentration des ursprünglich fein vertheilten Metallgehaltes zu Erzlagerstätten, „Zeit. f. prakt. Geol." (1898).
43. F. W. Clarke, Data of Geochemistry, „U. S. Geol. Surv. Bull." **770** (1924).
44. F. F. Grout, Keweenavan Copper Deposits, „Econ. Geol.", **V**, 471 (1910).
45. R. Broderick, Differentiation in Traps, „Econ. Geol.", **V**, 303 (1935).
46. J. C. Reed, Nickel Content of an Alaskan Basic Rock, „U. S. Geol. Surv. Bull." 897 — D (1939).
47. J. H. L. Vogt, Nickel in Igneous Rocks, „Econ. Geol.", **XVIII**, 307—353 (1923).
48. N. L. Bowen, The Evolution of the Igneous Rocks, Princeton: Princeton University Press, 1928.
49. W. A. Richardson, G. Sneesby, The Frequency-Distribution of Igneous Rocks. I. Frequency-Distribution of the Major Oxides in Analyses of Igneous Rocks, „Min. Mag.", **XIX** (1922).
50. G. Hevesy, „Fortschr. Min. Krist., u. Petrog.", **XVI** (1932).
51. F. Grout, Petrography and Petrology, New York, McGraw-Hill Book Co., 1932.
52. A. F. Biddington, Correlation of Kinds of Igneous Rocks with Kinds of Mineralization, „Ore Deposits of the Western States, Am. Inst. Min. Met. Eng.", 350—386 (1935).
53. P. Niggli, Ore Deposits of Magmatic Origin, Thomas Murby & Co., London, 1929.
54. N. L. Bowen, The Evolution of the Igneous Rocks, Princeton, 1928; русский перевод: Боуэн Н. Л., Эволюция изверженных пород, ОНТИ. М., 1934.
55. A. Knopf, Petrology, chapter in Geology, 1888—1938, Fiftieth Anniversary Volume, New York, „Geol. Soc. Am." (1941).

Т. Г. САХАМА

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОРОДАХ ЮЖНОЙ ФИНСКОЙ ЛАПЛАНДИИ[1]

Предлагаемая работа охватывает область южной финской Лапландии, геологически изученную Миккола. Работа была начата осенью 1940 г. в Геологическом государственном управлении Финляндии, а необходимые спектральные лабораторные исследования были выполнены в геохимической лаборатории Минералого-геологического института университета в Хельсинки.

ВВЕДЕНИЕ

Геохимические исследования, развившиеся в последнее время как особая ветвь геологических наук, благодаря работам школ Гольдшмидта, И. и В. Ноддак, а также Хевеши[2] особенно расширили наши познания о накоплении и распределении рассеянных элементов в породах.

При этом не только были критически переоценены ранние наши представления, но также добыты новые данные, получившие физико-химическое обоснование. Вследствие этого, в настоящее время нам известна геохимия большинства рассеянных элементов.

Такое положение в области геохимических знаний о рассеянных элементах ставит геолога, ведущего региональные работы, перед новым методом исследования. При решении вопросов о генезисе сильно или ультраметаморфизованных пород, о магматическом родстве известных интрузивных массивов, о возможной стратиграфической общности данных горизонтов осадочных пород и т. д. геолог должен помнить, что сопоставление состава акцессорных элементов предоставляет ему такие данные, которые не могут дать обычные химико-аналитические исследования.

До настоящего времени подобные исследования для характеристики даже хорошо изученных формаций применялись крайне редко. Причину этого следует искать в том, что в рамках обычного петрографического исследования пород количественно изучается только небольшая часть рассеянных элементов, во избежание углубления в вопросы обогащения и частично из-за отсутствия приемлемых и легко выполнимых химико-аналитических методов определения.

Из элементов, которые обычно даются в химических анализах, выделяются Ti, Mn и P. В «полных» анализах, кроме того, часто приводятся еще Zr, F, Cl, CO_2, Ba и др.

---

[1] T. G. Sahama, Spurenelemente der Gesteine im südlichen finnisch-Lapland." Bull. de la commission géologique de Finlande, No. 135, Helsinki (1945).

[2] Автор при этом „забывает" упомянуть работы В. И. Вернадского по скандию, индию, цезию и другим элементам, произведенные в 1908—1916 гг. и опубликованные в „Известиях Академии наук", на которые он позже сам ссылается. — *Прим. ред.*

Если же принять во внимание рассеянные элементы, доступные для определения современными спектрографическими методами, то легко заметить, что вышеприведенный перечень элементов ни в коем случае не может отражать характерных особенностей состава акцессорных элементов породы. Кроме того, для петрографических целей число произведенных анализов, как правило, бывает весьма малым, и сделать по ним какие-либо общие (региональные) заключения об акцессорных элементах невозможно. Химический состав одной данной формации или даже одного интрузивного массива практически никогда не бывает вполне постоянным, а варьирует в различных частях в определенных пределах. Если же состав породы в ряде характерных пунктов известен, то подобные колебания в составе, касающиеся главных породообразующих элементов, освещаются либо полевыми наблюдениями, либо микроскопическим изучением. Для большинства рассеянных элементов это невозможно.

Единственным выходом может явиться выполнение столь большого числа анализов, что на их основе становится возможным выяснение путем статистических расчетов общей картины распределения рассеянных элементов. В соответствии с этим изучение рассеянных элементов нуждается в использовании значительного количества анализов, выполнение которых возможно только при применении спектрографических методов, значительно менее трудоемких по сравнению с химико-аналитическими операциями.

Для финского архея избранное направление изучения рассеянных элементов заслуживает предпочтения.

Следует, однако, здесь же добавить, что наибольшая опасность, которую содержит в себе подобная новая точка зрения, заключается в том, что значение ее часто преувеличивается даже по сравнению с другими, возможно более детальными, методами исследования и выводы обосновываются односторонне, на результатах только одного нового приема изучения.

Новые и пока что мало употреблявшиеся приемы исследования при геологических съемках, среди которых изучение рассеянных элементов является только одним из приемов, должны проводиться совместно с обычными полевыми и лабораторными работами геолога-съемщика, чтобы стать действительно полезными.

Более того, при современном состоянии науки представляется гораздо более важным не решение региональных вопросов на основе изучения рассеянных элементов, а, наоборот, объяснение причин присутствия и распределения рассеянных элементов, опираясь на ранее твердо установленные данные по региональной геологии. Например, выбирается определенная область финского архея, региональная геология которой уже известна и у которой остальные особенности вполне благоприятны для решения поставленной задачи, а затем во всех встречающихся породах определяются рассеянные элементы.

При современном состоянии наших знаний такая «перевернутая» постановка проблемы региональной геохимии рассеянных элементов — единственно правильная, так как мы до сих пор не знаем достаточно твердо основных условий нахождения рассеянных элементов в разных случаях.

Представляется наиболее желательным на основе изучения выбранного района получить дополнительные данные по геохимии рассеянных элементов, прежде чем использовать эти элементы как геологические индикаторы.

Имея в виду указанные цели, для нашего исследования избрана область южной финской Лапландии, породы которой были превосходно изучены Миккола [47] при составлении геологической карты. В пределах возможностей все встреченные породы изучались этим автором в генетическом и стратиграфическом отношении, благодаря чему названная территория представляет область, более известную, чем многие другие, ближе расположенные районы страны. Следует особо отметить, что данный район благодаря своему удачному положению в центре наиболее северных областей распространения Карелид содержит обилие пород различного петрографического состава и стратиграфического положения.

В качестве материала для исследования были использованы коллекции, собранные сотрудниками Геологической государственной службы Финляндии при геологосъемочных работах в упомянутой области. Положительная сторона этого обстоятельства в том, что пробы пород были взяты объективно, без какого-либо особого подбора, который мог бы невольно привести к появлению проб, относительно выделяющихся по содержанию рассеянных элементов.

В ходе работы выявилась необходимость статистического подхода при использовании результатов анализов для характеристики отдельных формаций. Для этого были вычислены средние содержания по отдельным определениям, приготовлены и проанализированы средние смешанные пробы из имевшихся отдельных проб каждой формации. Однако все время имелось в виду, что использование только одного такого метода отнюдь не может дать удовлетворительное решение поставленных вопросов. Вряд ли допустимо оперировать среднеарифметическими величинами без необходимой осторожности. Наоборот, в ходе работы была безусловно доказана необходимость принимать во внимание при окончательном синтезе результаты отдельных определений и их колебания.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК (ОБЗОР)

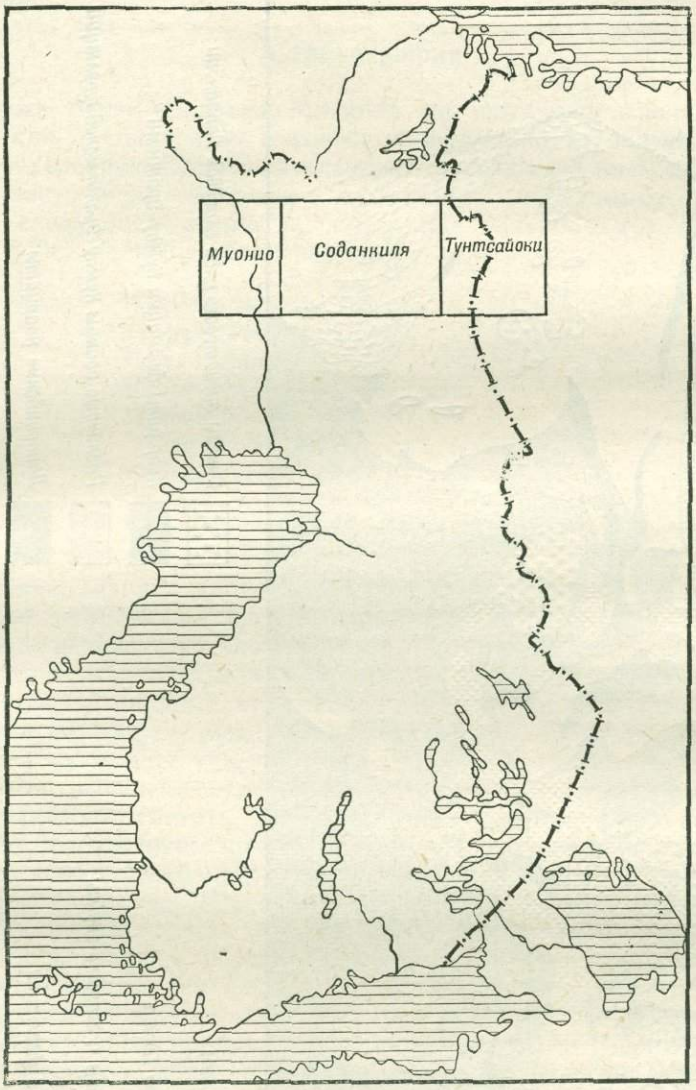
Географическое и геологическое положение области

Область, являющаяся предметом изучения в данной работе, охватываемая тремя топографическими листами Муонио, Соданкиля и Тунтсайоки, протягивается от шведской границы на западе через всю южную Лапландию до прежней границы Финляндии и СССР на востоке (фиг. 1). На юге эта область ограничена тремя листами Илиторнио, Рованиеми и Куолоярви, описания которых были даны Хакманом в 1918 г. [31] и Хакманом и Вилькманом в 1929 г. [34]. Сопредельные районы на севере до сих пор еще не покрыты геологической съемкой. Правда, для отдельных их участков имеются специальные исследования, не дающие, однако, полной, лишенной пробелов картины для всей территории.

Как видно на геологической карте (фиг. 2), значительная часть области сложена различными кварцитами и сланцами. Эти осадочные породы, сопровождаемые амфиболитами, зеленокаменными породами и туфами, очевидно, представляют северное продолжение карельской сланцевой зоны и образуют собственно главное ядро южной Лапландии. Географически карельская зона граничит на севере и северо-востоке с огромной дугой гранулитов, из которой небольшая часть попадает на листы Соданкиля и Тунтсайоки.

Восточнее зоны сланцев, так же как и далее на юге, преобладают гнейсо-граниты и гранито-гнейсы, принадлежащие к наиболее древним изверженным породам Финляндии и образующие основание карельской сланцевой формации. Этот гнейсо-гранитовый комплекс прерывается

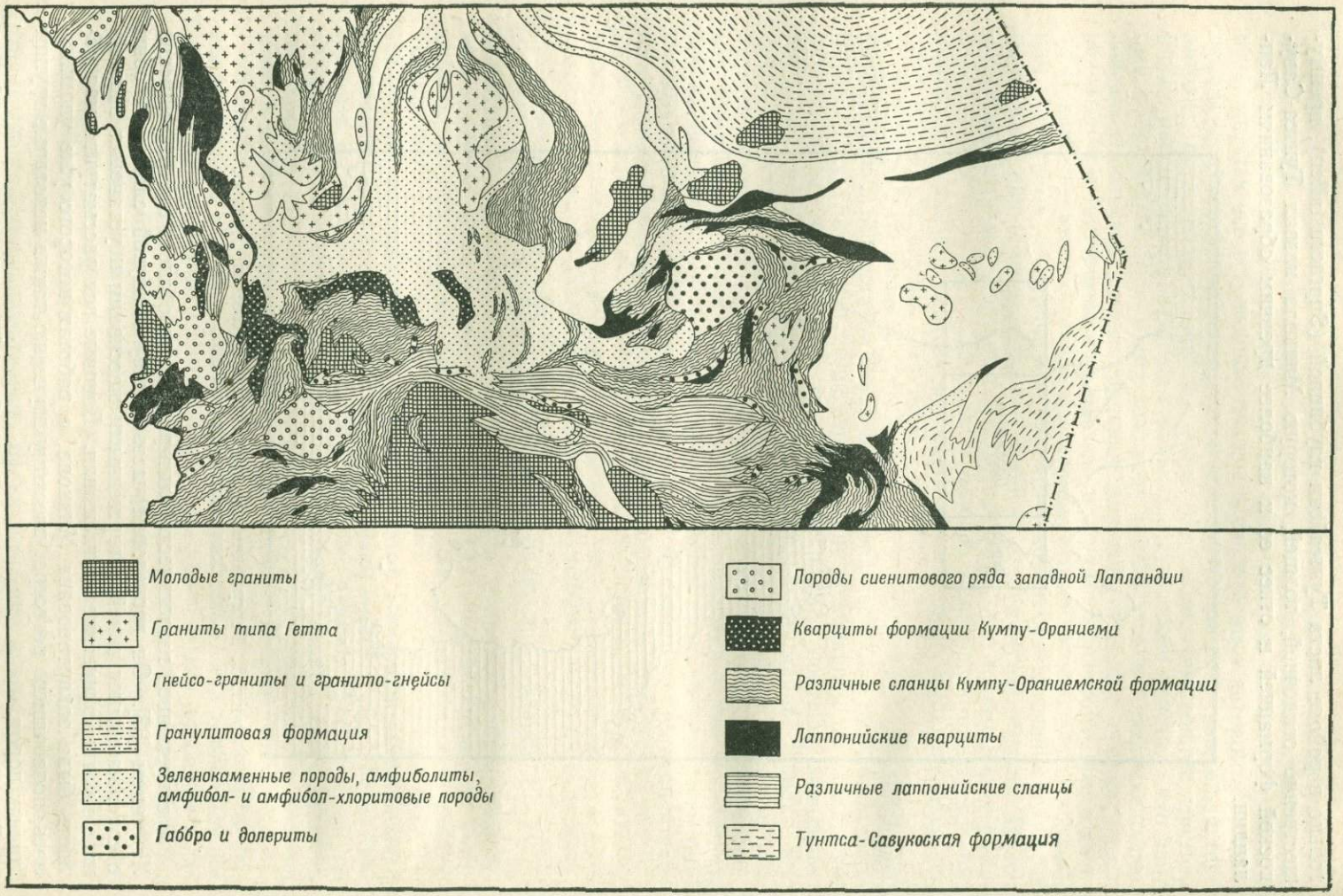
только в районе листа Тунтсайоки глубинной (Supracrustallen), преимущественно осадочной, толщей, которую Миккола назвал Тунтса-Савукоской формацией и отнес ее к наиболее древним образованиям Лапландии.



Фиг. 1. Географическое расположение листов Муонио, Соданкиля и Тунтсайоки.

В современной геологической литературе эта область впервые описана Хакманом [33]. Он исследовал часть вышеупомянутой сланцевой зоны с содержащимися в ней изверженными массивами и установил важнейшие стратиграфические соотношения. Впервые вся рассматриваемая область была закартирована Миккола, о работах которого уже упоминалось, подвергшего петрографическому изучению также некоторые группы горных пород.

В соответствии с изложенной проблемой автор не имел намерения в дальнейшем повторять все полученные Миккола результаты



Фиг. 2. Схематическая геологическая карта южной Лапландии.

о петрографо-стратиграфических соотношениях пород района. Однако представляется целесообразным привести главнейшие выводы, имеющие значение для наших последующих заключений.

Краткое изложение работы Миккола недавно было сделано Эскола [13].

Стратиграфия

Как уже было показано Миккола на основании предшествующих исследований, большинство массивов и формаций исследуемой области имеет определенную последовательность образования во времени.

При настоящем состоянии изученности, повидимому, наилучшей является следующая схема, предложенная Миккола (от более молодых — к более древним образованиям):

Наиболее молодые граниты
Гранулитовая формация
Гетта-граниты
Кумпу-Ораниемская формация
Лаппонийская формация { вулканиты и т. д. / кварциты и сланцы }
Силлиманитовые гнейсы западной Лапландии
Гнейсо-граниты и гранито-гнейсы
Тунтса-Савукоская формация

При сопоставлении данной схемы разделения пород мы располагали некоторыми отправными пунктами, которые, судя по всему, могут считаться окончательно установленными. Прежде всего совершенно очевидно, что Тунтса-Савукоская формация представляет собой наиболее древние породы района и что гнейсо-граниты и гранито-гнейсы, по крайней мере в их современном облике, моложе ее. Принимала ли Тунтса-Савукоская формация участие в карельской складчатости, пока еще не может быть выяснено окончательно. С другой стороны, в этом обзоре следует особенно отметить, что гранулитовая формация в ее современном облике, по более ранним представлениям либо объединявшаяся с гнейсо-гранитами (Седерхольм [58]), либо относившаяся даже к более древним формациям (Баклунд [3]), в приведенной таблице по Миккола нашла свое место среди наиболее молодых гранитов. Из числа последних Гетта-граниты представляют позднеорогеническую группу гранитов Карелид; «молодые» граниты (по Седерхольму, «посткалевийские» граниты) напротив, являются посторогенной интрузией. Гранулитовая формация занимает между ними промежуточное положение. Ее современная структура, *так же как и минерально-фациальные особенности, выражающиеся* в проявлении гранулитовой фации (по Эскола), повидимому, обязана возникновению этой формации в последние фазы Карельской складчатости, чем она заметно отличается от гнейсо-гранитов.

Напротив, выделение особой Лаппонийской формации следует считать временным. Кажется вероятным, что различные вулканиты и связанные с ними яшмо-кварциты в значительной части являются более юными, чем главная масса осадочных лаппонийских пород — кварцитов и сланцев. Возможно также, что силлиманитовые гнейсы, распространенные исключительно в западной части области, представляют собой только нижний горизонт Лаппонийской формации. Различия между Лаппонийской и Кумпу-Ораниемской формациями еще недостаточно выявлены.

Таблица 1

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И КОЛИЧЕСТВЕННО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГНЕЙСО-ГРАНИТОВ ЮЖНОЙ ЛАПЛАНДИИ

Окислы	Анализ				
	1	2	3	4	5
	А. Весовые %				
SiO_2	67,40	69,77	72,29	74,36	75,79
Al_2O_3	16,45	15,67	13,93	11,79	12,32
Fe_2O_3	0,96	0,64	1,04	1,61	0,92
FeO	2,01	2,09	1,08	2,19	1,19
MnO	0,05	0,04	0,02	0,08	0,02
MgO	1,25	1,07	0,43	0,00	0,26
CaO	3,74	3,63	1,14	1,34	1,02
Na_2O	4,77	4,36	4,10	3,90	3,29
K_2O	1,75	1,62	4,69	3,69	4,41
TiO_2	0,43	0,48	0,33	0,35	0,25
P_2O_5	0,22	0,17	0,08	0,15	0,07
H_2O^+	0,50	0,57	0,55	0,29	0,52
H_2O^-	0,17	0,08	0,09	0,19	0,11
Сумма	99,70	100,19	99,77	99,94	100,17
	Б. Молекулярное соотношение				
SiO_2	1 118	1 157	1 199	1 233	1 257
Al_2O_3	161	153	136	115	121
Fe_2O_3	6	4	7	10	6
FeO	28	29	15	31	17
MnO	1	1	0	1	0
MgO	31	27	11	—	6
CaO	67	65	20	24	18
Na_2O	77	70	66	63	53
K_2O	19	17	50	39	47
TiO_2	5	6	4	4	3
P_2O_5	7	1	1	1	1
H_2O^+	28	32	31	16	29
H_2O^-	9	4	5	11	6
	В. Количественно-минералогический состав, определенный подсчетом под микроскопом (объемные %)				
Кварц	30,8	41,0	28,2	27,2	39,8
Микролин	—	—	28,6	21,5	22,9
Плагиоклаз и его номер	54,8 (23)	42,6 (20)	37,2 (24)	39,1 (28)	31,0 (23)
Биотит	12,8	10,9	3,3	—	6,5
Роговая обманка	—	—	—	11,1	—
Эпидот	0,5	3,9	—	—	—
Серицит	0,3	0,3	2,2	—	0,2
Титанит	0,1	0,4	—	0,3	—
Апатит	0,4	0,2	0,1	0,1	0,2
Циркон и др.	Следы	0,2	Следы	0,7	—
Рудные минералы	0,1	0,5	0,4	Следы	Следы

1 — гнейсо-гранодиорит; Кемийон Ваатикоски, Савукоски.
2 — гнейсо-гранодиорит; Варийэки, Савукоски.
3 — гнейсо-гранит; Сараккаваара, Савукоски.
4 — гнейсо-гранит; Помоваараи Кусипаа, Соданкиля.
5 — гнейсо-гранит; Западный Сотатунтури, Савукоски.

Помимо пород, указанных в этом сопоставлении, заслуживают упоминания два ряда интрузивных пород, принимающих участие в геологическом строении южной Лапландии. К ним относятся, с одной стороны, различные габбро и долериты, с другой — породы сиенитового ряда западной Лапландии. Стратиграфическое положение обоих рядов интрузивных пород не выяснено. Габбро и долериты явно принадлежат к различным группам и имеют только петрографическую общность. В сиенитовом ряду руководящим оказывается также петрографическое сходство различных его членов.

Тунтса-Савукоская формация

Как уже упоминалось, Тунтса-Савукоская формация образует наиболее древнюю группу пород района. Она состоит из различных гнейсов, преимущественно осадочного происхождения, по своему составу варьирующих от встречающихся в подчиненном количестве остаточных осадочных пород, даже типичных кварцитов, до богатых алюминием сланцев включительно. Породы этой древнейшей формации в общем не отличаются по своему минеральному и химическому составу от более юных лаппонийских сланцев Кумпу-Ораниеми и геохимически могут быть отнесены к той же категории пород. В структурном отношении породы Тунтса-Савукоски более грубозернисты, хотя тонкозернистые разности не так уж редки. Они часто основательно деформированы и отличаются более отчетливо выраженным «гнейсоподобным» обликом.

Гнейсо-граниты и гранито-гнейсы

Гнейсо-граниты и гранито-гнейсы, занимающие на востоке значительные пространства, часто рассматриваются как прямое продолжение массивов, обнажающихся южнее. Эти породы, еще по схеме Седерхольма, были отнесены к наиболее древним изверженным породам финского архея. Они слагают основание лаппонийских сланцев и вулканитов и, повидимому, в результате денудации служили существенным источником материала для образования лаппонийских осадков. Как и в более южных районах, эти породы обладают гранитным, местами почти гранодиоритовым составом, хотя в среднем кальциево-натровые полевые шпаты преобладают над калиевыми полевыми шпатами. Среди темноцветных составляющих преобладает биотит; роговая обманка выступает в явно подчиненных количествах. Иногда встречается эпидот.

Чтобы получить представление о химизме этих пород, было сделано 5 анализов проб, по возможности представлявших различные типы пород, рассчитанных затем на молекулярные отношения. Кроме того, при помощи интеграционного столика был определен минералогический состав пород (см. табл. 1).

Силлиманитовые гнейсы западной Лапландии

Силлиманитовые гнейсы, широко распространенные в западных частях района, представлены преимущественно сильно рассланцованными породами, в которых первичные структуры проследить невозможно. Они весьма обогащены кварцем и содержат в подчиненных сильно меняющихся количествах микроклин. Из слюд чаще встречается биотит, чем мусковит. Чрезвычайно характерно нахождение силлиманита, местами, тем не менее, отсутствующего.

В северных частях западной Лапландии в породах часто отмечается более или менее отчетливая мигматизация; южнее, у Кирхшпиль-Колари, напротив, инъекции гранитного материала едва заметны. По Миккола, это происходит особенно часто при соприкосновении силлиманитовых гнейсов с древними осадочными отложениями, состав которых при подобном метаморфизме в общем мало изменяется.

Лаппонийские кварциты и сланцы

Осадочные породы Лаппонийской формации, различного рода кварциты и сланцы, разделяются на 4 главные группы.

Среди настоящих осадочных пород широко распространены кварциты. Иногда это довольно чистые кварцевые породы, часто содержащие серицит и микроклин и иногда плагиоклаз. Присутствие полевых шпатов во многих случаях связано с начальной гранитизацией, в особенности прослеживающейся в западных частях района. Достоверных древних аркозовых песчаников не наблюдалось.

Из трех других групп лаппонийских пород наибольшее распространение имеют сланцы, обозначенные на карте как «лептитовые и родственные им сланцы». Это кварц-полевошпатовые сланцы различного рода, которые, кроме того, содержат слюду и роговую обманку. Геохимически они представляют собой глинистые продукты выветривания, варьирующие по составу и поэтому имеющие в настоящее время различный облик. Химические анализы этих пород не делались, однако нет никаких оснований предполагать, что они в среднем отличаются по своему химическому составу от обычных глинистых сланцев.

Третья группа пород, изредка появляющаяся в Лаппонийской формации и имеющая самостоятельное распространение в Кумпу-Ораниемской формации, состоит из сланцев, весьма обогащенных алюминием (о них см. ниже в связи с описанием Кумпу-Ораниемской формации).

Три названные группы сланцев встречаются как в Лаппонийской, так и в Кумпу-Ораниемской формациях, хотя и имеют в том и другом случае несколько различное происхождение. Напротив, последняя группа так называемых «черных сланцев» относится исключительно к Лаппонийской формации. Она отличается весьма изменчивым составом. Иногда это остаточные граувакки, но чаще это тонкозернистые сланцы (филлиты), образованные из продуктов гидролиза, местами содержащие графит и в значительных количествах сульфиды. Содержание окисных железорудных минералов часто бывает весьма высоким.

Основные вулканиты Лаппонийской формации

Наряду с вышеупомянутыми кварцитами и сланцами Лаппонийская формация отличается исключительно широким распространением основных вулканитов. Это настоящие эффузивы, но среди них имеются также и гипабиссальные породы, в которых главную роль играют зеленокаменные породы. Вулканиты характеризуются отчетливой альбитизацией, содержат темноцветные минералы, главным образом амфибол, а также пироксен и хлорит и, кроме того, часто карбонат. Гипабиссальные разности представлены альбитовыми диабазами или альбитовыми породами (карьялиты). Известны переходы от них к настоящим амфиболитам.

Ультраосновные члены лаппонийских вулканитов преимущественно метаморфизованы в амфибол-хлоритовые породы.

Яшмо-кварциты Лаппонийской формации

В Лаппонийской формации, помимо частично кластических осадочных кварцитов, играющих в ней значительную роль, появляются, в связи с вышеописанными основными вулканитыми, так называемые яшмо-кварциты, впервые выделенные Хакманом [32].

Эти породы, с которыми связаны значительные железорудные проявления в районе Порконен-Патаваара в Киттиля, отнесены Миккола к интравулканическим образованиям.

Кумпу-Ораниемская формация

В породах Кумпу-Ораниемской формации, как и в лаппонийских сланцах, отмечаются кварциты, «лептитовые и родственные им сланцы», а также сланцы, обогащенные алюминием. С другой стороны, здесь отсутствуют, как выше было отмечено, черные сланцы. Разделение пород формации на три упомянутые группы получает большое значение в той связи, о которой будет сказано ниже.

С геохимической точки зрения, кварциты в главной своей массе представляют собой остаточные продукты выветривания и содержат только химически наименее активный, инертный материал. Две другие группы сланцев, по классификации Гольдшмидта, принадлежат к гидролизатным осадкам. Между ними существует заметная разница. Как уже сообщалось при описании лаппонийских сланцев, «лептитовые и родственные им сланцы» отнесены к нормальным глинистым осадкам, которые, естественно, варьируют по составу в пределах определенных границ в зависимости от исходного материала, возникавшего при выветривании, условий его транспортировки и седиментации, а также, повидимому, в зависимости от дальнейшего метаморфизма.

В сланцах, богатых алюминием, подобная химическая параллелизация с другими глинистыми осадками не может быть проведена. Поскольку для настоящей работы этот вопрос имеет важное значение, на нем следует остановиться.

Миккола [47] привел 3 анализа сланцев, обогащенных алюминием (анализы 12—14). При этом было отмечено, что соответствующий анализу 12 слюдистый сланец из Келонтекема представляет собой только переходный тип к нормальным слюдяным сланцам группы «лептитовых и родственных им сланцев». Напротив, породы, соответствующие анализам 13 и 14, являются типичными представителями рассматриваемой группы сланцев.

Выполненные Миккола подсчеты количественно-минералогических составов нескольких образцов пород этой группы показывают, что и породы, представленные анализами 13 и 14, вполне типичны для группы «лептитовых и родственных им сланцев». Соответственно, среднее значение этих двух анализов мы можем рассматривать как типичное для богатых алюминием сланцев южной Лапландии. В табл. 2 даны эти средние значения. Для сравнения, в табл. 3 дается средний состав песчаников и глинистых осадков.

При сравнении средних составов песчаников, глинистых сланцев и южно-лапландских сланцев, обогащенных алюминием, намечается закономерное изменение в содержании большинства окислов от песчаников к сланцам. В особенности заметно увеличение в этом ряду Al_2O_3, Fe_2O_3 и TiO_2, а также отчетливое уменьшение SiO_2 и CaO. В то же время для щелочей и MgO никаких закономерных изменений не наблюдается.

Для объяснения особенностей химизма сланцев, богатых алюминием, следует использовать работу Эскола [10] о ленточных гляциальных глинах, и о сходных с ними докембрийских слюдистых сланцах и филлитах из Валимяки и Тампере. Эти глины и сланцы состоят из светлых и темных пропластков, чередование которых придает породам полосчатый облик. Светлые полосы в гляциальных глинах всегда более грубозернисты, чем темные; подобное первичное различие узнается и в современных структурах изученных докембрийских отложений.

Эскола дает ряд анализов темных и светлых пропластков, которые в общем показывают различия, подобные различиям между глинистыми осадками, с одной стороны, и богатыми алюминием сланцами южной Лапландии — с другой. Темная часть филлитов из Мессукиля близ Тампере имеет состав, не очень сильно отличающийся от среднего состава богатых алюминием сланцев.

Отклонение химического состава богатых алюминием сланцев южной Лапландии от состава нормальных глинистых осадков, вероятно, того же происхождения, что и в вышеописанных ленточных отложениях и глинах. Подобно темноцветным частям этих отложений, сланцы, богатые алюминием, возникли в результате относительно спокойного поступления тонкого материала при седиментации. Этот материал большей частью состоит, естественно, из продуктов гидролиза и свободен от механически захваченных тонкоизмельченных минеральных частиц. Таким образом, сланцы, богатые алюминием, представляют собою осадки, образованию которых предшествовало глубоко идущее выветривание с гидролитическим разрушением минералов, однако не сопровождавшееся сильным выщелачиванием кремнекислоты.

Итак, химизм богатых алюминием сланцев южной Лапландии рассматривается как продукт интенсивной механической дифференциации седиментационного материала. Это объяснение будет нами использовано в дальнейшем при разборе состава акцессорных элементов в породах.

Карбонатные породы

Как показывают данные Миккола, карбонатные породы представлены преимущественно доломитами, в то время как чистые известняки появляются только местами в западных районах. Карбонатные толщи могут быть разделены на две генетически различные группы. Одна из них — это настоящие осадочные породы, в которых частично присутствует кальцит и доминирует доломит. К другой группе относятся карбонатные породы, которые встречаются в связи с зеленокаменными породами Киттиля и в которых наряду с доломитом появляется, а местами даже преобладает сидерит. Породы второй группы явно вулканического происхождения, и во многих участках они даже переходят в альбитовые породы.

Миккола привел ряд анализов карбонатных пород. Поскольку попытка разделить обе группы карбонатов в ряде случаев наталкивалась на определенные трудности, они будут рассматриваться совместно.

Гранулитовая формация

Хотя гранулитовая формация в литературе неоднократно рассматривалась многими авторами, тем не менее эти породы сравнительно мало описаны петрографически. В последнее время краткие описания пород гранулитовой формации дали Миккола [45], Сахама [53], Кранк [38], а в самое последнее время — Миккола [47]. Но больше других этими породами

занимался Эскола. Однако его обстоятельные работы, кроме двух предварительных заметок [8 и 10], еще не опубликованы.

Химическая характеристика пород может быть получена из четырех анализов Хакмана [30] и одного анализа Эскола [10]. Поскольку в нашем распоряжении нет общей картины химизма пород, созданной Эскола, она будет воспроизведена путем сопоставления химического состава отдельных разновидностей гранулитовых пород. Следует только отметить, что породы гранулитовой формации представляют собой непрерывный ряд от кислых «нормальных гранулитов» до основных норитов, так называемых «норит-гранулитов», и даже до настоящих перидотитов. За исключением перидотитов, не рассматриваемых в данной работе, породы гранулитовой формации разделены по этому признаку на две группы. «Гранулиты гранулитовой формации» охватывают кислые, преимущественно лишенные пироксена породы, количественно преобладающие в строении всей толщи, в то время как под «норитами гранулитовой формации» следует понимать габброидные породы, содержащие преимущественно гиперстен.

Гетта-граниты и молодые граниты

Граниты типа Гетта, в своем наиболее типичном виде обнажаются в северо-западных участках области и представляют собой кислые интрузивы позднетектонического характера. Подобные же граниты обнажаются и восточнее, среди большого массива гнейсо-гранитов. Граниты этого типа прорывают окружающие породы, образуют жилы (апофизы) в гнейсо-гранитах, в карельских сланцах и т. д. и во многих местах обусловливают интенсивную мигматизацию.

Молодые граниты отличаются от гранитов типа Гетта тем, что они нигде не несут следов последующих деформаций.

По всему своему облику они послетектонические и повсеместно, насколько позволяет обнаженность, имеют спокойные четкие контакты. Наиболее тщательно эти граниты изучены на примере гранитов Наттанен (Миккола [44]). Их средний химический состав приведен в табл. 2.

Сиенитовый ряд западной Лапландии

Породы сиенитового ряда, обнажающиеся исключительно в западных районах рассматриваемой области, составляют группу, отдельные члены которой уже в поле заметно отличаются от других известково-щелочных интрузивных пород. В соответствии со свойственным им химизмом породы сиенитового ряда варьируют по своему составу от пород, которым в известково-щелочной серии отвечают граниты, точнее гранодиориты, до пород, соответствующих габбро, хотя последние в пределах финской части западной Лапландии распространены весьма мало.

В табл. 2 приведен средний состав пород сиенитового ряда.

Габбро и долериты

Как ранее указывалось, габбро и долериты объединяются лишь петрографическим единством, но принадлежат к стратиграфически различным комплексам. Основные породы, относящиеся к ряду сиенитов, либо к основным вулканитам Лаппонийской формации, либо к гранулитовой формации, здесь не рассматриваются. Основные породы данной группы представляют собой обычно небольшие тела, залегающие в различном

окружении, и разнообразны по петрографическому облику. Исключительной по своему значению однородной габбровой областью является, по Миккола, крупный массив у Койтилайнен.

Ультраосновные глубинные породы

Ультраосновные глубинные породы, обнажающиеся в виде офиолитовых тел, представляют собой несколько петрографических разновидностей. Они описаны Миккола и Сахама [46] на примере одного массива вблизи границы гранулитовых пород. В своих уже многократно цитированных пояснениях к геологическим листам карты Миккола дает схему разделения этих пород. По Миккола они частично относятся к настоящим ферро-магнезиальным породам с оливином, гиперстеном или тем и другим вместе, которые в большинстве случаев более или менее серпентинизированы и часто превращены в серпентиниты (змеевики).

Антофиллит, также как тальк и карбонат, иногда играют значительную роль и могут быть главными минералами породы. Часто в этих породах встречаются хлорит, моноклинный амфибол, изредка шпинель и эпидот. Чистые амфиболиты весьма распространены. Амфибол-хлоритовые породы мало отличаются от ультраосновных вулканитов сходного минерального состава.

Средняя химическая характеристика некоторых южно-лапландских пород

Представляется весьма желательным вычислить средний химический состав выделенных групп пород на основании уже приведенных в литературе данных и на основании анализов гнейсо-гранитов и гранитогнейсов (см. табл. 1). Это сделано только для тех пород, для которых имеющийся аналитический материал был достаточно однотипен и давал основания ожидать, что подобный вычисленный средний состав действительно в основном правильно отражает их состав. Результаты вычислений сопоставлены в табл. 2.

Для сравнения в табл. 3 приведены данные некоторых авторов по вычислению средних составов вообще для определенных типов пород.

АНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПРОБЫ

Для настоящей работы было отобрано 800 образцов южно-лапландских пород из коллекций Геологической службы Финляндии. 426 проб проанализировано спектрографически. Первоначально автор намеревался выразить результаты всех этих определений в виде таблицы, но потом он от этого отказался по двум соображениям. Во-первых, район исследований очень велик, расстояние от его западной до восточной границы составляет около 300 км, причем для этой территории характерно очень большое разнообразие пород. Поэтому имеющиеся данные анализов не в состоянии передать все наблюдающиеся вариации. Но, как уже указывалось во введении, это и не является целью нашего исследования, так как потребовало бы выполнения значительно более детальных работ. Во-вторых, пробы петрографически близких между собой групп пород показывают сравнительно небольшие различия в содержании рассеянных элементов. Поэтому более целесообразно привести

Таблица 2

СРЕДНИЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ЮЖНО-ЛАПЛАНДСКИХ ПОРОД

Окислы	№ образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	75,05	71,92	63,60	49,86	42,92	95,27	53,03	85,17
Al_2O_3	12,98	14,03	15,15	13,15	7,81	0,32	24,89	8,57
Fe_2O_3	0,89	1,03	2,46	2,55	3,38	2,77	5,17	0,49
FeO	0,67	1,71	3,04	10,58	8,05	1,02	4,77	0,92
MnO	0,02	0,04	0,09	0,21	0,18	Следы	0,08	0,01
MgO	0,33	0,60	1,77	7,05	23,20	0,00	1,95	0,98
CaO	0,99	2,17	3,88	7,98	7,17	0,00	0,78	0,10
Na_2O	3,65	4,08	4,81	3,17	0,49	0,19	1,73	0,51
K_2O	4,41	3,23	3,40	0,59	0,25	0,00	2,92	2,38
H_2O+	0,32	0,49	0,49	2,17	3,85	0,33	3,10	0,62
H_2O-	0,08	0,13	0,08	0,12	0,12	0,36	0,12	0,07
TiO_2	0,45	0,37	0,96	2,48	0,70	0,00	1,20	0,18
P_2O_5	0,06	0,14	0,24	0,09	0,18	0,00	—	—
Сумма	99,90	99,94	99,97	100,00	99,85	100,26	99,74	100,00

1 — молодые граниты. Среднее из анализов 46—48 Миккола.
2 — гнейсо-граниты и гранито-гнейсы. Среднее из анализов 1—5 табл. 1.
3 — сиенитовый ряд западной Лапландии. Среднее из анализов 38—42 Миккола.
4 — зеленокаменные породы Киттиля. Среднее из анализов 21—27 и 31 Миккола.
5 — амфибол-хлоритовые породы. Среднее из анализов 17—20 Миккола. В сумму входит еще 1,55 CO_2.
6 — яшмо-кварциты. Среднее из трех анализов Хакмана.
7 — сланцы, богатые алюминием. Среднее из анализов 13—14 Миккола.
8 — силлиманитовые гнейсы западной Лапландии. Среднее из анализов 1—3 Миккола.

Таблица 3

СРЕДНИЕ СОСТАВЫ НЕКОТОРЫХ ГОРНЫХ ПОРОД ПО РАСЧЕТАМ РАЗЛИЧНЫХ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ

Окислы	Граниты по Дели	Интрузивные породы, по Кларку и Вашингтону	Коренные породы Финляндии, по Седергольму	Песчаники, по Кларку	Глинистые сланцы, по Кларку
SiO_2	70,18	59,14	67,70	78,66	58,38
Al_2O_3	14,47	15,34	14,69	4,78	15,47
Fe_2O_3	1,57	3,08	1,27	1,08	4,03
FeO	1,78	3,80	3,14	0,30	2,46
MnO	0,12	0,12	0,04	Следы	Следы
MgO	0,88	3,49	1,69	1,17	2,45
CaO	1,99	5,08	3,40	5,52	3,12
Na_2O	3,48	3,84	3,07	0,45	1,31
K_2O	4,11	3,13	3,56	1,32	3,25
H_2O+	0,84	1,15	0,79	1,33	3,68
H_2O-				0,31	1,34
TiO_2	0,39	1,05	0,41	0,25	0,65
P_2O_5	0,19	0,30	0,11	0,08	0,17
Сумма	100,00	99,52	99,87	100,29	100,46
			CO_2	5,04	2,64
				SO_3	0,65
				BaO	0,05
				C	0,81

отдельные определения, всегда точно отмечая, в какой степени они фактически характеризуют данную группу пород.

Для характеристики состава акцессорных элементов отдельных групп пород или формаций были изготовлены средние смеси. Для этого небольшие количества отдельных проб были тщательно перемешаны и превращены в однородную массу. Эти смеси затем определялись как отдельные пробы. Данные анализов средних проб даются ниже.

В нижеприведенном сопоставлении даются количества отдельных проб и проб, вошедших в средние пробы. Для некоторых пород средние пробы не изготовлялись, отчасти потому, что отдельные разновидности этих пород петрографически мало отличались друг от друга, а отчасти потому, что смеси по тем или иным причинам были не рациональны или казались ненужными.

Для многих групп пород число проб в средней смешанной пробе несколько меньше, чем общее число отдельных проб. При составлении средних проб отбрасывались пробы, представлявшие редкие, необычные разности пород, «петрографические исключения», или представленные недостаточным количеством материала.

		1	2
Кумпу-Ораниемская формация	Кварциты	25	23
	„Лептитовые и родственные им сланцы"	7	6
	Богатые алюминием сланцы	22	22
Лаппонийская формация	Кварциты	23	23
	„Лептитовые и родственные им сланцы"	24	24
	Богатые алюминием сланцы	10	10
	Черные сланцы	15	—
Силлиманитовые гнейсы западной Лапландии		10	10
Карбонатные породы		20	—
Тунтса-Савукоская формация		18	—
Молодые граниты		21	21
Граниты Гетта-типа		21	21
Гнейсо-граниты и гранито-гнейсы		43	42
Гранулитовая формация	Гранулиты	16	16
	Нориты	5	5
Сиенитовый ряд западной Лапландии		20	19
Яшмо-кварциты		10	—
Зеленокаменные породы Киттиля		23	23
Альбитовые породы		9	9
Амфибол-хлоритовые породы		7	7
Амфиболиты		25	25
Габбро и долериты		24	24
Ультраосновные породы		28	—
		426	

1 — число спектрографически проанализированных отдельных проб.
2 — число проб, участвующих в средних смесях.

МЕТОДИКА СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Как уже было указано во введении, определение акцессорных элементов в исследуемых пробах пород проводилось преимущественно при помощи спектрографических методов. Эти методы в основном были принципиально теми же, которые создавались и развивались Гольдшмидтом и его учениками при исследованиях в Геттингенском минералого-петрографическом институте. Для большинства рассматриваемых элементов они описаны со всеми подробностями в работах названных исследователей и не нуждаются в повторном изложении. Примененные в данном исследовании специальные приемы были также описаны ранее Ранкама, Эраметса, автором и его сотрудниками в отдельных работах геохимической лаборатории Минералого-геологического института университета в Хельсинки. Следовательно, в нашем очерке нет необходимости останавливаться на этих приемах во всех подробностях. Для облегчения понимания излагаемых далее результатов анализов и прежде всего для лучшего понимания степени точности анализов и достоверности сделанных выводов необходимо только предпослать несколько слов о методической стороне дела.

Для спектральных работ в распоряжении автора имелись кварцевый спектрограф Qu-24 Цейсса, трехпризменный стеклянный спектрограф Цейсса с 85-сантиметровой камерой и вакуумный рентгеноспектрограф с поворачивающейся камерой.

Для возбуждения оптических спектров применялась главным образом вольтова дуга между очищенными угольными электродами. Только для бора, от которого очистить угольные электроды не удалось, использовались медные. При работе с вольтовой дугой фотографировался спектр катодного слоя по Манкопфу и Петерсу [43]. Для контроля в отдельных случаях возбуждение спектра осуществлялось при помощи обрывной вольтовой дуги (прибор Цейсс-Гереус).

Оценка содержания элементов в образцах производилась путем визуального сравнения спектров со спектрами стандартов, без фотометрических измерений. В отдельных случаях снимки производились с установленным перед щелью вращающимся логарифмическим сектором и определение осуществлялось измерением высот спектральных линий. При этом, естественно, в противоположность снимкам катодного слоя, щель освещалась равномерно. Визуальное сравнение осуществлялось или просто при помощи лупы, или на спектропроекторе Цейсса, или, наконец, рассматриваемая пластинка проектировалась одновременно со спектром стандарта на экран при помощи компаратора, изготовленного для этой цели Гаттерером [16], но, к сожалению, не очень удачного.

В ходе работы оказалось желательным определить более точно, чем это возможно сделать визуально, соотношение стронция и бария в различных породах. Требуемые определения были сделаны при помощи обрывной дуги с медными электродами. Как элемент сравнения использовался лантан в концентрации около 20% La_2O_3. Предварительно были приготовлены соответствующие эталонные смеси и построены эталонные кривые по данным измерений относительной интенсивности двух пар линий: Ba 4 554,042/La 4 558,464 и Sr 4 607,331/La 4 613,393.

Для возможно более равномерного испарения к испытуемому материалу был примешан NaCl в отношении 1 : 1.

Аппаратура для рентгеновских спектров и сведения по съемке, так же как и все относящееся к расшифровке спектрограмм редких земель, приведены у Сахама и Вяхятало [55, 56].

В качестве аналитических линий были использованы спектральные линии, выбранные Гольдшмидтом и его сотрудниками и приведенные в их отдельных работах, обзор которых дан Штроком [60]. Позже Ранкама [51] сообщил для некоторых элементов характерные аналитические линии, пределы чувствительности, требуемую аппаратуру и условия съемки.

Следует еще указать работу ван Тонгерена [61], который систематически исследовал возможность применения различных аналитических линий и их чувствительность в интервале длин волн от 3 600 до 5 000 Å.

Для Zr и Mn, отсутствующих в цитированных работах Штрока и Ранкама, были применены нижеприведенные линии. Длины волн этих линий взяты из спектральных таблиц Массачусетского института технологии, составленных под руководством Гаррисона в 1939 г. (в Å):

Zr	4 687,803
Mn	4 030,755
Mn	4 033,073
Mn	4 034,490

Эталонные смеси приготовлялись как обычно, то есть испытуемые элементы, главным образом в виде окислов, разбавлялись в последовательных соотношениях порошком кварца и в течение длительного времени растирались в небольшой агатовой ступке. Для Rb, Cs и Li использовалась серия стандартов, употреблявшаяся Эраметса, Сахама и Канула [7]. Для Ba и Sr употреблялись силикатные стекла с заранее известным содержанием искомых металлов, также разбавлявшихся порошком кварца.

При снимках как отдельных, так и средних проб применялась аппаратура, указанная в табл. 4; из нее следует также возможность параллельных съемок. В третьем столбце этой таблицы даются названия элементов, а во втором — применяемая область спектра.

Таблица 4

ТИПЫ СПЕКТРОГРАФОВ И ДЛИНЫ ВОЛН, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Спектрограф	Область длин волн, Å	Определявшиеся элементы
Qu 24 (кварцевый)	2 700—3 600	Ga, Be, Ni, Co, Pb, Ge
Qu 24 (кварцевый)	2 700—3 600	B
3 — Pr — Sp (трехпризменный стеклянный)	3 700—4 800	Zr, Mn, Ba, Sr, лантаниды, V, Sc, Cr, V
3 — Pr — Sp (трехпризменный стеклянный)	6 700	Li
3 — Pr — Sp (трехпризменный стеклянный)	Инфракрасная	Rb, Cs
Рентген	•	Y, лантаниды, Th

Читателю, лично не занимавшемуся спектрально-аналитическими методами, следует указать на точность применявшихся способов.

Если, как, например, в данной работе, дело идет о большом количестве анализов на несколько элементов, то достижение возможно большей точности с применением фотометрических методов практически оказывается невозможным из-за исключительной трудоемкости подобной работы. Для геохимических целей, при которых обычно стремятся получить только общую статистическую картину распределения рассеянных эле-

ментов в данной формации, подобная точность далеко не так необходима. Этой цели удовлетворяет способ определения, заключающийся в визуальном сравнении полученных спектров с градуировочным снимком, несколько менее точный, но отличающийся быстротой исполнения. При этом способе, нашедшем широкое применение в настоящей работе, строго говоря, определяется только порядок величин. Необходимо все время считаться с тем, что полученный результат может в 2, максимально в 3 раза расходиться с истинным значением.

Точность определения различна для отдельных элементов по разным причинам. Это очень хорошо видно, например для рубидия, из работы Эраметса, Сахама и Канула [7, стр. 83] или при сравнении данных химических и визуально-спектрографических определений Mn и Cr, фотометрических и визуально-спектрографических определений Ba и Sr по табл. 27.

Определения титана выполнялись всегда только химическим путем.

ТАБЛИЦЫ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ

В нижеследующих таблицах приведены результаты спектрографических и химических определений рассеянных элементов. Оптически-спектрографические анализы отдельных пород приведены только в качестве примеров, анализы средних проб даны все отдельно.

При рассмотрении табл. 27 следует обратить внимание на цифры, заключенные в скобки. Они означают, что данная величина представляет собой не прямое определение средней пробы, а среднее арифметическое из анализов отдельных разностей пород.

Далее, не следует ожидать в каждом случае строгого совпадения цифр табл. 27 с аналогичными величинами в каждом из табл. 5—26. Отдельные анализы в табл. 5—26 представляют собой только сравнительно немногие примеры рассматриваемых пород и, следовательно, не могут отражать полностью средний состав данной группы пород.

ДОПОЛНЕНИЯ К ОБЩЕЙ ГЕОХИМИИ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ДАННЫМ НАБЛЮДЕНИЙ В ЮЖНОЙ ФИНСКОЙ ЛАПЛАНДИИ

На основании спектральных, химических и микроскопических определений изученных пород нами делаются общие добавления к геохимии рассеянных элементов. Ниже все элементы рассматриваются в отдельности.

Титан

Содержание титана в южно-лапландских породах дано в табл. 2 и 27. Данные табл. 27 наиболее верные, так как они основаны на большем числе проб.

Сравнение полученных величин, несмотря на меньшее количество отдельных определений, использованных при составлении табл. 2, в общем показывает сравнительно хорошую сходимость. Значительное расхождение отмечается только для зеленокаменных пород Киттиля, поскольку все анализы Миккола постоянно дают необычно высокое содержание титана. Эта сходимость может рассматриваться как доказательство того, что все вычисленные средние составы пород приближаются к истинным значениям средних содержаний элементов в породах.

Содержание титана в гранитных породах области близко к вычисленному Дели [5] среднему содержанию титана в гранитах вообще (0,39% TiO_2). Основные изверженные породы южной Лапландии,

Таблица 5

МОЛОДЫЕ ГРАНИТЫ

Окислы	Порода и местонахождение			
	гранит; северо-восточнее озера Унтосенярви, Киттиля (образец № 489)	гранит; Коркемаа, Киринки, Соданкиля (образец № 440)	гранит; Эскелинен, Муонио (образец № 305)	грубозернистый гранит, Польвирова, Помокаира, Соданкиля (образец № 334)
ZrO_2	0,07	0,02	0,02	0,02
MnO	0,05	0,01	0,05	0,03
BaO	0,1	0,05	0,01	0,03
SrO	0,02	0,003	0,02	0,003
La_2O_3	0,001	0,008	0,008	0,005
CeO_2	0,006	0,01	0,008	0,01
Nd_2O_3	0	0,01	0,01	0
Y_2O_3	0	0,003	0,003	0
Sc_2O_3	0,0001	0,0001	0,0001	0
B_2O_3	0	0,001	0	0
Rb_2O	0,2	0,2	0,1	0,1
Li_2O	0,01	0,01	0,008	0,005
Cr_2O_3	0,0003	<0,0001	0,0005	0
V_2O_5	0,003	0,001	0,003	0,0003
NiO	0,0003	0	0,0003	0
CoO	<0,001	0	<0,001	0
PbO	0,003	0	0	0,001

Таблица 6

ГРАНИТЫ ГЕТТА-ТИПА

Окислы	Порода и местонахождение		
	гранодиорит; Суасярви, Энонтекио (образец № 460)	гнейсовидный гранит; Пирнаккаселька, Пойка, Киттиля (образец № 342)	гранит; Ураккаселька, Винтилянкаира, Савукоски (образец № 338)
ZrO_2	0,01	0,02	0,03
MnO	0,1	0,05	0,03
BaO	0,1	0,1	0,07
SrO	0,1	0,1	0,02
La_2O_3	0,001	<0,001	0,003
CeO_2	0	0,006	0,008
Nd_2O_3	0	0	0
Y_2O_3	0	0	0
Sc_2O_3	0,001	0	0,0001
B_2O_3	0	0	0
Rb_2O	0,05	0,06	0,2
Li_2O	0,01	0,006	0,02
Cr_2O_3	0,03	0,0003	0,0001
V_2O_5	0,01	0,01	0,0003
NiO	0,0003	0	0
CoO	<0,001	<0,001	0
PbO	0	0,001	0,001

Таблица 7

ГНЕЙСО-ГРАНИТЫ И ГРАНИТО-ГНЕЙСЫ

Окислы	Порода и местонахождение				
	гнейсо-гранит; Помоваараи. *Кусипаа*, Соданкиля (образец № 812)	гнейсо-гранит, Сараккаваара, Савукоски (образец № 813)	гнейсо-грано-диорит, *Вариойоки*, Савукоски (образец № 814)	*гнейсо-грано-диорит*, Кемийон Ваатикоски, Савукоски (образец № 815)	гнейсо-гранит, западный *Сотатунтури*, Савукоски (образец № 197)
ZrO_2	0,1	0,05	0,01	0,03	0,03
MnO	0,08	0,02	0,04	0,05	0,02
BaO	0,05	0,03	0,03	0,05	0,03
SrO	0,003	0,003	0,03	0,03	0,006
La_2O_3	0,006	0,006	0,006	0,008	0,01
CeO_2	0,006	0,01	0,004	0,006	0,06
Nd_2O_3	0,003	0,01	0	0,003	0,03
Y_2O_3	0,006	0,003	0	0	0,003
Sc_2O_3	0,0001	0,0001	0,0003	0,0003	0,0003
B_2O_3	0	0,001	0	0,006	0
Rb_2O	0,1	0,2	0,06	0,03	0,2
Li_2O	0,0001	0,005	0,01	0,008	0,01
Cr_2O_3	0	0,0003	0,001	0,001	0,003
V_2O_5	0	0,001	0,003	0,003	0,001
NiO	0,003	0,003	0,001	0,001	0,0003
CoO	0	$<$ 0,001	0,001	0,001	0
PbO	0	0	0	0	0,001

Таблица 8

ГРАНУЛИТОВАЯ ФОРМАЦИЯ

Окислы	Порода и местонахождение				
	гранулит; Киракkаваара, Саариселька, Соданкиля (образец № 231)	гранулит; Ваатимапаа, Раутутунтурит, Инари (образец № 228)	гранулит; Ивалойоен Муккакоски, Инари (образец № 194)	кварц-слюдистый норит; Ровапаа, *Саариселка*, Соданкиля (образец № 226)	норит; Яуруйоки, *Петсамо* (образец № 261)
ZrO_2	0,002	0,05	0,02	0	0
MnO	0,1	0,1	0,05	0,3	0,1
BaO	0,1	0,1	0,03	0,05	0,05
SrO	0,05	0,05	0,003	0,03	0,01
La_2O_3	0,006	0,008	0,006	0,003	0,008
CeO_2	0,004	0,008	0,008	0,004	0,004
Nd_2O_3	0,003	0,006	0,006	0	0
Y_2O_3	0,003	0,01	0,003	0,001	0,003
Sc_2O_3	0,003	0,006	0,001	0,003	0,003
B_2O_3	0	0	0	0,001	0
Rb_2O	0	0,05	0,06	0,03	0
Li_2O	0,005	0,01	0,001	0,005	0,003
Cr_2O_3	0,1	0,03	0,03	0,3	0,1
V_2O_5	0,01	0,003	0,003	0,006	0,003
NiO	0,001	0,003	0,001	0,01	0,03
CoO	$<$ 0,001	0,001	$<$ 0,001	0,003	0,003
PbO	0	0	0	0	0

Таблица 9

ПОРОДЫ СИЕНИТОВОГО РЯДА ЗАПАДНОЙ ЛАПЛАНДИИ

Окислы	Порода и местонахождение		
	кварцевый сиенит; Патакоскенманнико, Лайниойоки, Киттиля (образец № 555)	„кангосярвинский гнейс"; Кангасселька, Муонио (образец № 487)	сиенит; Лаккаваара, Колари (образец № 807)
ZrO_2	0,01	0,03	0,02
MnO	0,05	0,10	0,14
BaO	0,07	0,07	0,1
SrO	0,05	0,02	0,07
La_2O_3	0,006	0,008	0
CeO_2	0,008	0,01	0
Nd_2O_3	0,003	0,01	0
Y_2O_3	0,001	0,01	0,001
Sc_2O_3	0,0003	0,003	0,001
B_2O_3	0,003	0	0,01
Rb_2O	0,1	0,04	0,1
Li_2O	0,0003	0,005	0,01
Cr_2O_3	0,01	0	0,01
V_2O_5	0,003	0,001	0,01
NiO	0,003	0	0,001
CoO	0,001	0	0,001

Таблица 10

ЗЕЛЕНОКАМЕННЫЕ ПОРОДЫ КИТТИЛЯ

Окислы	Порода и местонахождение		
	зеленокаменные породы; Ломаярви, Киттиля (образец № 612)	зеленокаменные породы; Холькку-ваара, Налькаярви, Киттиля (образец № 796)	зеленокаменные породы; Соткаярвенсаари, Ниливаара, Киттиля (образец № 681)
ZrO_2	0	0	0,02
MnO	0,1	0,3	0,16
BaO	0,02	0,02	0,03
SrO	0,05	0,01	0,03
La_2O_3	0	0	0
CeO_2	0	0	0
Nd_2O_3	0	0	0
Y_2O_3	0,001	0,001	0,006
Sc_2O_3	0,003	0,001	0,006
B_2O_3	0,001	0,003	0,003
Rb_2O	0	0,003	0
Li_2O	0,003	0,005	0,005
Cr_2O_3	0,03	0,006	0,03
V_2O_5	0,01	0,003	0,01
NiO	0,01	0,003	0,01
CoO	0,003	0,003	0,003

Таблица 11

АМФИБОЛИТЫ

Окислы	Порода и местонахождение		Окислы	Порода и местонахождение	
	амфиболит; Лумикеро, Палластунтури, Эноптекио (образец № 789)	амфиболит; Нальтиотунтури, Савукоски (образец № 600)		*амфиболит*; Лумикеро, Палластунтури, Эноптекио (образец № 789)	амфиболит; Нальтиотунтури, Савукоски (образец № 600)
ZrO_2	0,01	0	Sc_2O_3	0,003	0,001
MnO	0,1	0,05	B_2O_3	0,01	0,003
BaO	0,03	0,02	Rb_2O	0	0,001
SrO	0,03	0,01	Li_2O	0,001	0,005
La_2O_3	0	0	Cr_2O_3	0,01	0,06
CeO_2	0	0	V_2O_5	0,01	0,01
Nd_2O_3	0	0	NiO	0,001	0,01
Y_2O_3	0,003	0,001	CoO	0,001	0,003

Таблица 12

ГАББРО И ДОЛЕРИТЫ

Окислы	Порода и местонахождение		
	габбро; Койтилайнен, Соданкиля (образец № 785)	обогащенный скаполитом габбро-амфиболит; Хангасваара, Кауконен, Киттиля (образец № 618)	габбро; Вирниккасокка, Москуваара, Соданкиля (образец № 570)
ZrO_2	0	0	0
MnO	0,11	0,14	0,14
BaO	0,03	0,01	0,02
SrO	0,05	0,01	0,01
La_2O_3	0	0	0
CeO_2	0	0	0
Nd_2O_3	0	0	0
Y_2O_3	0	0,006	0
Sc_2O_3	0,001	0,008	0
B_2O_3	0,001	0,001	0,01
Rb_2O	0	0	0
Li_2O	0,0006	0,0003	0,003
Cr_2O_3	0,1	0,03	0,06
V_2O_5	0,01	0,01	0,01
NiO	0,01	0,01	0,006
CoO	0,003	0,003	0,003

Таблица 13

АЛЬБИТОВЫЕ ПОРОДЫ

Окислы	Порода и местонахождение		Окислы	Порода и местонахождение	
	альбитовые породы; Саттасломполо, Соданкиля (образец № 760)	альбитовые породы; Петкула, Соданкиля, (образец № 735)		альбитовые породы; Саттасломполо, Соданкиля (образец № 760)	альбитовые породы; Петкула, Соданкиля, (образец № 735)
ZrO_2	0,01	0,03	Sc_2O_3	0,003	0,0003
MnO	0,05	0,05	B_2O_3	0	0
BaO	0,01	0,01	Rb_2O	0	0
SrO	0,03	0,01	Li_2O	0,001	0,0003
La_2O_3	0,003	0	Cr_2O_3	0,01	0,03
CeO_2	0,004	0	V_2O_5	0,003	0,006
Nd_2O_3	0	0	NiO	0,003	0,001
Y_2O_3	0,003	0,0003	CoO	$<$ 0,001	$<$ 0,001

Таблица 14

АМФИБОЛ-ХЛОРИТОВАЯ ПОРОДА

Окислы	Порода и местонахождение		Окислы	Порода и местонахождение	
	амфибол-хлоритовая порода; Пикку Рутсикайнен, Хинаваара, Савукоски (образец № 576)	амфибол-хлоритовая порода; Палопеуравара, Ивалойоки, Инари (образец № 423)		амфибол-хлоритовая порода; Пикку Рутсикайнен, Хинаваара, Савукоски (образец № 576)	амфибол-хлоритовая порода; Палопеуравара, Ивалойоки, Инари (образец № 423)
ZrO_2	0	0	Sc_2O_3	0	0,003
MnO	0,1	0,1	B_2O_3	0,001	0,001
BaO	< 0,003	0,003	Rb_2O	0	0
SrO	0	0,01	Li_2O	0,0003	0,001
La_2O_3	0	0	Cr_2O_3	> 0,3	> 0,3
CeO_2	0	0	V_2O_5	0,003	0,003
Nd_2O_3	0	0	NiO	0,03	0,03
Y_2O_3	0	0,001	CoO	0,003	0,01

Таблица 15

УЛЬТРАОСНОВНЫЕ ГЛУБИННЫЕ ПОРОДЫ

Окислы	Порода и местонахождение						
	серпентинит; Тагпомпаа, Киттиля (образец № 693)	серпентинит; Нуттаон Вайниолаки, Райкла, Соданкиля (образец № 696)	оливинит; Туитсан Хассарикоски, Салла (образец № 676)	тальковый сланец; Матаракосикиен Сурмалуола, Петкула, Соданкиля (образец № 734)	амфибол-энстатит-шпинелевая порода; Куссуолинкивара, Мутения, Соданкиля (образец № 678)	актофилитовый гнейс; Палокальтусваара, Савукоски (образец № 791)	амфиболит; Киколяскакко, Риесто, Соданкиля (образец № 714)
ZrO_2	0	0	0	0	0	0	0
MnO	0,05	0,05	0,05	0,03	0,20	0,1	0,3
BaO	0,003	< 0,003	0,006	< 0,003	0,003	0,003	0,003
SrO	0	0	0,001	0	0,003	0,001	0,001
La_2O_3	0	0	0	0	0	0	0
CeO_2	0	0	0	0	0	0	0
Nd_2O_3	0	0	0	0	0	0	0
Y_2O_3	0	0	0	0	0	0,001	0,001
Sc_2O_3	0	0	0	0,0001	0,0003	0,0003	0,0003
B_2O_3	0,1	0,01	0	0,001	0,001	0,003	0
Rb_2O	0	0	0	0	0	0	0
Li_2O	< 0,0001	0,0001	0,0003	< 0,0001	0,003	0,001	0,0003
Cr_2O_3	1,90[1]	> 0,3	> 0,3	> 0,3	> 0,3	> 0,3	0,525[1]
V_2O_5	0,0006	0	0,0003	0,001	0,003	0,001	0,003
NiO	≦ 0,1	0,1	> 0,1	0,03	≦ 0,1	0,03	0,1
CoO	0,03	0,01	> 0,1	0,001	0,03	0,006	0,01

[1] Химические определения Штальберг.

Таблица 16

ЯШМО-КВАРЦИТЫ

Окислы	Порода и местонахождение		Окислы	Порода и местонахождение	
	красный яшмовый кварцит; Капсайоки, Киттиля (образец № 208)	белый яшмовый кварцит; Порконен, Киттиля (образец № 263)		красный яшмовый кварцит; Капсайоки, Киттиля (образец № 208)	белый яшмовый кварцит; Порконен, Киттиля (образец № 263)
ZrO_2	0	0	Sc_2O_3	0	0,0001
MnO	0	0	B_2O_3	0	0
BaO	0	0,01	Rb_2O	0	0
SrO	0	0	Li_2O	0	0
La_2O_3	0	0,003	Cr_2O_3	0	0,0001
CeO_2	0	0,004	V_2O_5	0,0003	0,0006
Nd_2O_3	0	0,003	NiO	0	0
Y_2O_3	0	0,001	CoO	0	0

Таблица 17

КУМПУ-ОРАНИЕМСКАЯ ФОРМАЦИЯ. КВАРЦИТЫ

Окислы	Порода и местонахождение		
	кварцит; Акаскеро, Муонио (образец № 34)	кварцит; Каарестунтури, Соданкиля (образец № 56)	кварцит; Вартиоваара, Иесьеки, Соданкиля (образец № 293)
ZrO_2	$>0,1$	0,02	0,03
MnO	0,01	0,03	0,01
BaO	0,1	0,1	0,07
SrO	0,03	0	0
La_2O_3	0,008	0,006	0,006
CeO_2	0,008	0,008	0,008
Nd_2O_3	0,01	0,01	0,003
Y_2O_3	0,003	0,0003	0,0003
Sc_2O_3	0,0003	0,0001	0,0001
B_2O_3	0,03	0,01	0,006
Rb_2O	0,06	0,05	0,05
Li_2O	0,001	0,0003	0,0001
Cr_2O_3	0,03	0,03	0,01
V_2O_5	0,006	0,003	0,001
NiO	0,001	0,003	0,0003
CoO	0	0	0

Таблица 18

КУМПУ-ОРАНИЕМСКАЯ ФОРМАЦИЯ. „ЛЕПТИТОВЫЕ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ СЛАНЦЫ"

Окислы	Порода и местонахождение		Окислы	Порода и местонахождение	
	кварцитовый сланец; Куолпуваара, Соданкиля (образец № 139)	слюдяной сланец; Сепрунваара, Келуярви, Соданкиля (образец № 27)		кварцитовый сланец; Куолпуваара, Соданкиля (образец № 139)	слюдяной сланец; Сепрунваара, Келуярви, Соданкиля (образец № 27)
ZrO_2	0,02	0	Sc_2O_3	0,0001	0,0003
MnO	0,05	0,1	B_2O_3	0,01	0,001
BaO	0,1	0,1	Rb_2O	0,08	0,06
SrO	0	0,05	Li_2O	0,004	0,006
La_2O_3	0,003	0,003	Cr_2O_3	0,05	0,1
CeO_2	0,006	0,006	V_2O_5	0,003	0,01
Nd_2O_3	0,003	0,003	NiO	0,003	0,003
Y_2O_3	0,0003	0,001	CoO	0,001	0,001

Таблица 19

КУМПО-ОРАНИЕМСКАЯ ФОРМАЦИЯ. СЛАНЦЫ, БОГАТЫЕ АЛЮМИНИЕМ

Окислы	Порода и местонахождение		
	серицитовый сланец; Линтуселька, Соданкиля (образец № 22)	андалузито-слюдистый сланец; Монтоваара, Соданкиля (образец № 83)	ставролит-дистеновый слюдистый сланец; Куусиляукаваара, Ориниеми, Соданкиля (образец № 9)
ZrO_2	0	0	0
MnO	0,05	0,09	0,1
BaO	0,3	0,1	0,1
SrO	0,03	0,03	0,03
La_2O_3	0,001	0,003	0,003
CeO_2	0	0,004	0,006
Nd_2O_3	0	0	0,003
Y_2O_3	0	0,001	0,0003
Sc_2O_3	0,0001	0,0003	0,0001
B_2O_3	0,003	0,006	0,001
Rb_2O	0,08	0,06	0,06
Li_2O	0,01	0,02	0,01
Cr_2O_3	0,1	0,1	0,1
V_2O_5	0,01	0,01	0,006
NiO	0,006	0,003	0,003
CoO	0,001	0,001	0,001

Таблица 20

ЛАППОНИЙСКАЯ ФОРМАЦИЯ. КВАРЦИТЫ

Окислы	Порода и местонахождение		
	кварцит; Маанселькяпало, Ваулолампи, Соданкиля (образец № 72)	кварцит; Наакиселян, Кололоки, Помокаира, Соданкиля (образец № 479)	кварцит; Пихякеро, Оунастунтури, Энонтекио (образец № 53)
ZrO_2	> 0,1	0,03	0,03
MnO	0,003	0,03	0,03
BaO	0,02	0,03	0,03
SrO	0	0,001	0,02
La_2O_3	0,003	0	0,008
CeO_2	0,006	0,006	0,01
Nd_2O_3	0	0	0,003
Y_2O_3	0,0003	0,001	0,001
Sc_2O_3	0	0,0003	0,0001
B_2O_3	0,008	0	0
Rb_2O	0,06	0,05	0,08
Li_2O	0,003	0,0003	0,005
Cr_2O_3	0,01	0,1	0,01
V_2O_5	0,001	0,001	0,001
NiO	0,0003	0	0,0003
CoO	0	0	0

Таблица 21

ЛАППОНИЙСКАЯ ФОРМАЦИЯ
„ЛЕПТИТОВЫЕ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ СЛАНЦЫ"

Окислы	Порода и местонахождение		
	кварцитовый сланец; Вайсконлампи, Петкула, Соданкиля (образец № 118)	слюдистый сланец; Нуолистулкуваара, Киттиля (образец № 49)	амфиболсодержащий кварцитовый сланец; Кемийон Писсихауканнива, Савукоски (образец № 457)
ZrO_2	0,01	0,01	0,01
MnO	0,1	0,05	0,05
BaO	0,1	0,1	0,001
SrO	0,05	0,03	0
La_2O_3	0,003	0,003	0,003
CeO_2	0,004	0,004	0,004
Nd_2O_3	0	0,003	0,003
Y_2O_3	0	0,003	0,0003
Sc_2O_3	0	0,003	0,001
B_2O_3	0,001	0,01	0
Rb_2O	0,01	0,05	0
Li_2O	0,001	0,001	0,0001
Cr_2O_3	0,1	0,06	0,06
V_2O_5	0,01	0,003	0,003
NiO	0,003	0,003	0,003
CoO	0,001	<0,001	0,001

Таблица 22

ЛАППОНИЙСКАЯ ФОРМАЦИЯ
СЛАНЦЫ, БОГАТЫЕ АЛЮМИНИЕМ

Окислы	Порода и местонахождение	
	серицитовый сланец; Петкула, Соданкиля (образец № 119)	ставролитовый сланец; Изо Ханиваара, Лойка, Соданкиля (образец № 23)
ZrO_2	0	0
MnO	0,05	0,05
BaO	0,03	0,03
SrO	0,02	0,003
La_2O_3	0,001	0,003
CeO_2	0,004	0,006
Nd_2O_3	0	0,003
Y_2O_3	0,001	0,0003
Sc_2O_3	0,0003	0,0003
B_2O_3	0,006	0,001
Rb_2O	0,08	0,04
Li_2O	0,001	0,01
Cr_2O_3	0,06	0,1
V_2O_5	0,006	0,006
NiO	0,003	0,006
CoO	<0,001	0,003

Таблица 23

ЛАППОНИЙСКАЯ ФОРМАЦИЯ. ЧЕРНЫЕ СЛАНЦЫ

Окислы	Порода и местонахождение			
	ильменит- и карбонатсодержащий черный сланец; Керсило, Соданкила (образец № 80)	черный сланец в колчеданном месторождении; Соттасконгас, Соданкила (образец № 68)	черный филлит; Куолайарви, Киттиля (образец № 532)	граувакки; Сяткеняваара, Киттиля (образец № 109)
ZrO_2	0	0	0,01	0,01
MnO	0,15	0,02	0,18	0,04
BaO	0,03	0,07	0,05	0,05
SrO	0	0,003	0,006	0,006
La_2O_3	0,001	0,001	0,006	0
CeO_2	0,004	0	0,006	0
Nd_2O_3	0,003	0	0,003	0
Y_2O_3	0	0	0,003	0
Sc_2O_3	0,001	0,0001	0,006	0,0001
B_2O_3	0,006	0,1	0,01	0,006
Rb_2O	0,05	0,03	0,08	0,03
Li_2O	0,005	0,003	0,003	0,01
Cr_2O_3	0,1	0,1	0,03	0,1
V_2O_5	0,01	0,01	0,006	0,006
NiO	0,001	0,01	0,003	0,003
CoO	$<$0,001	0,003	0,003	$<$0,001

Таблица 24

СИЛЛИМАНИТОВЫЕ ГНЕЙСЫ ЗАПАДНОЙ ЛАПЛАНДИИ

Окислы	Порода и местонахождение	
	силлиманитовый гнейсоподобный кварцит; Патаваара, Энонтекио (образец № 536)	кварцитовый силлиманитовый гнейс; Ломполоваара, Луосуярви, Колари (образец № 496)
ZrO_2	0,02	0,02
MnO	0,02	0,02
BaO	0,05	0,03
SrO	0,01	0
La_2O_3	0,008	0,006
CeO_2	0,03	0,01
Nd_2O_3	0,01	0,003
Y_2O_3	0	0
Sc_2O_3	0,0001	0,0001
B_2O_3	0	0,003
Rb_2O	0,03	0,06
Li_2O	0,0003	0,001
Cr_2O_3	0,01	0,01
V_2O_5	0,001	0,001
NiO	0,0003	0,0003
CoO	0	$<$0,001

Таблица 25

КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ

Окислы	Порода и местонахождение		
	известняк; Пеллиокоскенмаа, Якясйоки, Колари (образец № 412)	доломит; Пурнумукка, Изо Аканйоки, Савукоски (образец № 438)	доломит; Питсломакуру, Киттиля (образец № 470)
ZrO_2	0	0	0,02
MnO	0,003	0,05	0,05
BaO	0,07	0,03	0,01
SrO	> 0,1	0,1	0,1
La_2O_3	0	0	0,001
CeO_2	0	0	0,004
Nd_2O_3	0	0	0
Y_2O_3	0	0	0,001
Sc_2O_3	0	0	0,0001
B_2O_3	0,003	0	0,003
Rb_2O	0	0	0
Li_2O	0,0003	0	0,0003
Cr_2O_3	0,0001	0,0003	0,01
V_2O_5	0,0003	0	0,006
NiO	0	0	0
CoO	0	0	0

Таблица 26

ТУНТСА-САВУКОСКАЯ ФОРМАЦИЯ

Окислы	Порода и местонахождение		
	дистен-слюдистый гнейс; Кархутунтури, Тунтсайоки, Салла (образец № 377)	грубозернистый слюдистый сланец; Лиопаконгас, Тунтсайоки, Салла (образец № 358)	гнейс; Ульмапальякко, Тунтсайоки, Салла (образец № 240)
ZrO_2	0	0,02	0
MnO	0,1	0,03	0,05
BaO	0,1	0,05	0,01
SrO	0,003	0,001	0,003
La_2O_3	0,003	0,006	0,006
CeO_2	0,004	0,006	0,006
Nd_2O_3	0,003	0,003	0,003
Y_2O_3	0,003	0	0,001
Sc_2O_3	0,001	0,0001	0,001
B_2O_3	0,001	0,001	0,003
Rb_2O	0,08	0,04	0,06
Li_2O	0,03	0,003	0,04
Cr_2O_3	0,1	0,001	0,03
V_2O_5	0,006	0,003	0,001
NiO	0,003	0	0,0003
CoO	0,001	0	0,001

в основном представленные вулканитами, являются, как и следовало ожидать, наиболее обогащенными титаном. По заметному обогащению титаном выделяются, кроме того, породы сиенитового ряда западной Лапландии. Все это хорошо согласуется с общеизвестным положением, что титан особенно охотно накапливается в щелочных и родственных им породах.

В сланцах осадочного происхождения содержание титана закономерно изменяется. Так, среди сланцев Кумпу-Ораниемской формации, а также и Лаппонийской формации остаточные кварциты наиболее бедны титаном; содержание титана в них по отношению к более древним гнейсо-гранитам, слагающим основания указанных толщ, отчетливо понижено. «Лептитовые и родственные им сланцы» уже заметно обогащены титаном, что особенно характерно для сланцев, богатых алюминием, и, как показывают анализы Миккола, в еще больших размерах, в среднем, типично для черных сланцев. Содержание титана в черных сланцах следующее (в %):

Анализ	4	*по Миккола*	1,48
„	5	„ „	2,68
„	6	„ „	4,60
„	7	„ „	0,86
„	8	„ „	2,20

Определенно известно, что титан при экзогенной дифференциации вещества вследствие легкой гидролизуемости почти полностью уходит в гидролизованные осадки. Ничтожные содержания его, обнаруживаемые в кварцитах, так же как и в геохимически близких к ним силлиманитовых гнейсах западной Лапландии, очевидно, связаны с гидролизованной частью пород, всегда присутствующей в остаточных отложениях. Следует иметь в виду, что титановые минералы, значительно более тяжелые, чем кварц или полевой шпат, обычно в незначительных количествах рассеяны в современных песках или накапливаются в россыпях.

Действительно, в изученных кварцитах под микроскопом наблюдаются разбросанные мелкие, хорошо окатанные зерна титанита, повидимому, представляющие невыветрелые реликты. Для исследуемых пород особенно важно отметить, что сланцы, богатые алюминием, показывают заметно более высокое содержание титана, чем «лептитовые и родственные им сланцы». Этого следовало ожидать, так как уже ранее отмечалось, что сланцы, богатые алюминием, являются продуктами гораздо дольше зашедшего процесса сиалитного выветривания, чем «лептитовые и другие» сланцы.

Что касается формы нахождения титана в названных породах, то сравнение приводимых Миккола химических анализов, дополненное микроскопическими наблюдениями, обнаруживает, что титан в сланцах осадочного происхождения, как правило, не содержится в форме титанита, независимо от того, слабо метаморфизованы или совсем неметаморфизованы эти породы. Главным носителем титана в этих породах, повидимому, являются окисные рудные компоненты. В изверженных породах, напротив, значительную роль в этом отношении наряду с рудными минералами играет титанит, в среднем явно преобладающий, например в зеленокаменных породах Киттиля.

В амфибол-хлоритовых породах титанит по сравнению с рудными минералами количественно отступает на задний план и в большинстве случаев полностью исчезает.

Таблица 27

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЮЖНО-ЛАПЛАНДСКИХ ПОРОДАХ

Порода											Окислы
			гранулитовая формация								
молодые граниты	граниты Гетта-типа	гнейсо-граниты и грано-гнейсы	гранулиты	нориты	сиенитовый ряд западной Лапландии	зеленокаменные породы Киттиля	амфиболиты	габбро и долериты	альбитовые породы	амфибол-хлоритовые породы	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
0,29	0,26	0,37	—	—	0,91	1,43	1,33	1,05	0,72	0,50	TiO_2
0,03	0,01	0,03	0,06	0	0,03	0	0	0	0,01	0	ZrO_2
0,02	0,02	0,03	0,05	0,12	0,04	0,30	0,175	0,29	0,06	0,18	Химический анализ
0,03	0,03	0,03	0,06	0,3	0,03	0,3	0,1	0,3	0,06	0,1	MnO Спектральный анализ
0,070	0,074	0,059	0,071	0,041	0,069	0,021	0,036	0,005	—	—	Фотометрирование
0,07	0,05	0,05	0,07	0,03	0,1	0,02	0,03	0,003—0,01	0,01	<0,003	BaO Визуальное определение
0,011	0,029	0,020	0,016	0,027	0,67	0,014	0,015	0,009	0,011	—	Фотометрирование
0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,08	0,03	0,01	0,01	0,008	0,006	SrO Визуальное определение
0,008	0,006	0,003	0,006	0	0,006	0	0	0	0,003	0	La_2O_3
0,01	0,006	0,006	0,004	0	0,006	0	0	0	0,004	0	CeO_2
0,01	0,003	0,003	0,003	0	0,003	0	0	0	0,003	0	Nd_2O_3
0,001	0,0003	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,0003	Y_2O_3
0,0001	0,0001	0,0001	0,003	0,003	0,0003	0,003	0,001	0,003	0,001	0,001	Sc_2O_3
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,003	0,01	0,003	0,01	0,003	Ga_2O_3
0,0003	0,0003	0,0003	<0,0003	<0,0003	0,0006	0	0	0	<0,0003	0	BeO
0,0003	0,001	0,001	0	0,0003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,001	0,0003	B_2O_3
0,1	0,08	0,05	0,06	0,01	0,05	0	0,003	0	0	0	Rb_2O
0,01	0,01—0,02	0,01	0,002	0,002	0,006	0,003	0,003	0,003	0,002	0,0003	Li_2O
—	—	—	0,03	0,15	0,02	≤0,03	0,05	0,04	0,03	0,39	Химический анализ
0,0003	0,001	0,0003	0,03	0,1—0,3	0,03	0,03	0,06	0,06	0,03	>0,3	Cr_2O_3 Спектральный анализ
0,003	0,003	0,003	0,01	0,02	0,006	0,01	0,01	0,01	0,01	0,003	V_2O_5
0,0003	0,001	0,0003	0,001	0,01	0,001	0,006	0,003	0,006[1]	0,001	0,03	NiO
0	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,003	0,003	0,003	0,001	0,003	CoO
0,003	0,001	0	0,001	0	<0,001	0	0	0	0	0	PbO

[1] Химически установлено 0,013%.

Продолжение табл. 27

Порода											Окислы
ультра-основные глубинные породы	яшмо-кварциты	Кумпу-Ораниемская формация			Лаппонийская формация				силлиманитовые гнейсы западной Лапландии	карбонатные породы	
		кварциты	„лептитовые и родственные им сланцы"	сланцы, богатые алюминием	кварциты	„лептитовые и родственные им сланцы„	сланцы, богатые алюминием	черные сланцы			
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
—	—	0,26	0,59	0,91	0,16	0,72	1,05	—	0,13	—	TiO_2
(0)	(0)	0,1	0,1	0	0,03	0,01	0	(0)	0,06	(0)	ZrO_2
—	—	<0,01	0,02	0,04	0,01	0,08	0,04	—	0,02	—	MnO (Химический анализ; Спектральный анализ)
—	(0)	0,01	0,03	0,06	0,01	0,06	0,06	(0,1—0,3)	0,01	(0,03—0,1)	
—	—	0,070	0,067	0,099	0,040	0,046	0,054	—	0,033	—	BaO (Фотометрирование; Визуальное определение)
(0,001—0,003)	(0—0,003)	0,06	0,05	0,07	0,03	0,05	0,07	(0,05)	0,03	(0,03)	
—	—	<0,003	—	0,028	<0,003	0,005	0,010	—	<0,003	—	SrO (Фотометрирование; Визуальное определение)
(0,001)	(0)	<0,003	<0,003	0,03	<0,003	0,003—0,01	0,01	(0,003)	<0,003	(0,1)	
(0)	(0)	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	(0,001)	0,006	(0)	La_2O_3
(0)	(0)	0,006	0,006	0	0,003	0	0	(0)	0,006	(0)	CeO_2
(0)	(0)	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	(0)	0,003	(0)	Nd_2O_3
(0,0001)	(0)	0,0003	0	0,001	0,0003	0,003	0,003	(0,003)	0,0003	(0)	Y_2O_3
(0,001)	(0)	0,0001	0,0003	0,001	0,0001	0,001	0,001	(0,003)	0,0001	(0)	Sc_2O_3
—	(0—0,001)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	—	0,01	(0—0,001)	Ga_2O_3
(0)	(0)	0	0,0003	0,0003	0	0,0003	0,0003	(<0,0003)	0	(0)	BeO
(0,01)	(0)	0,01	0,03	0,03	0,003	0,006	0,003	(0,01)	0,003	(0,003)	B_2O_3
(0)	(0)	0,03	0,08	0,08	0,03	0,06	0,06	(0,05)	0,03	(0)	Rb_2O
(0,0003)	(0)	0,002	0,003	0,01	0,002	0,006	0,01	(0,005)	0,001	(0,0003)	Li_2O
—	—	0,03	0,31	0,04	0,01	0,04	0,05	—	0,02	—	Cr_2O_3 (Химический анализ; Спектральный анализ)
(>0,3)	(0)	0,03	0,3	0,1	0,01	0,03	0,06	0,06	0,01	(0,0003)	
(0,003)	(0,0003)	0,006	0,006	0,01	0,001	0,006	0,006	(0,006)	0,001	(0,0003)	V_2O_5
(≷0,1)	(0)	0,001	0,001	0,003	0,0003	0,003	0,003	(0,003)	0,0003	(0)	NiO
(0,03)	(0)	0	0,001	0,001	0	0,001	0,001	(0,001)	0	(0)	CoO
(0)	(0)	0	0	<0,001	<0,001	0	<0,001	(0)	<0,001	(0)	PbO

Таблица 28

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ В ЮЖНОЛАПЛАНДСКИХ ПОРОДАХ

Окислы	Молодые граниты	Гнейсо-граниты и гранито-гнейсы	Гранулиты гранулитовой формации	Зеленокаменные породы Киттиля	Габбро и долериты	Кварциты Лаппонийской формации	„Лептитовые и родственные им сланцы" Лаппонийской формации	Сланцы, богатые алюминием, Лаппонийской формации
La_2O_3 . . .	0,0050	0,0022	0,0022	0,0003	0,0002	0,0012	0,0013	0,0019
Ce_2O_3 . . .	0,0084	0,0035	0,0026	0,0007	0,0004	0,0016	0,0020	0,0028
Pr_2O_3 . . .	0,0013	0,0009	0,0005	0,0002	0,0001	0,0003	0,0005	0,0005
Nd_2O_3 . . .	0,0036	0,0028	0,0023	0,0005	0,0005	0,0011	0,0017	0,0015
Sm_2O_3 . . .	0,0007	0,0007	0,0004	0,0002	0,0001	0,0002	0,0004	0,0004
Eu_2O_3 . . .	<0,0001	0,0003	—	—	—	—	—	—
Gd_2O_3 . . .	0,0015	0,0008	0,0006	0,0002	0,0002	0,0003	0,0006	0,0005
Tb_2O_3 . . .	—	0,0003	—	—	—	—	—	—
Dy_2O_3 . . .	0,0004	0,0005	0,0005	0,0002	0,0001	<0,0001	0,0004	0,0003
Er_2O_3 . . .	0,0003	0,0004	0,0004	0,0001	0,0001	<0,0001	0,0002	0,0002
Yb_2O_3 . . .	0,0002	0,0003	0,0002	0,0001	0,0001	<0,0001	0,0001	0,0002
Y_2O_3 . . .	0,0012	0,0018	0,0016	0,0011	0,0006	0,0005	0,0010	0,0017
ThO_2 . . .	0,0011	—	—	—	—	—	—	—

Цирконий

Среднее содержание циркония в породах приведено в табл. 27. Поскольку граница чувствительности применявшегося метода лежит около 0,01% ZrO_2, то для тех пород, для которых не проводилось анализов средних проб, содержание принималось за нуль, в случае если вычисленная из отдельных анализов пород средняя величина оказывалась ниже 0,01%.

При анализе кислых изверженных пород использовавшаяся последняя линия циркония полностью обнаруживалась только лишь изредка. Содержание циркония составляло по отдельным определениям в большинстве случаев от 0,02 до 0,03% ZrO_2, а в отдельных случаях поднималось до 0,1% ZrO_2. По данным табл. 27, средняя смешанная проба гранита Гетта-типа показывает несколько меньше циркония, чем другие гранитные породы. Это положение становится особенно заметным при рассмотрении анализов отдельных проб вследствие того, что большинство определений в этой группе гранитов колеблется около 0,01%, сравнительно редко достигает 0,02—0,03% и лишь в отдельных случаях поднимается до 0,1% ZrO_2. В исследованных пробах гранулитов основного норитового типа цирконий бесспорно отсутствует.

В породах сиенитового ряда содержание циркония, по данным средней пробы, аналогично содержанию его в молодых гранитах. Однако рассмотрение отдельных анализов допускает возможность несколько более высокого содержания циркония в первом случае. Эта разница, очевидно, не настолько велика, чтобы ее можно было уверенно уловить в средних пробах по резкости полученных линий.

При рассмотрении приведенных таблиц особенно выделяется исключительная бедность цирконием основных и ультраосновных пород. Из средних проб этих пород только проба альбитовых пород показала слабую линию циркония с интенсивностью, отвечающей содержанию 0,01% ZrO_2. Это определение полностью подтверждается отдельными снимками. В альбитовых породах, как правило, обнаруживались следы циркония,

в то время как в других породах большинство проб не содержало циркония.

Особенно бросается в глаза бедность цирконием амфибол-хлоритовых пород и ультраосновных глубинных пород. В первых — цирконий не был обнаружен ни в одном из случаев, в последних — только в трех пробах.

Распределение циркония между различными изверженными породами было изучено Хевеши и Вюрстлиным [36] на примере многочисленных средних проб подобных пород. Приводим их результаты (в % ZrO_2).

Граниты	0,038
Натриевые сиениты	0,067
Габбро и близкие по составу породы	0,019
Перидотиты (эклогиты, дуниты и т. д.)	0,009

С этими величинами относительно хорошо согласуются данные табл. 27. Подобные же результаты были получены и при расчете средних значений для интересующих нас изверженных пород по данным таблицы анализов различных индонезийских пород ван Тонгерена [61]. При этом были получены следующие значения: граниты 0,02—0,03% ZrO_2, габбро $<$ 0,01% ZrO_2, перидотиты (преимущественно серпентиниты) $\ll$ 0,01% ZrO_2.

Известное положение, что цирконий при магматической дифференциации накапливается в остаточной магме, ясно вытекает из вышеупомянутых данных.

Если не принимать во внимание сравнительно редкие комплексные циркониевые силикаты, встречающиеся преимущественно в мало распространенных щелочных породах, то циркон можно считать единственным геохимически-значимым циркониевым минералом. В виде микроскопических кристалликов циркон широко распространен в кислых изверженных породах рассматриваемой области, включая кислые фации гранулитовой формации, и в особенности в сиенитах западной Лапландии. Зато в основных и ультраосновных породах этот минерал не наблюдается даже среди акцессориев.

Для распространения циркония в породах осадочного происхождения изученной области характерна четко выраженная закономерность. Линия циркония всегда заметна в кварцитах Кумпу-Ораниемской и Лаппонийской формаций, и в силлиманитовых гнейсах западной Лапландии, которые, по утверждению Миккола, следует рассматривать как интенсивно метаморфизованные остаточные отложения. При этом наблюдаются небольшие колебания в содержании отдельных проб — от 0,01 до 0,1% ZrO_2. В то же время аналогичные вариации содержания ZrO_2 в «лептитовых и родственных сланцах» имеют еще меньшие значения. Спектрограммы богатых алюминием сланцев и черных сланцев в большинстве случаев не показывают линий циркония.

Табл. 27 и данные из отдельных анализов отчетливо показывают, что содержание циркония в осадочных породах резко падает с увеличением степени гидролизованности породы.

Остаточные отложения весьма богаты ZrO_2, в среднем даже богаче, чем кислые изверженные породы; сланцы, богатые алюминием, наоборот, им весьма бедны. Это наблюдение явно совпадает с утверждением Хевеши и Вюрстлина [36], что изверженные породы в среднем содержат 0,022% Zr, а глинистые осадки, напротив, — только 0,014% Zr. Для объяснения этого явления Гольдшмидт [28] указывал на высокую прочность минерала циркона. При выветривании циркон остается неизменным, при транспортировке он сравнительно мало истирается. Соот-

ветственно, циркон накапливается в остаточных отложениях. В действительности циркон является весьма распространенной составной частью кластических отложений; в кварцитах и силлиманитовых гнейсах он встречается повсеместно и иногда в больших количествах.

Сравнительно большие колебания в содержании циркония в остаточных отложениях легко объяснимы. Благодаря значительной разнице в удельном весе циркона, с одной стороны, кварца и полевого шпата — с другой, циркон не распределяется равномерно в современных песках, но накапливается в россыпях. На этом основании содержание циркония на разных участках будет сильно варьировать. Следует ожидать, что эти колебания в содержании будут относительно больше, чем в гидролизованных осадках, где подобная сортировка по удельному весу не может иметь значения. Поэтому цирконий обычно находится в кварцитах или силлиманитовых гнейсах, там, где более широко представлены тяжелые минералы.

Марганец

В табл. 27 даны как химические, так и визуально-спектральные определения марганца в средних пробах. Сравнение тех и других величин в табл. 5 и 26 дает представление о точности определений марганца.

Как показывают данные названных таблиц, содержание марганца в кислых изверженных породах значительно ниже, чем в основных и ультраосновных. В абсолютном отношении марганец, вообще говоря, явно накапливается в основных породах, хотя, как показал Отто [49], для всех изверженных пород отношение между двухвалентным железом и марганцем, отличающимися по распространенности на два порядка друг от друга, остается сравнительно постоянным, колеблясь в весьма узких пределах одного и того же порядка как для кислых, так и для основных пород. Это правило полностью подтверждается на примере рассматриваемых пород южной Лапландии и лучше всего иллюстрируется анализами Миккола и данными табл. 2. Весьма интересным в настоящей работе оказывается то, что отношение FeO/MnO в осадочных породах области в среднем приблизительно такое же как и в изверженных породах[1]. Это следует из анализов сланцев, богатых алюминием, и силлиманитовых гнейсов западной Лапландии и удачно выражается средними данными табл. 2[2].

Та же самая закономерность для других осадочных пород района следует из табл. 27. Этот результат, однако, имеет значение только в среднем его выражении, поскольку имеют место случаи, когда в осадочных породах это отношение оказывается гораздо более высоким, чем в изверженных. Среди изученных осадочных пород существует две группы, в которых это отношение в среднем заметно отклоняется от обычного. Это, с одной стороны, черные сланцы Лаппонийской формации, с другой — карбонатные породы. И те и другие заметно обогащены марганцем по сравнению с двухвалентным железом (с учетом в 100 раз большей распространенности последнего). Для черных сланцев это может быть объяснено тем, что они содержат небольшие примеси окисного материала, в котором марганец представлен в сравнительно больших

---

[1] Однако, как показал еще Фогт, в изверженных породах, отношение MnO/FeO колеблется: для ультраосновных пород оно ниже (=0,01), для кислых оно выше (=0.1). Из приводимых в таблицах данных следует, что южная Лапландия характеризуется несколько повышенным содержанием марганца. — *Прим. ред.*

[2] Следует иметь в виду, что здесь и ниже автор к осадочным породам относит также метаморфические породы осадочного происхождения, в том числе силлиманитовые гнейсы и различные сланцы. — *Прим. ред.*

количествах. В карбонатных породах это положение связывается с изоморфизмом между марганцевыми и кальциевыми карбонатами. Наконец, обращает на себя внимание постоянное отсутствие марганца в яшмокварцитах.

Барий и стронций

Уже при первых ориентировочных снимках выяснилось, что в случае присутствия бария и стронция точность, достигаемая при визуальных определениях, не отвечает поставленной задаче.

При анализах отдельных пород, имевших единственную цель — установить порядок содержания элемента, количественно-фотометрический метод с применением постоянных концентраций добавочных элементов не был необходим, зато при анализах средних проб, напротив, весьма желательными являлись значительно более точные определения, чем те, которые дает визуальный метод.

Содержания BaO и SrO в средних пробах пород определялись как фотометрически, согласно ранее изложенному методу, так и визуально. Оба результата приводятся в табл. 27. Значения, полученные визуально, служат только для контроля порядка величин, полученных фотометрическим способом. В дальнейшем будут, разумеется, использоваться фотометрические данные, как наиболее точные и достаточно надежные для последующих рассуждений и выводов.

Поскольку абсолютные содержания BaO и SrO в средних пробах были получены нами впервые, было весьма важно сравнить данные табл. 27 со средними величинами, полученными для определенных пород Энгельгардтом [6] и Ноллем [48]. Эти авторы приводят следующие средние содержания (в %):

	Энгельгардт	Нолль
Гранит	0,05	0,01
Диорит	0,03	0,03
Габбро	0,007	0,02
Перидотит	0,0003	—
Сиенит	0.2	0,07
Песчаник	0,02	—
Глинистый сланец	0,05	0,02
Известняк	0,01	0,05—0,09

Для перидотита и песчанника Нолль не приводит средних значений.

Как следует уже из этих цифр, количество бария быстро уменьшается в известково-щелочных породах с увеличением их основности, в то время как содержание стронция, напротив, изменяется весьма мало. В южнолапландских породах это правило подтверждается так же отчетливо. В кислых изверженных породах барий представлен в сравнительно больших количествах, но его содержание отчетливо уменьшается при переходе к более основным разностям пород. Обращает на себя внимание, что в норитовых разностях гранулитовой формации, относящихся к группе габбро и долеритов, так же как и в основных эффузивах (зеленокаменные породы Киттиля и амфиболиты), это снижение содержания бария выступает далеко не так отчетливо, как в габбро и долеритах. В противоположность барию, содержание стронция в этих породах изменяется го-

раздо меньше. Только в ультраосновных глубинных и эффузивных породах содержание стронция резко падает.

Это различное поведение бария и стронция при магматической дифференциации становится особенно явным, если вычислить весовые соотношения BaO и SrO и принять BaO за 100. Подобное перечисление дается в табл. 29.

Таблица 29

ОТНОШЕНИЕ BaO И SrO В ЮЖНО-ЛАПЛАНДСКИХ ПОРОДАХ
(Содержание BaO принято за 100)

		SrO
Молодые граниты		16
Граниты гетта-типа		39
Гнейсо-граниты и гранито-гнейсы		34
Гранулитовая формация	Гранулиты	23
	Нориты	66
Породы сиенитового ряда западной Лапландии		97
Зеленокаменные породы Киттиля		67
Амфиболиты		42
Габбро и долериты		180
Альбитовые породы		$\approx$ 100
Амфибол-хлоритовые породы		$\approx$ 200
Ультраосновные глубинные породы		$<$ 100
Яшмо-кварциты		—
Кумпу-Ораниемская формация	Кварциты	$<$ 4
	„Лептитовые и родственные им сланцы“	$<$ 4
	Сланцы, богатые алюминием	28
Лаппонийская формация	Кварциты	$<$ 7
	„Лептитовые и родственные им сланцы“	11
	Сланцы, богатые алюминием	19
	Черные сланцы	$\approx$ 6
Силлиманитовые гнейсы западной Лапландии		$<$ 9
Карбонатные породы		$\approx$ 300

В табл. 29 значения Sr в кислых изверженных породах колеблются от 16 до 39, в то время как в основных породах они поднимаются значительно выше, переваливая иногда за 100. Это относительное обогащение основных пород стронцием по сравнению с барием следует уже из результатов Энгельгардта [6] и Нолля [48]. О стронции мы знаем, что, помимо изоморфизма калий-стронций, большую роль играет еще взаимозамещаемость в кристаллической решетке стронция и кальция. В присутствии барий-иона, имеющего большой размер, это замещение кальция отступает на задний план по сравнению с изоморфизмом калий-барий.

В этой связи заслуживают рассмотрения еще породы сиенитового ряда западной Лапландии. Абсолютное содержание SrO в них почти точно такое же, как и по данным Нолля, но содержание BaO значительно ниже, чем приводимое Энгельгардтом для сиенитов. Весовые соотношения BaO/SrO в южнолапландских сиенитах в среднем соответствуют 1 : 1. Из всех изверженных пород южной Лапландии этот ряд пород наиболее обогащен стронцием.

Яшмо-кварциты практически лишены SrO и BaO. Только в двух случаях в спектрограммах были обнаружены слабые линии бария.

В собственно осадочных породах Кумпу-Ораниемской формации бария больше, чем в соответствующих им породах Лаппонийской формации. Силлиманитовые гнейсы западной Лапландии по содержанию в них

бария близки кварцитам Лаппонийской формации. Как в Кумпу-Ораниемской, так и в Лаппонийской формациях обращает на себя внимание практически одинаковое содержание бария в кварцитах и «лептитовых и родственных им сланцах» при более высоком его содержании в богатых алюминием сланцах обоих формаций. Это вполне объясняется ранее указанными (стр. 251—257) химическими особенностями этих сланцев по сравнению с «лептитовыми и другими сланцами», являющимися обычными глинистыми отложениями. По нашим представлениям, обоснованным ранее, настоящие богатые алюминием сланцы южной Лапландии, в отличие от нормальных песчано-глинистых отложений, состоят большей частью из материала, химически легко выщелачиваемого при выветривании, в меньшей части — из тонкоизмельченных минеральных частиц.

Из геохимии бария мы знаем, что он легко адсорбируется гидролизованными продуктами выветривания. Это уже явствует из того, как показал Энгельгардт, что в условиях морского бассейна барий поступает в основном в глинистые осадки шельфа и только в ничтожных концентрациях достигает глубоководных отложений. Следовательно, в сланцах, богатых алюминием, при формировании которых продукты гидролиза принимали особенное участие, должен также присутствовать и барий.

Что касается стронция, то относительное обогащение им сланцев, богатых алюминием, проявляется не менее отчетливо. Обычное поведение стронция в экзогенном кругообороте вещества не давало повода ожидать этого, так как, в отличие от бария, стронций далеко не так легко адсорбируется, а чаще остается в морской воде, выпадая вместе с кальцием в виде карбоната. Можно представить, что установленное обогащение стронцием сланцев, богатых алюминием, объясняется участием карбонатного материала при образовании этих пород. Это означало бы, что карбонатная часть сланцев, богатых алюминием, была более значительной при осадкообразовании, чем «лептитовых и родственных им сланцев», что вполне согласуется с характером образования обеих толщ.

Наконец, особенно следует отметить, что, как и следовало ожидать, в карбонатных породах стронций резко преобладает над барием.

Относительные весовые отношения BaO и SrO, приведенные в табл. 29, позволяют установить еще одно интересное положение.

Как уже выше отмечено, стронций отличается достойной внимания склонностью накапливаться в морской воде. Так, например, по Гольдшмидту [29], около 4% всей массы стронция, поступившей в течение всего геологического времени в океан, содержится в современной морской воде, в то время как для всех остальных элементов та же величина оказывается значительно меньшей; для бария она составляет около 0,2%.

Просматривая данные табл. 29 относительно содержания SrO по отношению к BaO в различных южнолапландских породах, нельзя не заметить достопримечательный факт, что все данные SrO для осадочных пород в общем гораздо меньше, чем для пород изверженных. Даже кислые изверженные породы, в которых отмечены наиболее низкие содержания SrO, в среднем оказываются относительно обогащенными SrO по сравнению с осадочными породами. Исключением из этого правила оказываются только известняки, относительно весьма мало распространенные. Следовательно, данные табл. 29 дают полное количественное подтверждение известного положения о том, что при выветривании стронций выщелачивается гораздо легче, чем барий, и в виде растворимых соединений поступает в море.

Редкие земли

Пределами чувствительности при визуальных определениях, данные которых приведены в табл. 5—27, оказываются следующие содержания (в %):

La_2O_3	0,003
Ce_2O_3	0,004—0,006
Nd_2O_3	0,003
Y_2O_3	0,0003
Sc_2O_3	0,0001

В целом можно утверждать, что эти редкие земли присутствуют в количествах, доступных определению, во всех изученных породах, за исключением яшмо-кварцитов и карбонатных пород [1].

Отметим прежде всего, что все кислые изверженные породы области — граниты и гнейсо-граниты — исключительно бедны скандием и отличаются в среднем теми же содержаниями, какие приводил Ван Тонгерен [61] для аналогичных пород Индонезии. В спектрограммах отдельных пород последняя линия скандия в большинстве случаев присутствует, но очень слабо заметна. Особенно бросается в глаза, что эта линия, как правило, более отчетливо заметна в кислых и основных породах гранулитовой формации. В средних пробах этих пород она отвечает наивысшему содержанию. В молодых гранитах, гранитах гетта-типа, так же как в гнейсо-гранитах и гранито-гнейсах, содержание Sc_2O_3 поднимается только в виде исключения до 0,001%, в то время как в кислых разновидностях гранулитовой формации оно относительно редко опускается ниже этого предела.

Точных и систематических сведений о содержании скандия в большинстве изверженных пород не существует, однако результаты работ Гольдшмидта и Петерса [19], касающиеся некоторых ультраосновных пород, подкрепленные данными Квальхейма и Штрока [40], показывают определенное обогащение этим элементом основных и ультраосновных пород. Это полностью подтверждается на примере изученных нами пород.

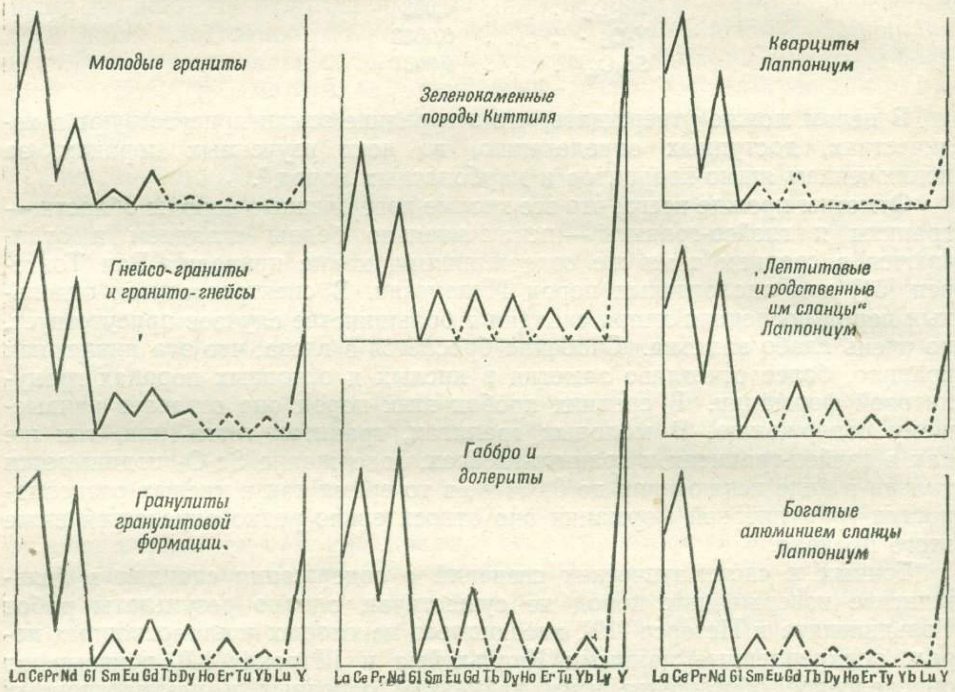
В осадочных породах скандий в среднем присутствует в несколько меньших количествах в остаточных кварцитах и силлиманитовых гнейсах, чем в сланцах, относящихся к группе гидролизатов.

Наиболее интенсивные линии лантана, церия, неодима и иттрия наблюдались, как правило, в спектрограммах отдельных проб кислых пород и сиенитов западной Лапландии; в основных и ультраосновных породах, за исключением альбитовых пород, преимущественно обнаруживались только линии иттрия. Уже визуальные определения отдельных пород, так же как и средних проб, отчетливо показывают, что отношение иттрия к трем упомянутым цериевым редким землям подвержено закономерному изменению. В кислых породах иттрий в общем встречается сравнительно редко, но зато доминирует в основных породах. Следует, кстати, иметь в виду, что пределы чувствительности иттрия лежат гораздо ниже, чем у других редких земель. На этом основании, а также в связи с тем, что границы ошибки при визуальных определениях достаточно высоки, в качестве примера в наиболее интересных породах были проведены рентгеноспектральные определения редких земель с предварительным химическим обогащением. Совершенно очевидно, что полученные

[1] В отличие от общепринятых представлений, автор ошибочно относит к числу редких земель скандий. — *Прим. ред.*

таким путем отношения содержания редких земель оказываются гораздо более точными и надежными.

С другой стороны, визуальные определения табл. 27 служат контролем правильности порядка получаемых величин и полноты химического обогащения. Полученные рентгеноспектральные данные приведены в табл. 28.



Фиг. 3. Относительное среднее содержание редких земель в южнолапландских породах.

В табл. 28 значения округлены на четвертом знаке после запятой. Кроме того, результаты, полученные при подсчете по фотометрической кривой без округления, — изображены графически на фиг. 3.

Как следует из табл. 27 и как еще точнее это продемонстрировано в табл. 28 и на фиг. 3, доминирующее положение среди редких земель всех исследованных пород области занимают три наиболее распространенных лантанида: La, Ce и Nd. Молодые граниты показывают лантанидную кривую, отвечающую, по Гольдшмидту и Томассену [17], ортит-монацитовому типу пород. Это положение подкреплено анализами Сахама и Вяхятало [55] гранита Наттанен, относящегося к той же категории пород. В противоположность этому, все остальные лантанидовые кривые фиг. 3 относятся скорее к апатитовому типу пород Гольдшмидта и Томассена. Благодаря этому становится заметно, что иттровые земли в этих породах представлены сильнее, чем в молодых гранитах. Особенно характерно это для зеленокаменных пород Киттиля, габбро и долеритов. Но даже и в этих породах иттровые земли представлены сравнительно слабо. Картина выигрывает в наглядности, если вместо Dy, Er и Yb рассматривать только содержание иттрия и сравнивать его с содержанием La, Ce и Nd. Ведь мы же знаем, что в природе иттрий проявляет

особое стремление всюду следовать вместе с иттровыми редкими землями.

Визуальные данные табл. 27, согласно рентгеноспектральным результатам табл. 28, и фиг. 3, однозначно показывают, что в молодых гранитах иттрий встречается только в подчиненных количествах. В гнейсо-гранитах и гранито-гнейсах, так же как и в гранулитах гранулитовой формации, это отношение склоняется в пользу иттрия; в обеих основных группах пород — в зеленокаменных породах Киттиля, в габбро и долеритах — иттрий значительно превосходит по содержанию упомянутые лантаниды. Очевидно, в первом приближении мы можем уже оптически-визуальным путем устанавливать отношения трех наиболее распространенных цериевых земель и иттрия как индикатора соотношения иттровых и цериевых земель. Преобладание иттрия в основных и ультраосновных породах, очевидно, объясняется более легким изоморфным замещением кальция иттрием по сравнению с более крупными по объему элементами La, Ce и Nd.

Изложенные данные об относительной распространенности редких земель в изученных породах могут рассматриваться только как средние приближенные величины. Мы вправе ожидать самые различные случаи отклонения лантанидной кривой от этого правила в отдельных разновидностях пород, и это действительно наблюдается в отдельных случаях при оптически-визуальных исследованиях (образец № 228 в табл. 8 и образец № 812 в табл. 7).

Отношение цериевых земель к иттрию в осадочных породах области, определявшееся оптически-визуальным методом и даваемое в табл. 27, было подтверждено для сланцев Лаппонийской формации рентгеноспектральными анализами. Остаточные кварциты, по аналогии с молодыми гранитами, дают лантанидную кривую ортит-монацитового типа (см. фиг. 3), зато две другие группы сланцев той же формации гидролизатного типа заметно отличаются более высоким содержанием иттровых земель. Отношение иттрия к La, Ce и Nd при этом почти такое же, как в гнейсо-гранитах и гранито-гнейсах и в кислых фациях гранулитовой формации. Очевидно, редкоземельный состав кварцитов, по крайней мере в значительной своей части, определяется остаточными накоплениями редкоземельных минералов, в особенности монацита, и именно с наличием монацита и ортита связано содержание редкоземельных элементов в породах.

Нами уже неоднократно отмечалось, что породы, происходящие из осадков типа «гидролизатов», содержат материал основных пород. В соответствии с этим и редкоземельный состав сланцев будет несколько иным, чем у кварцитов. То, что иттрий встречается в лептитовых и богатых алюминием сланцах не в таких явно доминирующих количествах, как в основных изверженных породах, определенно указывает на вообще более низкое содержание редких земель в основных породах по сравнению с кислыми.

В рентгеноспектрограммах средних проб (см. табл. 28) линия тория $ThL\beta_1$, использовавшаяся для определения этого элемента, была настолько слаба, что содержание тория можно было количественно определить только в молодых гранитах. По фотометрическим кривым при съемке других пород определялись только порядки величин максимальных содержаний ThO_2, при этом, естественно, ошибки не могли идти в направлении превышения фактических содержаний. Из этих же кривых следует, что во всех случаях содержание ThO_2 заметно ниже содержания La_2O_3.

Галлий

Линии галлия в спектрограммах определялись всегда только визуально. Полученные данные, тем не менее, показывают, что содержание его в породах колеблется сравнительно слабо. Только в весьма редких случаях линии галлия исчезают полностью. В большинстве случаев они присутствуют и обычно отвечают по абсолютной интенсивности содержаниям от 0,003 до 0,02, максимально 0,03% Ga_2O_3. Как уже однажды излагалось Ранкама и Сахама [54], относительно ничтожные колебания в содержании галлия, повидимому, указывают на непригодность этого элемента для решения вопросов региональной геохимии в понимании Ранкама [52]:

На этом основании содержание Ga_2O_3 в отдельных породах в табл. 4—26 большей частью не приводится.

Содержание галлия в средних пробах, напротив, дано в табл. 27 и отражает порядок его содержания в отдельных группах пород. Если эти данные будут несколько изменены при последующих исследованиях, то автор склонен предполагать возможность небольших поправок в сторону уменьшения полученных результатов, а не их увеличения.

В кислых изверженных породах в среднем постоянно констатировалось 0,01% Ga_2O_3 — величина, соответствующая данным Ранкама [51] для некоторых финских гранитов. Гольдшмидт и Петерс [19] сообщают следующие содержания Ga_2O_3 (в %):

Гранит	0,003
Основные плагиоклазовые породы	0,001

По данным ван Тонгерена [61], для индонезийских гранитов и габбро могут быть приведены следующие цифры (в %)

Гранит	0,007
Габбро	0,005

В соответствии с этими данными, повидимому, и в южной Лапландии галлий представлен в основных изверженных породах в среднем несколько слабее, чем в кислых.

Следует отметить, что в яшмо-кварцитах содержание галлия еще более уменьшается. В большинстве спектрограмм этих пород его линии отсутствуют, и только в отдельных пробах устанавливаются содержания около 0,001%.

По Гольдшмидту и Петерсу, галлий часто по абсолютному своему содержанию, в особенности же по сравнению с алюминием, накапливается в кислых шлаках. Однако, как показывает сравнение табл. 2 и 27, подобное обогащение в данном случае не является главным.

Бериллий

Пределы чувствительности употреблявшихся методов при определении бериллия лежат около 0,0001—0,0003% BeO. По данным Гольдшмидта и Петерса [23], бериллий отчетливо представлен в кислых изверженных породах; в основных и ультраосновных глубинных и излившихся породах он либо полностью отсутствует, либо едва уловим. Следует отметить, что сиенитовый ряд западной Лапландии характеризуется несколько бо́льшим содержанием BeO, чем во всех прочих изверженных породах района.

В осадочных толщах породы остаточного генезиса в среднем не содержат ощутимых количеств бериллия, в то время как гидролизатные

осадки, в соответствии с данными Гольдшмидта и Петерса, показывают содержания, близкие к содержанию бериллия в гранитах. Яшмовые кварциты, так же как и карбонатные породы, свободны от бериллия.

Бор

При рассмотрении содержаний бора, по табл. 5—27, следует принять во внимание, что граница чувствительности применявшегося метода лежит около 0,0003% B_2O_3.

Первое, что бросается в глаза в табл. 27, это постоянное очень низкое содержание бора в кислых изверженных породах. Исследованные пробы молодых гранитов, гранитов гетта-типа, гнейсо-гранитов и гранито-гнейсов в большинстве случаев не дают линий бора. Только в отдельных пробах интенсивность линий превосходит предел чувствительности и отвечает содержанию от 0,001 до 0,003, а в гнейсо-гранитах — даже 0,006% B_2O_3. Однако можно было ожидать, и это подтверждается в действительности, что на отдельных участках района наблюдаются местные, в той или иной степени значительные, концентрации бора. Эти скопления бора, обусловленные сравнительно богатыми выходами турмалина и поэтому особенно заметные, имеют явно случайный характер и не отражают действительного содержания бора в исследуемых породах. Причину подобного накопления бора легко установить. По описанию Миккола, гнейсо-граниты в определенных районах имеют весьма различную природу. Местами они, повидимому, содержат пегматитовый и осадочный материал и поэтому могут заключать в себя небольшие тела со значительным содержанием бора. Так, например, в гнейсовидном граните (гетта-тип) из Каннаксенкорва (Салла) было обнаружено 0,03% B_2O_3.

Указанное низкое среднее содержание бора в кислых изверженных породах также свойственно и гранулитовой формации. Во всех исследованных пробах отдельных гранулитов бор полностью отсутствовал, в средней пробе линии бора также не были обнаружены. Напротив, в двух или пяти пробах норитов было установлено 0,001% B_2O_3, а содержание в средней пробе было почти 0,0003% Ba_2O_3. Повидимому, основные норитовые разности гранулитовой формации могут содержать бора несколько больше, чем кислые гранулиты.

Наблюдение, что основные разности гранулитовой формации богаче бором, чем кислые, подтверждается и для других излившихся и глубинных основных и ультраосновных пород района.

Как следует из табл. 27, средние пробы зеленокаменных пород Киттиля, амфиболитов, габбро и долеритов содержат около 0,003% Ba_2O_3. Во всех этих породах, за небольшим исключением, в спектрограммах отдельных проб, как правило, заметны линии бора. Выявленные содержания в большинстве случаев варьируют между 0,001—0,006% и иногда подымаются до 0,01—0,03%. В альбитовых породах содержание бора заметно ниже, а в амфибол-хлоритовых породах — самое низкое.

Далее следует особо отметить, что среднее содержание бора в ультраосновных глубинных породах является наивысшим (около 0,01% B_2O_3, что вычислено из отдельных определений). Как уже раньше указывалось, в группе ультраосновных глубинных пород встречаются значительные различия как по минералогическому, так и химическому составу. Поэтому их средние пробы не приготовлялись. Соответственно этим различиям, содержание бора в них также подвержено значительным колебаниям. Из исследованных проб не содержат бора только два чистых оливинита, тальково-карбонатный сланец и два амфиболита. Две из названных проб — № 676 и 714 — вошли в табл. 15. Во всех прочих

пробах, в которых господствует серпентин, бор был найден. Его содержание варьировало, однако, очень сильно — от 0,001 до 0,1% B_2O_3. При этом было сделано наблюдение, что породы, наиболее обогащенные серпентином, отличались и наивысшим содержанием бора. Чистые серпентиниты в среднем богаче бором, чем, например, амфиболит.

Эти различия довольно легко обнаруживаются в разных породах как по данным анализов средних проб, так и по анализам отдельных пород. Автор убежден, что эти различия связаны не с сравнительно широкими пределами ошибок применявшихся методов, а с действительно существующими различиями в содержании бора.

Наконец, при исследовании осадочных пород установлено, что они гораздо богаче бором, чем кислые изверженные породы, и показывают содержание этого элемента, аналогичное основным изверженным породам или еще более высокое. Особенно выделяются породы Кумпу-Ораниемской формации, которые в среднем в 5 раз богаче бором, чем отвечающие им по составу сланцы Лаппонийской формации. Из последних черные сланцы отличаются наибольшим содержанием бора.

В исследованных пробах осадочных пород линии бора отсутствовали только в исключительных случаях, его содержание варьировало в среднем в широких пределах от 0,001 до почти 0,1% B_2O_3. Этот наивысший предел достигался, однако, только в породах Кумпу-Ораниемской формации и в черных сланцах Лаппонийской формации.

Породы Тунтса-Савукоской формации равным образом показывают содержания от 0 до 0,03% B_2O_3. Яшмо-кварциты и карбонатные породы, за исключением одного образца кварцитов, полностью лишены бора.

Установленные величины содержания бора в разных породах и формациях южной финской Лапландии позволяют сделать некоторые выводы о распределении и происхождения бора в исследованной области.

Подобно титану и цирконию, бор является таким элементом, который во многих породах отличается заметной склонностью образовывать свои специфические минералы, легко обнаруживаемые в шлифах. Из этих минералов в особенности выделяется турмалин, определяемый без каких-либо трудностей в ничтожных количествах и в небольших кристалликах благодаря характерному плеохроизму.

Из отдельных проб разных пород микроскопическому изучению подвергались в особенности те, которые, по данным спектрального анализа, показывали наивысшее содержание бора. В них, следовательно, можно было ожидать достаточно больших количеств минералов бора и поэтому доступных обнаружению под микроскопом.

При микроскопическом исследовании пород оказалось, что в кислых изверженных породах бор находится в форме турмалина. При содержании 0,01 B_2O_3 в породе, как показывает опыт, уже можно открыть турмалин в шлифе. В основных и ультраосновных породах, несмотря на гораздо более высокое в среднем содержание бора, достигающее в серпентинитах 0,1% B_2O_3, ни разу не удалось обнаружить следов турмалина (в шлифах). Исходя из общего характера распространения турмалина в изверженных породах, мы знаем, что его скопления ограничены кислыми и средними породами. Бор основных и ультраосновных пород должен явно входить в другие минералы. Вероятнее всего в этих породах вместо турмалина появляются в ничтожных количествах другие минералы бора, такие, как аксинит, датолит и другие, о которых известно, что они встречаются в жилах и друзах среди основных пород. Следует иметь в виду, что эти более или менее редкие минералы, в особенности если они немногочисленны и рассеяны в породе, идентифицируются под микроскопом с большим трудом, после специальной подготовки и, следовательно,

могут быть легко пропущены. В просмотренных шлифах из образцов, наиболее богатых бором, не было обнаружено даже следов таких минеральных зерен, которые можно было бы заподозрить в принадлежности к тем или иным из вышеназванных минералов. До тех пор пока наличие акцессорных минералов бора в основных и ультраосновных породах не будет доказано, автор не без оснований склонен приписать присутствие бора в этих породах темноцветным, содержащим воду, минералам, таким, как амфибол, слюда, серпентин и т. д. Действительно, еще Гольдшмидт и Петерс [21] установили, что решетка биотита и амфибола может воспринимать незначительное количество бора. Для серпентина, насколько мне известно, это еще не подтверждено.

Сиениты западной Лапландии по сравнению с кислыми изверженными породами отчетливо показывают в среднем более высокое содержание бора. Это выражается в том, что, за небольшим исключением, все эти породы содержат бор в количестве от 0,003 до 0,006, а в отдельных случаях — около 0,03% B_2O_3. Аналогично кислым изверженным породам, бор найден был в этих системах в форме турмалина.

Среди минералогов и петрографов распространено представление, что бор накапливается преимущественно в виде турмалина в результате магматической дифференциации в гранитах и в особенности в пегматитовых и гидротермальных образованиях. Это объясняется сравнительной подвижностью соединений бора, обусловливающей характерную для них тенденцию концентрироваться в остаточном расплаве при кристаллизации магмы. В связи с этим напомним высказанную Гольдшмидтом [18] мысль, согласно которой в остаточном расплаве собираются такие элементы, которые по размерам своих ионов не в состоянии войти (или входят ограниченно) в решетки обычных породообразующих минералов. Следует иметь в виду и то, что мы располагаем сравнительно небольшими сведениями о содержании бора в основных и ультраосновных породах. В этой связи весьма важно отметить, что Гольдшмидт и Петерс [21] при анализе 2 средних проб гранита и габбро получили цифры того же порядка (0,001 B_2O_3), что и автор (для данных пород).

Бор в изверженных породах южной финской Лапландии, повидимому, вопреки нашим обычным представлениям, по неизвестным причинам накапливается в продуктах ранней стадии дифференциации магмы. Объяснение современного содержания бора в различных изверженных породах района поздним региональным метасоматозом мало вероятно. Гораздо правдоподобнее объяснить распределение бора в рассматриваемых породах его способностью входить в вышеназванные водусодержащие силикаты. Насколько известно, кислые изверженные породы района, с одной стороны, и основные и ультраосновные глубинные и излившиеся породы — с другой, магматически не имеют между собой ничего общего. Поэтому мы не можем здесь говорить об одной магматической провинции в том смысле, как ее впервые определил Фогельзанг в 1872 г. и позже Юдд, Иддингс, Вашингтон, Ниггли и др. Мы не знаем, является ли обогащение бором основных и ультраосновных пород общим явлением в геохимии бора или специфической чертой данной области. Можно, правда, предполагать, что магма, из которой возникли зеленокаменные породы Киттиля, габбро и долериты, была в среднем значительно обогащена бором, чем и объясняется относительно высокое содержание бора в рассматриваемых породах. Значительно более низкое содержание бора в ультраосновных амфибол-хлоритовых породах, которые магматически несомненно родственны зеленокаменным породам Киттиля, указывает на то, что бор отнюдь не стремится входить в наиболее бедные кремнекис-

лотой магматические фракции. Это объясняется тем, что среди ультраосновных глубинных пород существуют все переходы от неизменных оливинитов до нацело серпентинизированных серпентинитов. Как указывалось выше, два исследованных чистых оливинита не содержали бора, в то время как серпентиниты в большинстве случаев были им явно обогащены. Это можно было бы представить себе так, что при кристаллизации оливинита бор оставался в образовавшемся водном растворе, а впоследствии, при автометасоматозе, проник в решетку серпентина.

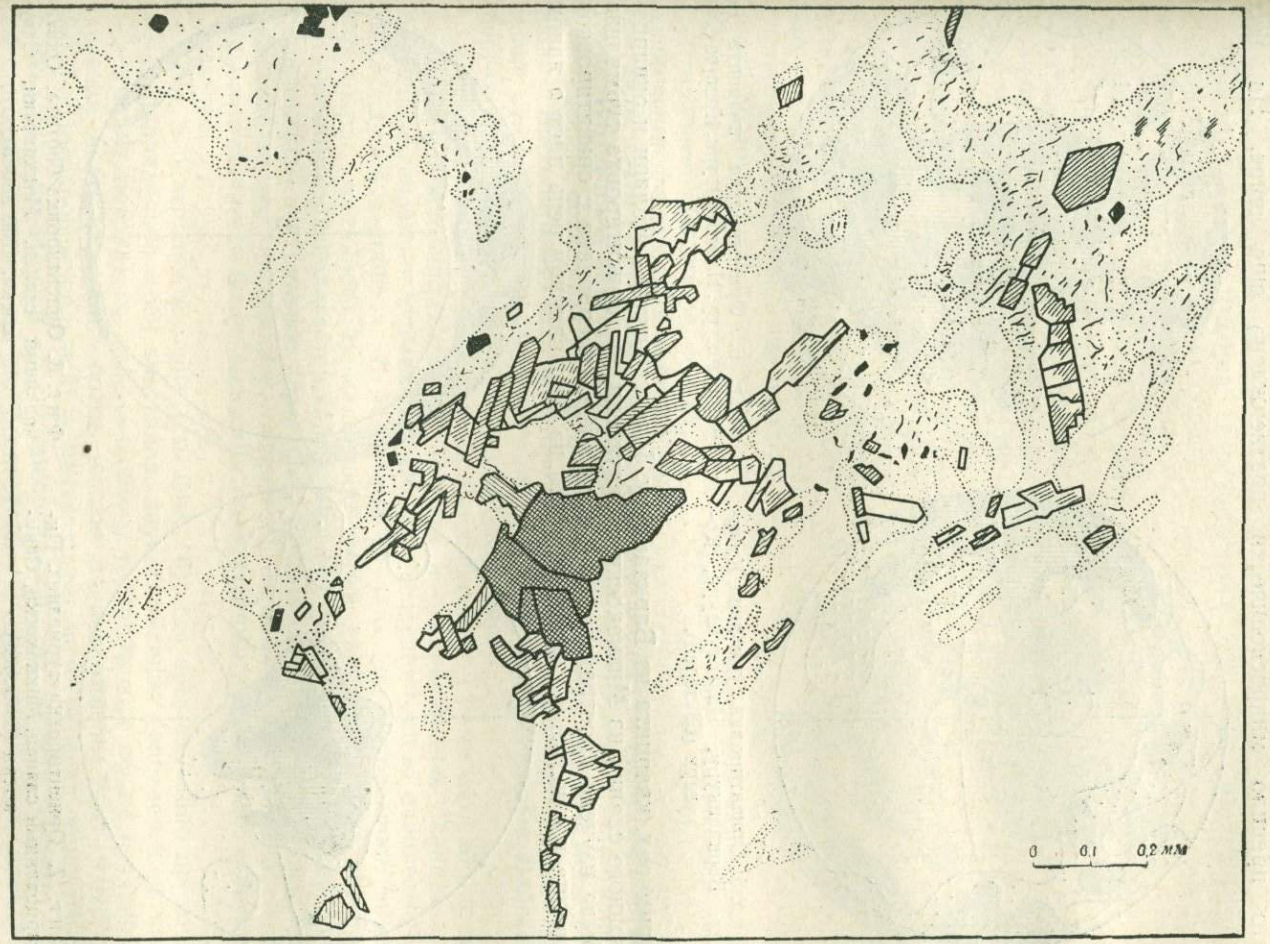
В собственно осадочных породах, как уже сказано, бор, по меньшей мере, представлен в таких же количествах, как и в основных глубинных или излившихся породах, или даже в еще бóльших, во всяком случае, гораздо бóльших количествах, чем в кислых изверженных породах. То, что бор особенно охотно поступает в морские осадки, было превосходно изложено Гольдшмидтом и Петерсом [21].

Согласно этим авторам, морские глинистые осадки содержат преимущественно от 0,05 до 0,1 % B_2O_3, в то время как в изверженных породах в среднем находится только около 0,0001 % B_2O_3.

В филлитах и иных породах, объединенных под термином «черные сланцы», характеризующихся тонкостью своего зерна, турмалин обычно не обнаруживался даже в шлифах, несмотря на сравнительно высокое содержание бора в этих породах. То же самое относится к сланцам, богатым алюминием, для которых характерен непрерывный ряд разностей от слабо метаморфизованных хлорит- и андалузитсодержащих слюдистых сланцев до сильно огнейсованных ставролит-гранат- и силлиманитсодержащих сланцев.

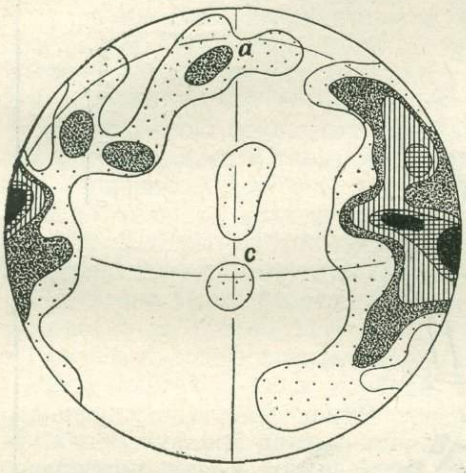
Отсутствие турмалина во всех этих породах, возможно, только кажущееся явление, так как, в особенности в слабометаморфизованных разностях пород, открытие турмалина под микроскопом часто связано с серьезными затруднениями. В сильно огнейсованных породах, наоборот, турмалин был бы обязательно отмечен при тщательном просмотре шлифа, если бы, конечно, он находился в достаточных количествах. Возможно, что в сильно обогащенных алюминием сланцах бор встречается в форме дюмортьерита, находящегося иногда в подобных породах. Микроскопически это, однако, доказать невозможно. С другой стороны, возможно, что бор не образует специфических минералов, а входит в решетки породообразующих силикатов. Во всяком случае, проследить микроскопически наличие бора в рассматриваемых породах мы не в состоянии. Напротив, в кварцитах бор, так же как и в кислых изверженных породах, появляется в форме турмалина, с легкостью обнаруживаемого в шлифе. В соответствии с этим поведение бора в осадочных породах южной Лапландии специально в кварцитах, будет рассмотрено далее несколько подробней.

В кварцитах и окварцеванных сланцах при достаточной концентрации бора в породе во всех случаях появляется турмалин в виде небольших, но изящных кристалликов, распределенным в массе чешуек серицита между отдельными зернами кварца (фиг. 4). При этом турмалин отличается склонностью к сравнительно четко выраженной ориентировке зерен. Как преимущественно у всех подобных длинностолбчатых минералов, кристаллографическая с-ось турмалина вытянута параллельно b-оси строения породы (Gesteinsgefüge). Впервые ориентировка турмалина была исследована по методу Зандера-Шмидта в 1932 г. Андреатта [2] на примере двух перекристаллизованных деформированных турмалиновых пород из Валле д'Ультемо. Обе породы показали $b \perp b'$ структуру, согласно обозначениям Зандера, и подтвердили ожидавшийся характер ориентировки. Кроме того, еще Ангель (Гертнер и Ангель [15])

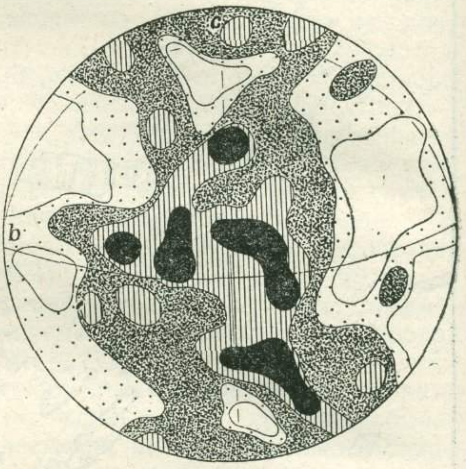


Фиг. 4. Скопления турмалина в массе серицита из Варкаанкуру, Илластунтури, Колари.

для известных пара-сланцев Монтань Нуара и Мутумета доказал, что c-ось турмалина параллельна b-оси породы. В изученных нами кварцитах это правило микроскопически подтверждено еще шире. На двух

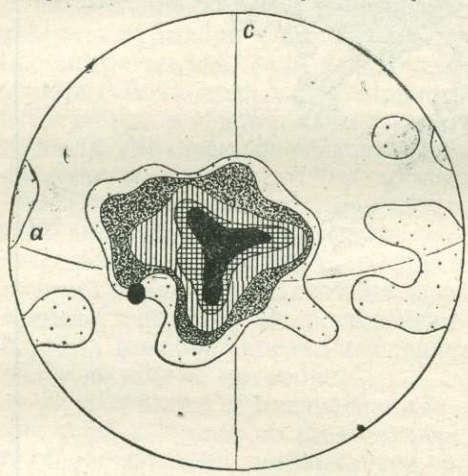


Фиг. 5. Ориентировка турмалина. Кварцит, Варкаанкуру, Илластунтури, Колари (68 зерен).

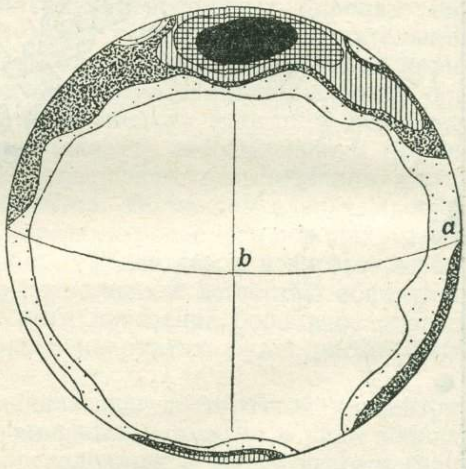


Фиг. 6. Ориентировка кварцита из Варкаанкуру, Илластунтури, Колари (200 зерен).

примерах, кварцита из Варкаанкуру, Илластунтури в Колари и окварцованного сланца из Миккакоски в Савукоски, эта ориентировка турмалина была изучена пространственно аналитически и сравнена с ориентировкой кварца и слюды. В случае кварцита из Воркаанкуру речь идет о явном



Фиг. 7. Ориентировка турмалина. Окварцованный сланец, Миккакоски, Савукоски (69 зерен).

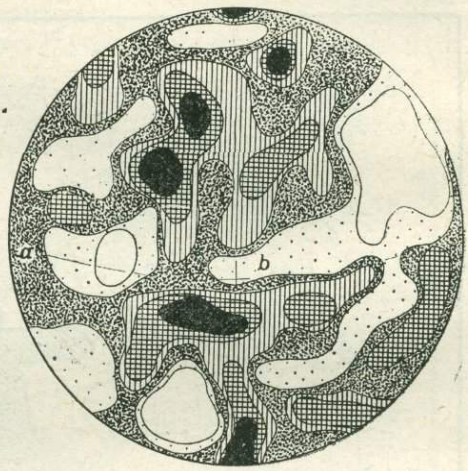


Фиг. 8. Ориентировка биотита. Окварцованный сланец. Миккакоски, Савукоски. (100 зерен).

В-тектоните, кварцевая диаграмма которого (фиг. 6), несомненно, показывает ac-пояс, в то время, как, напротив, в случае окварцованных сланцев из Миккакоски сравнительно нечеткая кварцевая диаграмма (фиг. 9) показывает тесную приуроченность к bc-зоне. Биотит, который только в окварцованных сланцах из Миккакоски был обнаружен в достаточном количестве для производства измерения, показал четкий максимум c и, кроме того, ac-пояс (фиг. 8). В обоих случаях в турма-

линовых диаграммах (фиг. 5 и 7) наблюдается крупнейший максимум около b, и, кроме того, удалось получить указание на ab-пояс. Таким образом, кристаллы турмалина лежат в плоскости рассланцевания предпочтительно в направлении b-оси породы.

Помимо такого турмалина, встречающегося, как видно из вышеизложенного, в виде правильно образованных и строго ориентированных в породе кристалликов, в подобных кварцитах, в особенности таких, которые либо совсем не испытали деформации, либо мало были ей подвержены, встречаются еще минералы иного типа. Эти осколки зерен турмалина, имеют в большинстве случаев окатанные формы и часто встречаются совместно с такими же окатанными зернами циркона, монацита и др. Эта разновидность турмалина встречается всегда в столь ничтожных количествах, что измерение и статистическая оценка ее ориентировки не могли быть выполнены. Совершенно очевидно, что этот турмалин представляет собой реликт, сохранившийся благодаря высокой сопротивляемости турмалина химическим и механическим агентам выветривания. Эти формы присутствия турмалина давно известны в петрографии кластических осадочных пород. В этой связи следует указать только на работу Вассерштейна [62], в которой он установил широкое распространение турмалина в бургских песчаниках между Нюрнбергом и Вайссенбургом и исследовал это явление количественно.



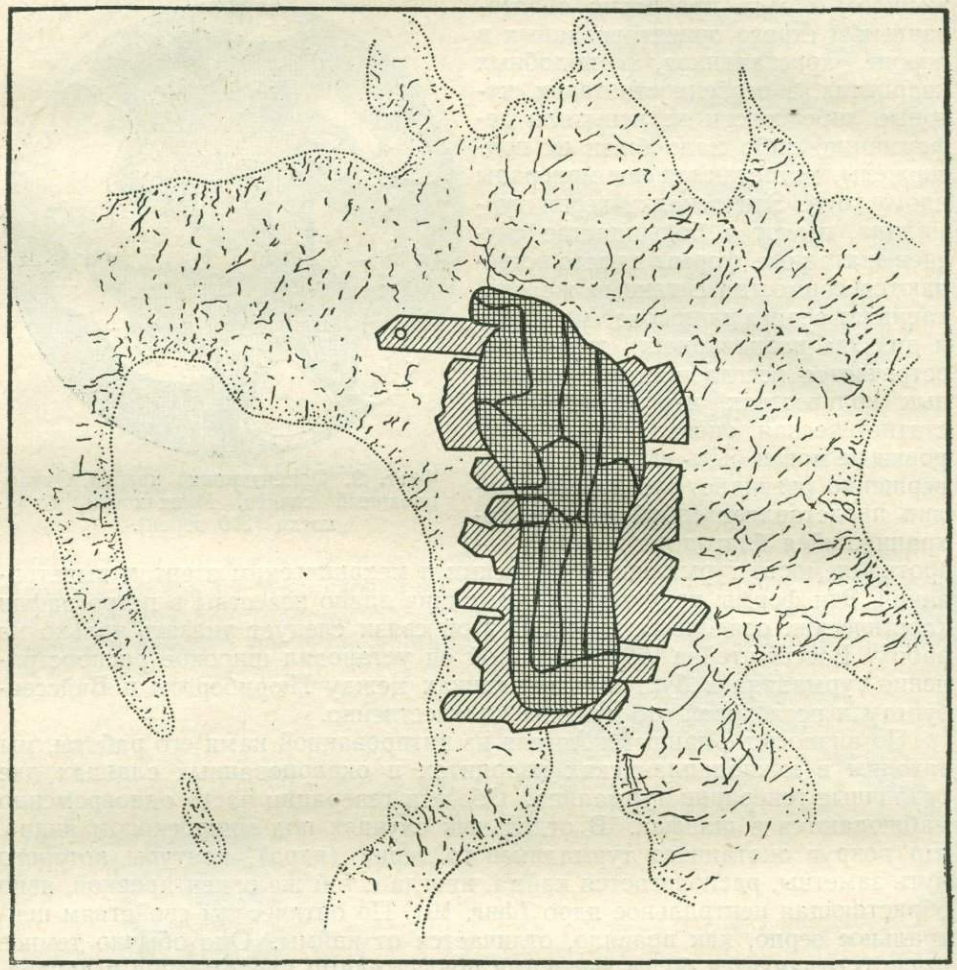
Фиг. 9. Ориентировка кварца. Окварцованный сланец. Миккакоски, Савукоски (200 зерен).

По аналогии с данными Ангеля из цитированной нами его работы, мы находим в южнолапландских кварцитах и окварцованных сланцах две различные генерации турмалина. Обе эти генерации часто одновременно наблюдаются в шлифах. В отдельных случаях под микроскопом видно, что вокруг окатанного турмалинового зерна (ядра), контуры которого чуть заметны, располагается кайма, иногда с той же ориентировкой, явно обрастающая центральное ядро (фиг. 10). По оптическим свойствам центральное зерно, как правило, отличается от каймы. Оно обычно темнее и часто отличается более высокими показателями преломления и двупреломления.

Так, в центральном зерне (см. фиг. 10), где срез случайно проходит точно параллельно c-оси кристалла, двупреломление (определенное компенсатором Берека) $n_g - n_p = 0{,}026$, в то время как позже возникшая краевая часть показала более низкое двупреломление — от 0,023 до 0,016. Плеохроизм сильный: в центральном ядре окраска меняется от темнокоричнево-зеленой до светлокоричневой, так же как в кайме — от светлоголубовато-зеленой до бесцветной. В других случаях, наоборот, кайма вокруг окатанного центрального зерна не имеет никаких кристаллографических ограничений. Однако контуры ее позволяют говорить об увеличении площади зерна (фиг. 11; изменения окраски противоположны изображенным на фиг. 10).

На основании вышеприведенных наблюдений, подтверждающих присутствие турмалина в кварцитах и окварцованных сланцах исследуемой области, возникает вопрос о происхождении бора в данных породах.

Первоначально можно было предполагать, что бор (см. табл. 27) главным образом содержится в реликтовых генерациях турмалина рассматриваемых осадочных кластических пород, что он связан непосредственно с турмалином распадавшегося при выветривании субстрата и что он не поступал в раствор в ходе экзогенного кругооборота вещества.



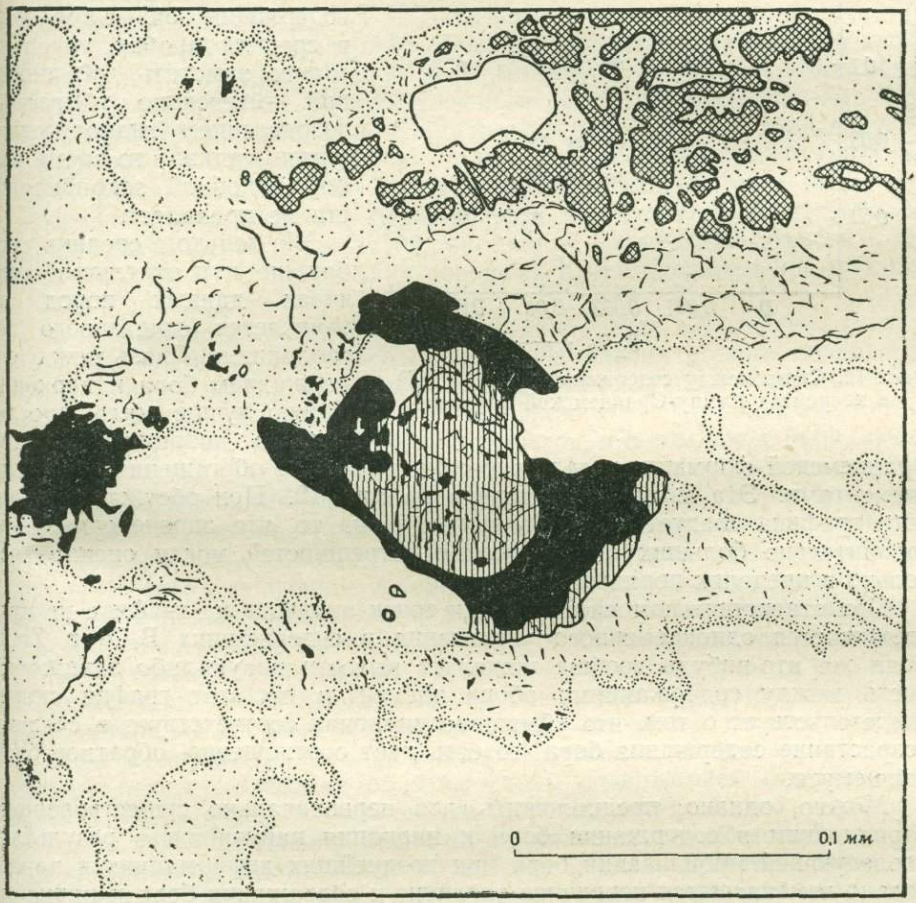
Фиг. 10. Зерно турмалина в массе серицита в кварците из Питтионваара, Соданкиля. Увеличение приблизительно × 100.

Можно даже пойти несколько дальше и представить себе, что весь бор, присутствующий в глинистых осадочных породах — «лептитовых и родственных им сланцах», в черных сланцах и богатых алюминием сланцах, — связан с тонкораспыленным в породе турмалином и другими минералами бора. Совершенно очевидно, что в определенных размерах это соображение действительно подтверждается; убедительным доказательством этого является несомненное существование реликтовых генераций турмалина в кварците.

На основании микроскопических исследований кварцитов автор пришел к убеждению, что реликтовый турмалин как остаточный продукт выветривания количественно играет явно подчиненную роль. Против этого наблюдения может быть выдвинуто возражение, что турмалин,

являясь, по господствующим представлениям, минералом, особенно подверженным перекристаллизации при деформации, сохраняет первоначальный габитус только в таких породах, деформация которых не превысила некоторые относительно низкие пределы.

Если подобное толкование действительно в состоянии объяснить присутствие главной массы бора в исследуемых осадочных породах, то

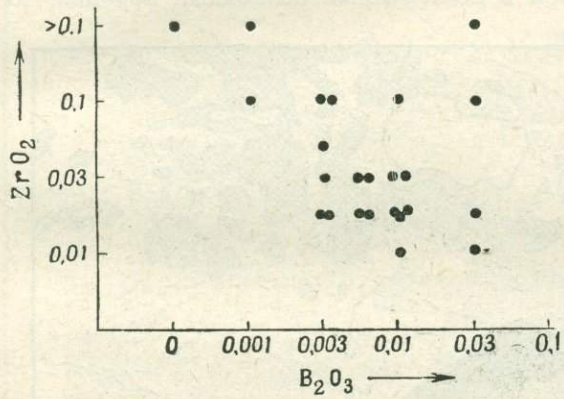


Фиг. 11. Зерно турмалина в кварците. Экескеро, Муонио.

следует ожидать, что содержание бора в таких породах будет параллельно содержанию элементов, входящих в определенные тяжелые минералы породы, склонные к истиранию. Из таких элементов в особенности следует отметить цирконий, содержащийся в породах почти полностью или, во всяком случае, преимущественно в виде минерала циркона. О цирконе нам известно, что химически он весьма инертен и, как показали опыты Фрайза [14], способность его противостоять механическому разрушению при транспортировке водой также весьма значительна, хотя и много ниже, чем у турмалина.

Как уже отмечалось, еще Гольдшмидт указывал, что эта прочность циркона обусловила разделение элемента циркония между различными геохимическими осадками таким образом, что цирконий особенно накапливается в остаточных отложениях. Это очень отчетливо выявляется

в различных осадочных отложениях Кумпу-Ораниемской и Лаппонийской формаций. Оба минерала (турмалин и циркон) преимущественно присутствуют в аналогичных породах — от кислых изверженных пород до сиенитов западной Лапландии включительно. Поэтому были все основания ожидать, что в тех осадках, где накапливается турмалин, будет также заметен и циркон. Если же сравнить по табл. 27 содержание бора и циркония в средних пробах, то сразу можно заметить, что цирконий интенсивно убывает с возрастанием гидролизованности осадка, в то время как бор подобной закономерности не проявляет.



Фиг. 12. Связь между содержанием ZrO_2 и B_2O_3 в кварцитах Кумпу-Ораниемской формации.

Не только в средних пробах, но и в отдельных анализах данных пород не отмечается отчетливого параллелизма. Связь между содержанием бора и циркония можно лучше всего проследить в кварцитах Кумпу-Ораниемской формации вследствие относительного обогащения их обоими элементами. Эта связь представлена на фиг. 12. При обсуждении данного графика следует обратить внимание на то, что определения из-за сравнительно больших аналитических погрешностей могли оцениваться только в пределах порядков величин.

При статистическом рассмотрении точек анализов на графике не прослеживается одновременного увеличения в содержаниях B_2O_3 и ZrO_2. Если же кто-нибудь вообще пожелает вывести какую-либо закономерность между содержаниями обоих элементов, то этот график скорее свидетельствует о том, что убыванию циркония соответствует в среднем возрастание содержания бора, то есть дает соотношение, обратное ожидавшемуся.

Можно, однако, предположить, что первоначально существовавший параллелизм в содержании бора и циркония нарушился в результате последующей мобилизации бора при позднейших деформациях и параллельно изменявшееся первичное различие в содержании бора и циркония было тем самым уничтожено. Что это не могло иметь места, подтверждается уже тем, что кварциты и вообще осадочные породы, относящиеся, с одной стороны, к Кумпу-Ораниемской формации, а с другой — к Лаппонийской, показывают в среднем по данным табл. 27, определенную разницу в содержаниях циркония и бора.

Как следует из вышеизложенного, кажется мало вероятным, чтобы бор в рассматриваемых осадочных породах в главной своей массе был связан с турмалином, поступавшим в осадки в полуразрушенном состоянии. Очевидно, мы должны искать иные возможные объяснения происхождения бора. В качестве альтернативы можно предположить воздействие регионального метасоматоза, обусловившего привнос бора в породы района. Ориентировка турмалина показывает, что она возникла вследствие деформации. Следовательно, о постдеформационном поступлении бора не может быть и речи. Сравнительно легкая и интенсивная мобилизация бора, в особенности при позднемагматических явлениях, признается всеми петрографами благодаря обширным наблюдениям

в различных породах. Эта мобилизация, естественно, должна была бы быть усилена участием тектонических деформаций.

Объяснение содержания бора в осадочных породах исследованной области исключительно внедрением борсодержащих растворов со стороны, предполагает метасоматоз в гигантских размерах. Мы должны все время помнить, что все изучаемые области имеют сотни километров в поперечнике. Уже одно это делает высказанные предположения малоправдоподобными. К тому же не следует забывать, что в центре области, где метасоматоз должен был оказать свое действие, во многих участках *породы совершенно не содержат бора, несмотря на сравнительно актив*ное их участие в тектонических деформациях. Это прежде всего яшмокварциты, значительно распространенные на некоторых участках Китиля и повсеместно избежавшие обогащения бором. Кроме того, допуская метасоматоз, мы должны тотчас ставить вопрос об источнике борсодержащих растворов. Молодые граниты, которые можно было бы в этом подозревать, исключительно бедны бором, как это следует из табл. 27. И, наконец, метасоматическая теория явно не в состоянии объяснить различия в содержании бора между породами Кумпу-Ораниемской и Лаппонийской формаций.

Во избежание дальнейших недоразумений, здесь же следует отметить, что неприемлемость метасоматоза для объяснения общего содержания бора в породах исследуемой области ни в коем случае не исключает возможности локальных циркуляций этого элемента. Что подобные метасоматические поступления отдельных элементов, и в том числе бора, имели, вероятно, место в отдельных районах области, подтверждается многочисленными выходами скаполита, в особенности в сланцах богатых алюминием в районе Ораниеми, Соданкиля. Судя по выполненным спектральным определениям, скаполитизация пород еще не означает одновременного увеличения содержания бора в породах. Скаполитизированные породы — кварциты, андалузито-слюдистые сланцы и т. д. — в среднем показывают такое же содержание бора, как не скаполитизированные разности тех же пород.

Гольдшмидт и Петерс [21, 23] на основании обширного аналитического материала впервые установили весьма высокое в среднем содержание бора в песчано-глинистых осадках. Названные авторы полагали, что «песчано-глинистые осадки обязаны своим содержанием бора главным образом гидросфере, в особенности морской воде» и что «глинистые осадки и новообразования железистых минералов в состоянии извлечь из морской воды значительные количества борной кислоты». Исходя из предыдущего, остается только эта третья возможность для объяснения присутствия бора в исследуемых осадочных породах, то есть что бор происходит из морской воды и при седиментации тем или иным способом примешивается к осаждающемуся материалу. По расчетам Гольдшмидта [25, 29], подкрепленным определениями бора в морской воде Гольдшмидтом и Петерсом [23] и Ваттенбергом [63], мы знаем, что бор в особенности накапливается в морской воде. Для геохимии бора характерны исключительно сильные его талассофильные свойства, в связи с чем он может быть использован как руководящий элемент морских осадков. С другой стороны, мы не ориентированы в том механизме, с помощью которого бор поступает в осадки.

В связи с этим весьма интересно, что Бертуа [4] наблюдал в современных морских осадках Средиземного моря вблизи испанских берегов исключительно мелкие, прекрасно ограненные призмочки турмалина. Аналогичный турмалин, правда, резко отличающийся от обычного реликтового, был найден Лакруа, Кайе и Деверином во многих меловых

осадочных породах Франции, на что ссылается Бертуа. По этим авторам речь идет о турмалине, выкристаллизовавшемся in situ, образование которого обусловлено диагенезом пород. Возражая против этого, Бертуа считает, что нельзя привести доказательств, которые подтвердили бы, что подобная кристаллизация турмалина имела место в средиземноморских отложениях в морских условиях. Он считает вполне допустимым, что столь ничтожные кристаллики вполне могли избегнуть окатывания (истирания) при транспортировке в воде во взвешенном состоянии и, следовательно, поступали в осадки с суши. Объяснение Бертуа, выглядевшее неприемлемым даже для случая, описанного им самим, не подкрепляется изложенными выше сведениями и для исследуемых нами пород, во всяком случае, для главной массы присутствующего в них турмалина.

Автор считает, что в настоящее время мы оперируем с недостаточно достоверными данными, чтобы судить о том, могло ли происходить выпадение в морской воде бора, по аналогии с чисто неорганическим осаждением карбоната кальция при определенных условиях, о котором еще давно говорили Джонстон и Вильямсон и впоследствии сообщали Пиа [50] и в особенности Ваттенберг [63]. Из химии бора мы знаем, что бораты кальция и магния весьма труднорастворимы и в ходе анализа осаждаются аммиаком вместе с гидроокисями. Нерастворимость бората кальция даже используется в количественном анализе для определения бора. Является ли малая растворимость боратов кальция и магния достаточной причиной, чтобы заставить бор осаждаться из морской воды, сказать нельзя, так как необходимые для этого пределы растворимости, по мнению автора, еще не виявлены. Кроме того, Гольдшмидтом и Гауптманом [22] между боратами, с одной стороны, и карбонатами — с другой, установлено далеко идущее кристаллохимическое сходство, обусловливающее изоморфизм между теми и другими. Следует заметить, что, по Гольдшмидту и Петерсу [21], известняки по отношению к глинистым осадкам заметно бедны бором. Это явно говорит против выпадения бората кальция из морской воды. Общеизвестно, что бор выпадает в виде боратов в отложениях, образующихся при испарении растворов. В заключение можно подумать и об обменных реакциях, которые в состоянии связать бор в форме боратов Ca, Mg, Al или Fe в гидролизованных или окисных осадках. В связи с этим следует указать на соображения Викмана [65], заключающиеся в том, что бор, судя по исключительно прочной гидроксильной связи $B(OH)_3$, установленной Берналом и Мегау, принадлежит к элементам, которые, подобно Al, Zr, Ti и т. д., выделяются из морской воды гидролитически [1].

Рубидий и цезий

Как ранее указывалось, оптически-визуальные определения рубидия и цезия выполнялись в инфракрасной части спектра по методике, изложенной еще ранее со всеми подробностями и с описанием аппаратуры Эраметса, Сахама и Канула [7]. Следует обратить внимание, что хотя

[1] Во время печатания этого исследования была опубликована в Стокгольме исключительно важная и интересная работа Штура Ландергрена по геохимии бора: „Сводка по геохимии бора. II. Распространение бора в некоторых шведских породах, осадках и железных рудах. Цикл бора в верхней литосфере" (Arkiv f. Kemi, Min. o. Geol., Bd. 19 A, No. 26, 1945). Изложенные в этой работе мысли, к сожалению, не могли быть учтены в нашем труде.

[В отличие от труднорастворимых гидроокисей Al, Zr, Ti, бор образует легкорастворимую борную кислоту H_3BO_3 (или иначе $B(OH)_3$), поэтому, в отличие от Al, Zr, Ti, бор из морской воды гидролитически выделяться не будет, сохраняясь в растворе. — *Прим. ред.*].

граница чувствительности для цезия при применявшемся методе лежит уже около 0,001% Cs_2O, ни в одной из проб исследовавшегося материала линия Cs не была обнаружена. Это находится в соответствии с наблюдениями Эраметса, Сахама и Канула, по которым в большинстве проб гранитов из различных районов финского щита линия Cs оказалась неопределимой. Содержание цезия в названных породах лежит, следовательно, ниже пределов чувствительности метода. Исследованные при этом граниты, в совокупности с породами изучаемого района, не могут, конечно, представлять весь финский кристаллический щит, тем не менее, относительная бедность цезием по отношению к рубидию весьма заметна, особенно при сравнении со средними данными Гольдшмидта, Бермана, Гауптмана и Петерса [26], а также Гольдшмидта, Бауэра и Витте [27]. Недавно Адамсон [1] на основании собственных и литературных данных сопоставил отношения Rb_2O/Cs_2O в микроклинах пегматитового происхождения. Как это было им обстоятельно показано, в пегматитах Варутреска отношение цезия к рубидию оказалось необычно большим. Однако имеет ли это явление более широкое распространение в районе, до настоящего времени не решено. Судя по опубликованным данным, относящимся к финским породам и минералам, весьма возможно, что в среднем цезий в финском кристаллическом щите сравнительно более редок, чем в анализированных Гольдшмидтом, Бауэром и Витте [27] средних пробах гранитов и европейских и японских глинистых сланцев.

В противоположность цезию, рубидий мог исследоваться спектрографически во всех изученных породах. Как известно, рубидий представляет собой элемент, имеющий тенденцию накапливаться в последних продуктах магматической дифференциации. Кислые изверженные породы области также относительно обогащены им и показывают концентрацию рубидия, близко совпадающую с данными Гольдшмидта и его сотрудников. При этом молодые граниты характеризуются в среднем более высоким содержанием этого элемента, чем гнейсо-граниты или гранулиты. Уже во время нашей работы удалось установить, что визуальным путем может быть надежно определено содержание рубидия от 0,1% до 0,05—0,06% Rb_2O. Как и следовало ожидать, основные и ультраосновные глубинные и излившиеся породы области отличаются значительно меньшими содержаниями. Если в основных, например габброидных, породах и были найдены в отдельных случаях слабые линии Rb, отвечающие содержанию от 0,001 до 0,003% Rb_2O, то в ультраосновных породах линии Rb отсутствовали.

В осадочных породах области разделение весьма отчетливое. Однако необходимо напомнить выше изложенное обстоятельство, что приведенные в табл. 5—26 примеры содержаний рубидия не всегда характерны для исследуемых пород. Чтобы устранить дальнейшие недоразумения, в таблице на стр. 282 сопоставлены содержания рубидия в средних пробах, приведенные в табл. 27, с вычисленными средними значениями по анализам отдельных проб (Rb_2O, в %).

В общем рубидий более распространен в слюдах (биотите и мусковите), чем в калиевом полевом шпате. Поэтому весьма вероятно, что содержание рубидия в кварцитах обусловлено в значительной части серицитом, который в этих породах отличается заметным распространением. Как уже было показано Гольдшмидтом [25], рубидий еще в большей степени, чем калий, обладает способностью адсорбироваться из морской воды гидролизованными продуктами выветривания. В изученных породах это выражается в том, что содержание рубидия в «лептитовых и

		Содержания в средних пробах	Среднее из отдельных анализов
Кумпу-Ораниемская формация	Кварциты	0,03	0,05
	„Лептитовые и др. сланцы"	0,08	0,07
	Сланцы, богатые алюминием	0,08	0,07
Лаппонийская формация	Кварциты	0,03	0,03
	„Лептитовые и др. сланцы"	0,06	0,05
	Сланцы, богатые алюминием	0,06	0,05
	Черные сланцы	—	0,05
Силлиманитовые гнейсы западной Лапландии		0,03	0,05

родственных им сланцах», так же как и в сланцах, богатых алюминием, в среднем несколько выше, чем в остаточных отложениях.

В заключение интересно рассмотреть атомарное отношение между калием и рубидием в изучаемых породах. Для расчета этих отношений были использованы данные о содержании калия, приведенные в табл. 4. Для кварцитов и «лептитовых и родственных им сланцев», которые по данному району химических анализов не имели, были взяты данные содержания калия в песчаниках и глинистых сланцах по Кларку из табл. 3. Для зеленокаменных пород Киттиля и амфибол-хлоритовых пород, где Rb в средних пробах не был обнаружен, за исходную величину была принята граница чувствительности метода, то есть 0,001%. Таким образом, для отношения K/Rb была получена нижняя граница. Вычисленные отношения K/Rb таковы:

Молодые граниты	87
Гнейсо-граниты и гранито-гнейсы	127
Сиенитовые породы западной Лапландии	134
Зеленокаменные породы Киттиля	>1170
Амфибол-хлоритовые породы	>500
Кварциты	87
„Лептитовые и родственные им сланцы"	92
Сланцы, богатые алюминием	90
Силлиманитовые гнейсы западной Лапландии	123

Эти числа, которые явно представляют собой только сравнительно грубую оценку реальных соотношений, располагаются по отношению к кислым изверженным породам исключительно в границах, установленных для подобных пород Гольдшмидтом, Бауэром и Витте [27]. Тем не менее, по этим данным, особенно отчетливо заметно обогащение рубидием кислых изверженных пород по сравнению с калием. Хотя приведенные числа для зеленокаменных пород Киттиля и амфибол-хлоритовых пород, как выше указано, представляют собой нижние границы возможного отношения K/Rb, эти абсолютные содержания обоих элементов в названных породах оказываются, тем не менее гораздо выше, чем в кислых изверженных породах. То обстоятельство, что отношение, отвечающее амфибол-хлоритовым породам, оказалось меньше, чем для зеленокаменных пород Киттиля, является лишь кажущимся. Бросается в глаза, что полученные нами числа для осадочных пород всегда оказываются меньшими, чем цифры Гольдшмидта и его сотрудников для глинистых сланцев.

Литий

Содержание лития определялось визуально с точностью около 0,0001% Li_2O. Чувствительность применявшегося метода достигает, как это уже было показано Штроком [59], более чем 0,00002%. Но фактическое содержание лития в изучавшихся породах только в яшмовых кварцитах опускается до столь низкого уровня. В яшмовых кварцитах линии Li в большинстве случаев вообще не заметны.

Среднее содержание лития, по Штроку, в интересующих нас породах приблизительно таково (Li_2O, в %):

Гранит	0,03
Диорит	0,004
Габбро	0,002
Пироксенит	0,0002
Оливиновая лава	0,0005
Сиенит	0,003
Песчаник	0,0037
Глинистый сланец	0,0071—0,0135
Известняк	0,006

По этим данным прослеживается заметное уменьшение содержания лития в изверженных породах при переходе от кислых к основным и ультраосновным разностям и вообще в щелочно-известковых продуктах дифференциации. То же самое заметно и в южнолапландских изверженных породах. Однако в кислых изверженных породах южной Лапландии содержание лития в среднем оказывается постоянно более низким, чем по данным Штрока. Зато в основных и ультраосновных породах показатели Li_2O, полученные Штроком и автором, весьма близки между собой. Указанная разница в содержании лития в гранитах, повидимому, представляет собой региональную особенность района. Причину этого не столь уже большого отклонения в содержании следует искать в том, что Штрок при получении своих чисел изучал среднеевропейские граниты, в то время как автор имел дело с гранитами архейского основания. Далее следует отметить, что при исследовании средних проб обсидианов, так же как и некоторых итальянских липаритов, Штроком были обнаружены содержания лития, сравнимые с содержаниями лития в лапландских гранитах.

Вопрос о том насколько специфичен состав акцессорных элементов архейского щита, весьма важен и интересен; в настоящей работе мы, однако, ближе подойти к его рассмотрению не в состоянии.

Что касается осадочных пород района, то в них, по аналогии с данными Штрока, содержание лития в остаточных отложениях оказывается меньшим, чем в гидролизатных осадках-сланцах, в особенности в сланцах, обогащенных алюминием. Как уже показали расчеты Гольдшмидта [29], литий, в противоположность натрию, весьма интенсивно (гораздо интенсивнее, чем калий) улавливается гидролизованными продуктами выветривания. Это обстоятельство нашло прекрасное выражение в представленных осадочных породах.

Карбонатные породы южной Лапландии преимущественно бедны литием.

В заключение приводятся отношения между литием и магнием в породах, средние содержания которых даны в табл. 2. Эти отношения таковы ($Li_2O/MgO \times 10\,000$):

Молодые граниты	303
Гнейсо-граниты и гранито-гнейсы	166
Породы сиенитового ряда западной Лапландии	34
Зеленокаменные породы Киттиля	4,2
Амфибол-хлоритовые породы	0,13
Сланцы, богатые алюминием	51
Силлиманитовые гнейсы западной Лапландии	10

Все эти числа лежат в пределах тех же порядков величин, что и числа Штрока.

Хром

Как и для марганца, все спектрально-визуальные определения хрома контролировались химически и приведены в табл. 27. В кислых изверженных породах, где содержание хрома ничтожно [1], химические определения нельзя было провести. Величины установленных содержаний дают представление о достигнутой точности визуальных определений.

При рассмотрении табл. 27 бросается в глаза исключительная бедность хромом кислых изверженных пород гранитов и гнейсо-гранитов. Это хорошо согласуется с выводом Гольдшмидта [29], по которому изверженные породы в среднем показывают следующее содержание хрома (Cr_2O_3, в %):

Перидотит (дунит)	0.50
Габбро	0,05
Диорит	0,01
Гранит	0,0003

В этой связи обращает на себя внимание значительное обогащение хромом кислых разностей гранулитовой формации — собственно гранулитов. Как уже показывают приведенные примеры отдельных анализов пород в табл. 5—8, линии хрома в различных гранитах и гранито-гнейсах преимущественно весьма слабы либо полностью отсутствуют, в гранулитах же, напротив, они, как правило, весьма отчетливы. Отвечая обычному поведению хрома при магматической дифференциации, содержание его резко возрастает в основных породах. Основные вулканиты, *так же как и глубинные породы, показывают сотые доли процента* Cr_2O_3, в ультраосновных породах содержание хрома, как правило, превышает 0,3%. Содержание хрома в ультраосновных глубинных породах было химически проверено в двух образцах Штальберг (образцы № 693 и 714 в табл. 15). Наибольшее содержание хрома определено в серпентините из Тарпомапаа (образец № 693 в табл. 15 с 1,9% Cr_2O_3), *одновременно выделяющийся и высоким содержанием бора. Не подлежит никакому* сомнению, что в ультраосновных глубинных и излившихся породах (амфибол-хлоритовые породы) хром содержится в форме хромита в окисной рудной части породы. К этому следует добавить, что, как это ранее указывалось для титана, окисный рудный компонент играет значительную роль среди акцессорных минералов породы.

В яшмо-кварцитах линии хрома вообще не заметны.

[1] П. П. Пятницким было показано, что в некоторых гранитах содержание хрома гораздо выше, чем это ранее предполагалось. — *Прим. ред.*

В осадочных породах Кумпу-Ораниемской и Лаппонийской формаций распределение хрома между различными отложениями выражено менее четко, чем в изверженных породах. Остаточные кварциты обеих формаций, равно как и геохимически относящиеся к ним силлиманитовые гнейсы западной Лапландии, показывают гораздо меньшие содержания Cr_2O_3, чем гидролизатные осадки. Это распределение легко объяснимо. Уже исходя из химических свойств трехвалентного иона хрома, следует ожидать, что этот элемент в экзогенном кругообороте вещества, несомненно, будет ассоциироваться с продуктами гидролиза [1]. Кроме того, следует отметить, что в шестивалентной форме хром в состоянии образовывать комплексный анион CrO_4'', охотно остающийся в морской воде. Однако эта шестивалентная форма хрома, повидимому, играет в природе незначительную роль.

Одно обстоятельство в ходе экзогенного круговорота хрома заслуживает пристального внимания. Из геохимии хрома мы знаем, что этот элемент встречается в породах преимущественно в трехвалентной форме и способен изоморфно замещать в решетках петрографически наиболее важных минералов, трехвалентное железо, а также алюминий и иногда магний и двухвалентное железо. Поэтому хром распределяется между темноцветными силикатными составляющими породы и рудными акцессориями. Темноцветные силикаты — пироксен, амфибол, слюда и т. д. — разрушаются при выветривании, в то время как окисные рудные минералы — хромит, магнетит, ильменит, — наоборот, отличаются значительной сопротивляемостью по отношению к агентам выветривания и сосредоточиваются в остаточных отложениях, накапливаясь иногда, в россыпях.

Эта сравнительно высокая сопротивляемость выветриванию окисных рудных акцессориев приводит к тому, что распределение хрома между остаточными отложениями и гидролизатами становится менее резким. Правда, мы не должны забывать и того, что остаточные отложения, представленные в южной Лапландии кварцитами и силлиманитовыми гнейсами, по существу состоят не только из остаточного материала, но и, кроме того, всегда содержат продукты гидролиза. Хром в этих породах, как и титан, частично находится в гидролизованных примесях, а частично — в неразрушенных зернах рудных минералов в осадочном материале.

Далее на юг, как на финской, так и на советской территории, в сланцах карельской зоны наблюдаются местами небольшие концентрации хрома в виде фуксита. В южной Лапландии подобные скопления фуксита имеют совершенно особое значение. Насколько удается проследить в весьма плохо обнаженных районах, фуксит слагает тонкие и по простиранию узко ограниченные пропластки в кварцитах и слюдистых сланцах. В сланцевых зонах подобные скопления хрома были более основательно изучены Эскола [12] и Сакселя [57] в двух местах: в Оутокумпу (медные месторождения) и в Отраваара (серноколчеданные месторождения).

В Оутокумпу наблюдается скопление различных хромовых минералов — и среди них фуксита. Характер выхода этих минералов, по Эскола, указывает на то, что для данного района характерна значительная подвижность хрома и что встреченная минерализация обязана своим возникновением гидротермально-метасоматическим процессам. Аналогичная подвижность хрома предполагается также Сакселя для района Отраваара.

[1] Волконскоит — „хромовый каолин" — $H_2Cr_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ известен в ряде месторождений СССР и изучен Л. В. Пустозаловым, В. В. Александровым и др. — *Прим. ред.*

Он говорит об особом хромовом метасоматозе, как об одном из существенных этапов оруденения и приписывает встречающемуся в сланцах фукситу гидротермальное происхождение.

У автора нет никаких оснований сомневаться в утверждениях Эскола и Сакселя, касающихся хрома. Кажется только, что нет необходимости во всех случаях нахождения незначительных скоплений фуксита без видимой связи с какими-либо рудными месторождениями или другими минералообразованиями метасоматического характера обязательно прибегать к гидротермальной циркуляции хрома. Для южнолапландских скоплений фуксита в кварцитах и слюдистых сланцах автор считает возможным в порядке обсуждения предложить другой вариант объяснения их генезиса. Предлагаемый вариант не столько претендует на замену гидротермально-метасоматической теории, сколько может служить вероятным предположением применимым в тех случаях, когда метасоматическая теория по каким-либо причинам находится в недостаточном соответствии с наблюдениями.

Уже из геологической карты исследуемой области, составленной Миккола, выясняется, что основные и ультраосновные глубинные и излившиеся породы имеют здесь значительное распространение. Они частично принадлежат к Лаппонийской формации, частично имеют другой возраст. В соответствии с этим мы высказываем предположение, что к моменту отложения лаппонийских сланцев, так же как и сланцев Кумпу-Ораниемской формации, эти основные и ультраосновные породы благодаря выветриванию служили поставщиком материала для седиментации. Как выше указывалось, хром поступал при этом в осадочные породы в виде хромита, минералов хромсодержащей окиси железа или в виде хромсодержащих продуктов химического выветривания силикатов и других минералов. Естественно, что остаточный и гидролизованный материал отложений будет характеризоваться различиями в своем составе в зависимости от характера исходных пород, условий транспортировки и накопления. Вполне допустимо предположить, что вследствие случайных местных обстоятельств осаждающийся материал может оказаться обогащенным хромом хотя бы потому, что он пространственно поступает из района, характеризующегося развитием основных и ультраосновных пород. Таким образом могут возникать, например, локальные рассыпные месторождения, содержащие в заметных количествах хромит и хромсодержащий железорудный минерал. Эти осадочные залежи уже в первичном состоянии обогащены хромом гораздо больше, чем окружающие породы. Этот избыток хрома при последующем метаморфизме оказался причиной появления фуксита.

Еще раньше, говоря о цирконии, мы указывали, что содержание ZrO_2, особенно в кварцитах, подвержено большим колебаниям. Под микроскопом эти колебания выражаются в присутствии разных количеств минерала циркона. В этой связи представляет значительный интерес то обстоятельство, что если не в каждом случае, то поразительно часто в кварцитах наблюдается параллельное обогащение хромом, цирконом и лантанидами (монацит). Как типичный и прекрасный пример этого может быть приведен зеленый слюдистый сланец из Паловаара близ Какуонена (Киттиля). Наряду с высоким содержанием хрома, более 0,3% Cr_2O_3, эта порода показывает необычно много Zr и редких земель, около 0,1% ZrO_2 и 0,03% CeO_2, причем последний представляет собой наиболее распространенный элемент редких земель.

Этот предпочтительный парагенезис хрома с цирконием и лантанидами, о которых мы знаем, что они не могут принимать участия в гидротермально-метасоматической циркуляции, является прямым доказатель-

ством первичного (сингенетичного) происхождения хрома в породах. Кроме того, в породах можно часто обнаружить окатанные формы циркона — обстоятельство, указывающее на реликтовую природу цирконовых зерен, исключающее предположение о более поздней выкристаллизации его в осадочной толще. Следовательно, об отсутствии гидротермально-метасоматического подвижного хрома можно уверенно говорить там, где наблюдается накопление обычных тяжелых минералов.

Далее следует обратить внимание на то, что в южной Лапландии все остаточные и гидролизатные осадки показывают гораздо более высокое содержание хрома, чем кислые изверженные породы, исключая, однако, гранулиты. Это является дополнительным доказательством того, что материал рассматриваемых толщ в значительной своей части происходит не из кислых, а из основных и ультраосновных пород.

Карбонатные породы особенно бедны хромом и в этом отношении близки к кислым изверженным породам. Однако следует указать, что, по аналогии с кварцитами и различными сланцами района, среди карбонатных пород также наблюдаются разности, в которых хром более распространен и обусловливает зеленую окраску пород. Из них в качестве примера могут быть приведены только зеленые карбонатные породы из Ниливаара в Киттиля (Миккола [47]).

Ванадий

При рассмотрении результатов определения ванадия следует обратить внимание на то, что границы чувствительности применявшихся методов лежат около 0,0001—0,0003%.

О содержании ванадия в различных породах осадочного и магматического происхождения мы осведомлены благодаря работам Иоста [37] [1] и Леутвейна [42] [2]. Ниже, по данным этих авторов, приведены средние *содержания ванадия в интересующих нас типах пород. Кроме того,* добавлены средние значения для тех же типов пород, вычисленные по анализам индонезийских пород, приведенным в работе ван Тонгерена [61]. Цифры, даваемые Иостом и Леутвейном, имеют бо́льшую точность, чем данные ван Тонгерена и автора, в связи с бо́льшими погрешностями в определениях последних. Данные Иоста пересчитаны на V_2O_5 (в %):

	Иост	Леутвейн	ван Тонгерен
Гранит	—	0,0001—0,002	0,01—0,02
Габбро	—	0,04	0,07
Перидотит	—	0,02	0,03
Песчаник	0,004	—	0,01
Глинистый сланец	0,02	—	0,05
Известняк	<0,002	—	—

Из этих цифр следует, что содержание ванадия, вычисленное по данным ван Тонгерена, оказывается постоянно более высоким, чем у Иоста и Леутвейна.

[1] По ванадию в осадочных породах ранее Иоста опубликована (в 1930 г.) работа Ф. Я. Аносова, а в 1936 г. опубликована ценная сводка А. П. Виноградова. — *Прим. ред.*

[2] Ванадий в изверженных породах описал В. В. Щербина [Труды УФАН, IV (1934)]. — *Прим. ред.*

Данные Леутвейна и ван Тонгерена показывают, что основные, например габброидные, породы обогащены ванадием, в то время как в кислых или ультраосновных породах содержание ванадия отчетливо падает. Аналогичное положение наблюдается и в южнолапландских изверженных породах. Содержание ванадия в молодых гранитах, в гранитах Гетта-типа, так же как в гнейсо-гранитах или гранито-гнейсах, как правило, составляет, только несколько тысячных процентов V_2O_5 и лишь изредка подымается до 0,01%. Однако Ранкама [51] сообщает для гранита Наттанен, принадлежащего к молодым гранитам области, содержание в 0,03% V_2O_5. Это, повидимому, основано на заблуждении, связанном с установленными Квальхеймом [39] неправильностями в измерении абсолютной интенсивности линии ванадия 4 379,24. В противоположность этому, содержание ванадия в отдельных пробах основных глубинных и излившихся пород составляет, как правило, 0,01% V_2O_5 и дает поэтому в средней пробе содержание гораздо более высокое, чем в упомянутых кислых изверженных породах области [1]. В соответствии с этим выявленная разница в содержании ванадия в средних пробах подтверждается данными анализов отдельных проб. Следует, тем не менее, отметить, что южнолапландские габбро, повидимому, более бедны ванадием, чем обычные габбро, по данным Леутвейна и ван Тонгерена. Как и в кислых изверженных породах, содержание ванадия в ультраосновных глубинных и излившихся породах ничтожно [2]. Значения анализов отдельных проб варьируют от 0 почти до 0,006% V_2O_5 и только в виде исключения достигают 0,01% V_2O_5. Только незначительное число средних проб подтвердило те же соотношения в содержании ванадия для амфибол-хлоритовых пород.

В кислых разностях гранулитовой формации заметна определенная тенденция к несколько более высокому содержанию ванадия, чем в трех первых вышеназванных изверженных породах. Это различие в данных породах далеко не так бросается в глаза, как у хрома, и не заслуживает внимания.

Касаясь вопроса об осадочных породах следует отметить, что (как это уже следует из сведений Иоста и ван Тонгерена) в южнолапландских породах остаточные породы также, повидимому, беднее ванадием, чем гидролизатные осадки [3].

Яшмо-кварциты и карбонатные породы исключительно бедны ванадием.

Никель и кобальт [4]

Для правильной оценки изложенных далее сведений о содержании никеля и кобальта в породах особенно важно обратить внимание на пределы чувствительности применявшихся методов определения. Применение снимков позволяет визуально устанавливать содержание NiO до 0,0003% и CoO до 0,001%.

---

[1] Из приводимых таблиц можно сделать заключение, что не только габбро, но и кислые породы южной Лапландии относительно обеднены ванадием, если учесть все имеющиеся в литературе данные по его содержанию в горных породах других областей. — *Прим. ред.*

[2] Автор не упоминает о такой важной магматогенной форме концентрации ванадия, как титаномагнетиты. — *Прим. ред.*

[3] Среди гидролизатных осадков носителем V являются лимониты и некоторые бокситы. — *Прим. ред.*

[4] В рассмотрении геохимии Ni и Co Сахама не привел их кларков, которые в работе самих же Сахама и Ранкама („Геохимия", изд. в США в 1950 г.) выражаются цифрами Ni = 0,0080 и Co = 0,0023, а в более ранних работах А. П. Вино-

Гольдшмидтом [29] даются следующие средние содержания никеля и кобальта в изверженных породах (в %)

	NiO	CoO
Гранит	0,0003	0,001
Диорит	0,005	0,004
Габбро	0,02	0,01
Перидотит (дунит) . . .	0,40	0,03

Из этих цифр следует, что никель и кобальт накапливаются в основных дифференциатах, при этом соотношения обоих металлов закономерно изменяются в сторону относительного обогащения более кислых пород кобальтом по сравнению с никелем. Среди изверженных пород исследуемой области кобальт и в особенности никель более распространены в основных и ультраосновных породах, чем в кислых. В спектрограммах гранитов и гнейсо-гранитов, за немногим исключением, всегда наблюдаются линии никеля, в то время как отсутствие линий кобальта отнюдь не является редкостью. Не следует при этом забывать, что никель спектрографически обнаруживается с большей чувствительностью, чем кобальт. Содержание никеля и кобальта в исследованных породах, повидимому, весьма близко к данным Гольдшмидта. Напротив, содержание этих металлов в отдельных основных породах области — зеленокаменных породах Киттиля, амфиболитах, габбро и долеритах — в среднем несколько меньше, чем у Гольдшмидта. Для средних проб габбро и долерита это подтверждено химически. Никель определялся обычным методом при помощи диметилглиоксима, и было найдено содержание в 0,013% NiO. В ультраосновных глубинных породах интенсивность линий никеля, как правило, превосходит интенсивность их в стандартных спектрах, отвечающих 0,1% NiO. В амфибол-хлоритовых породах, напротив, линии никеля обычно слабее и отвечают содержанию около 0,03% NiO.

В общем оказывается, что в кислых изверженных породах содержания NiO и CoO почти одного порядка. В осадочных породах остаточного характера наблюдается то же самое, в гидролизатных осадках исследуемой области типа сланцев, напротив, повидимому, подтверждается общеизвестное положение Гольдшмидта о том, что никель встречается в количествах больших, чем кобальт.

градова [66] Ni = 0,008 и Co = 0,003, в работах А. Е. Ферсмана [67] Ni = 0,02 и Co = 0,002, поэтому в приведенных здесь цифрах нет элемента сравнения и трудно установить кларки концентрации, хотя это можно и нужно было сделать.

Далее, автор не выводит отношения Ni/Co для различных пород, которое в литературе освещено в работах Д. П. Малюги [68] и др. Из приводимых Сахама цифр средних содержаний никеля и кобальта в изверженных породах получаются следующие отношения Ni/Co

Гранит	0,3
Диорит	1,25
Габбро	2,0
Перидотит	13,3

Эти цифры прекрасно соответствуют представлению о более тесном родстве изоморфных Mg^{2+} ($r_i = 0.78$ Å) и Ni^{2+} ($r_i = 0,78$ Å), чем Mg^{2+} и Co^{2+} ($r_i = 0,82$ Å).

И хотя Сахама указывает, что отсутствие Co в спектрограммах гранитов не редкость, другим исследователем, Бреем (см. статью в этом сборнике), отмечается присутствие Co во многих гранитах (в частности, в биотитах из гранитов).

Относительно концентрации Ni и Co в осадочных породах Сахама не ссылается на крупные исследования И. И. Гинзбурга [69], показавшего геохимию Co и Ni в зоне гипергенеза и условия их разделения. Co легче, чем Ni, переходит в трехвалентное соединение, образуя черные минералы типа $Co_2O_3 \times H_2O$, а Ni преимущественно образует гидросиликаты. — *Прим. ред.*

Подобно некоторым другим элементам, например хрому, иттрию, скандию, распределение этих элементов говорит о том, что значительная часть материала гидролизованных осадков поступала в них из основных изверженных пород.

Свинец

Для свинца границей чувствительности применявшегося метода является 0,001% Pb. Из геохимии свинца мы знаем, что этот элемент имеет тенденцию встречаться в изверженных породах исключительно в виде сульфида в связи с кислыми гидротермальными образованиями. Но, кроме того, этот элемент довольно часто обогащает и собственно граниты. В южной Лапландии это подтверждается тем, что в молодых гранитах, так же как и в гранитах Гетта-типа, очень часто констатируются линии свинца, отвечающие в отдельных случаях содержанию 0,01% PbO. В гранитах Гетта-типа эти линии если и заметны, то в общем несколько слабее, чем у молодых гранитов, что обусловливает разницу в содержании свинца в средних пробах обеих пород согласно табл. 27. В противоположность обеим названным группам гранитов, свинец не был обнаружен ни в одной из проб гнейсо-гранитов и гранито-гнейсов. В кислых разностях гранулитовой формации свинец снова появляется, а в основных разностях его нет. Во всех основных изверженных породах района ничтожные линии свинца иногда появляются в отдельных пробах, постоянно же заметных содержаний свинца никогда не наблюдалось. Только в сиенитах западной Лапландии этот элемент обнаруживается столь часто, что даже средняя проба показывает слабые линии свинца.

Содержание свинца в осадочных породах, как правило, очень невелико. В некоторых средних пробах иногда только наблюдаются исключительно слабые линии, не заслуживающие внимания. Следует иметь в виду, что в черных сланцах свинец практически отсутствует.

Германий

Во всех вышеприведенных анализах табл. 5—27 германий не фигурирует. Германий пытались обнаружить во всех полученных спектрограммах, но поскольку пределом чувствительности применявшегося метода является стандарт, отвечающий 0,001% GeO_2, элемент этот не мог быть обнаружен. Содержание германия, очевидно, лежит ниже этой границы, что вполне соответствует данным Гольдшмидта и Петерса [24]. В связи с этим обстоятельством особенно интересно то, что этот элемент не обнаружен в яшмо-кварцитах. По данным вышеупомянутых авторов, мы знаем, что германий накапливается в кремневых туфах горячих источников. В яшмо-кварцитах подобное обогащение не происходило.

ОБЗОР АКЦЕССОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ ЮЖНОЙ ФИНСКОЙ ЛАПЛАНДИИ

На основании приведенных данных о содержании рассеянных элементов в породах и формациях южной финской Лапландии, в соответствии с предложенной нами постановкой проблемы, мы хотим еще раз кратко изложить нашу точку зрения. Хотя она частично уже излагалась в настоящей работе в связи с отдельными элементами, тем не менее необходимо сделать общее заключение. Мы не собираемся вторично рисовать полученную картину для каждого отдельного элемента, но

хотим рассмотреть совместно все формации района в связи с составом их акцессорных элементов.

Полученные данные показывают в весьма общих чертах, что сведения, которыми мы располагали относительно геохимии каждого рассеянного элемента в отдельности, подтвердились при изучении различных пород исследованной области. Распределение элементов в изверженных и осадочных породах, в отдельных группах изверженных пород, в различного типа отложениях протекает согласно правилам и закономерностям геохимии. Элементы, тяготеющие по своим свойствам к основным изверженным породам и накапливающиеся в расположенных недалеко от них осадочных породах, те же, которые предпочитают сосредоточиваться в ходе экзогенного кругооборота вещества в гидролизованных или карбонатных частях осадков; но присутствуют они в этих породах определенно в меньших размерах.

Что касается изверженных пород, то в основных типах богато представлены Ti, Mn, Y, Sc, Cr, V, Ni, Co и имеющий большое значение B, в то время как Zr, Ba, La, Ce, Nd, Be, Rb, Li, Pb предпочитают сосредоточиваться в кислых породах. Кроме того, определенным образом меняется отношение Ba/Sr.

В осадочных породах Кумпу-Ораниемской и Лаппонийской формаций в остаточных кварцитах предпочтительно накапливаются те элементы, которые содержатся в минералах, химически и механически устойчивых при выветривании. Из таких элементов следует отметить Zr, La, Ce, Nd. Элементы, переходящие при выветривании в раствор и затем поступающие каким-либо способом почти исключительно в глинистые отложения, например Ti, Be, Rb, Li, большей частью находятся в «лептитовых и родственных им сланцах» и в сланцах, богатых алюминием. При взаимном сравнении обеих групп сланцев обращает на себя внимание то, что дальше зашедшее химическое выветривание сланцев, богатых алюминием, отражается на составе акцессорных элементов. Эти сланцы, кроме всего прочего, содержат больше Ti, Ba, Sr (что, повидимому обусловлено распределением карбонатного материала) и меньше Zr. Далее, для сланцев, богатых алюминием, характерно изменение отношения Ba/Sr в сторону увеличения Ba. Для карбонатных осадков примечательно обогащение стронцием и марганцем.

Среди пород, заслуживающих в настоящем аспекте особого рассмотрения, находятся, с одной стороны, силлиманитовые гнейсы западной Лапландии, с другой — яшмо-кварциты. Силлиманитовые гнейсы, истолкованные Миккола как сильно метаморфизованные остаточные породы, имеют средний состав акцессорных элементов, отличающийся сходством с лаппонийскими кварцитами, к которым они ближе всего стоят также и стратиграфически. Яшмо-кварциты, отнюдь не представляющие собой, по определению Миккола, в узком смысле настоящих осадочных пород, резко отличаются от остаточных осадочных пород. Они лишены почти всех изученных нами рассеянных элементов. Представляло определенный интерес обратить внимание на эти ранее высказанные общие положения, поскольку они показывают нам, сколь полно согласуются выводы Миккола с данными о составе акцессорных элементов в породах.

Совпадение состава акцессорных элементов в породах с геохимическими данными позволяет сделать вывод, что метаморфические процессы, развивавшиеся в области местами достаточно интенсивно, местами слабее, не изменили первоначального состава пород. Однако можно допустить, и в определенных случаях это принципиально вполне понятно, что интенсивная мобилизация элементов в связи с метаморфизмом будет захватывать акцессорные элементы и изменять их состав. Однако, как

наиболее отчетливо показывает поведение бора, это в основном не характерно для южной Лапландии. Не следует забывать, что изучавшаяся область, судя по геологической съемке Миккола, отличается, за определенным исключением (гранулитовая формация), слабой метаморфизованностью. Те обстоятельства, что сравнительно интенсивно метаморфизованные силлиманитовые гнейсы западной Лапландии по составу акцессорных элементов аналогичны группе слабо метаморфизованных кварцитов и что среди сланцев, богатых алюминием, по этому признаку слабо и сильно метаморфизованные разности неразличимы, позволяют сделать вывод, что любая мобилизация акцессорных элементов при метаморфизме отнюдь не была интенсивнее мобилизации главных элементов. Хотя содержание рассеянных элементов в южной Лапландии в породах определенной формации варьирует в относительно широких пределах, так же как это свойственно и главным (породообразующим) элементам, эти колебания, тем не менее, не превышают определенных пределов и позволяют четко выделять средние различия между отдельными породами.

Повидимому, состав акцессорных элементов в отдельных породах южной Лапландии может по существу рассматриваться как первичный. Однако при этом нужно подчеркнуть, что подобный вывод приемлем только в общих чертах. В рамках настоящей работы невозможно входить в отдельные региональные особенности области.

В частных случаях местная циркуляция некоторых рассеянных элементов в связи с метаморфизмом может быть доказана в поле. Но подобные случаи проявляются исключительно локально и никогда не распространяются на всю формацию данных пород. Рассматривая применимость состава акцессорных элементов для решения различных региональных геологических вопросов в соответствии с поставленной во введении проблемой, мы все время должны учитывать возможность вторичного характера состава этих элементов в породах, хотя и можем считать, что в более или менее сильно метаморфизованных формациях состав акцессорных элементов по существу отвечает первоначальному характеру пород. Этот последний вывод, повидимому, в общих чертах может быть применим для южной Лапландии. Один из немногих примеров подобного рода рассуждений дается в работе Ландергрена [41] о железных рудах Грандесберга, которые, согласно автору, сохранили в массе состав акцессорных элементов, характерный для осадочных железных руд, несмотря на то, что были позже полностью метаморфизованы. По современному их геологическому положению весьма нелегко выяснить, были ли они первоначально осадочными или магматическими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adamson Olge J., Minerals of the Varuträsk Pegmatite XXXI, „The Feldspar Group. Geol. För. Stockholm Förh.“, **64**, 19 (1942).
2. Andrearra Ciro, Analisi Strutturale di Rocce Metamorfiche, I, „Periodico di Mineralogia“, **III**, No 3 (1932).
3. Backlund Helge G., Der Magmaafstieg in Faltengebirgen, „C. R. Soc. géol. Finl.“, No. 9; „Bull. Comm. géol. Finl.“, No. 115, 293 (1936).
4. Berthois L., Remarques sur l'origine de la tourmaline dans les roches sédimentaires, „C. R.“, **208**, 207 (1939).
5. Daly R. A., Igneous Rocks and the Depths of the Earth, New York and London, 1933.
6. Engelhardt W., Geochemie des Bariums, „Chem. d. Erde“, **10**, 187 (1936).
7. Erämetsä O., Sahama Th. G., Kanula V. Spektrographische Bestimmungen an Rubidium und Caesium in einigen finnischen Mineralen und Gesteinen, „C. R. Soc. géol. Finl.“, No. XV, „Bull. Comm. géol. Finl.“, No. 128, 80 (1941).
8. Eskola Pentti, On Mineralfacies, „Geol. För. Stockholm Förh.“, **51**, 157 (1929a).

9. Eskola P., On the Role of Pressure in Rock Crystallization, „C. R. Soc. géol. Finl.", No. I, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. **85**, 77 (1929b).
10. Eskola P., On the Origin of Granitic Magmas, „Min. Petr. Mitt.", **42**, 455 (1932a).
11. Eskola P., Conditions During the Earliest Geological Times as Indicated by the Archaean Rocks, „Ann. Acad. Scient. Fenn.", ser. A, **XXXVI**, No. 4 (1932b).
12. Eskola P., On the Chrome Minerals of Outokumpu, „C. R. Soc. géol. Finl.", VII, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 103, 26 (1933).
13. Eskola P., Erkii Mikkola und der heutige Stand der präkambrischen Geologie in Finland, „Geol. Rundschau", **32**, 452 (1941).
14. Freise F. W., Untersuchung von Mineralien auf Abnutzbarkeit bei Verfrachtung im Wasser, „Min. Petr. Mitt.", **41**, 1 (1931).
15. Gaertner Hans R., Angel F., Montagne Noire und Massiv von Mouthoumet als Teile des Südwesteuropäischen Variszikums, „Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.", **III**, H. 17 (1937).
16. Gatterer A., Ein Projektionskomparator für spektrochemische Analyse, „Spectrochimica Acta", **1**, 352 (1940).
17. Goldschmidt V. M., Thomassen L., Geochemische Verteilungsgesetze, III, Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralen, „Skr. Vid. Selsk. Oslo, Mat.-Naturv. Kl.", No. 5 (1924).
18. Goldschmidt V. M., Elemente und Minerale pegmatitischer Gesteine, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.", 370 (1930).
19. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Scandiums, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.", 257 (1931a).
20. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Galliums, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl." (1931b).
21. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Bors I und II, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl." (1932a).
22. Goldschmidt V. M., Hauptmann H., Isomorphie von Boraten und Karbonaten, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl." (1932b).
23. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Beryliums, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl." (1932c).
24. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Germaniums, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.", 141 (1933a).
25. Goldschmidt V. M., Grundlagen der quantitativen Geochemie, „Fortschr. d. Min. etc.", **17**, 112 (1933b).
26. Goldschmidt V. M., Berman H., Hauptmann H., Peters Cl., Zur Geochemie der Alkalimetalle, „Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl." (1933c).
27. Goldschmidt V. M., Bauer H., Witte H., Zur Geochemie der Alkalimetalle, II, „Nachr. Ges. Wiss., Göttingen", Fachgruppe IV, Neue Folge, **1**, No. 4 (1934).
28. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX, Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten, „Skr. Norske Vid.-Akad, Oslo, I, Math.-Naturv. Kl.", No. 4 (1937a).
29. Goldschmidt V. M., The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks, „Journ. Chem. Soc. London", 655 (1937b).
30. Hackman V., Die chemische Beschaffenheit der Eruptivgesteine Finnlands und der Halbinsel Kola im Lichte des neuen amerikanischen Systems, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 15 (1905).
31. Hackman V., Suomen Geologinen Yleiskartta, Lehdet C6-B5-B6, Rovaniemi-Tornio-Ylitornio, Vuorilajikartan selitys, Suomen Geologinen Toimikunta, 1918 (Finnisch und schwedisch).
32. Hackman V., Porkosen-Pahtavaaran rautamalmikentän geologiasta, „Geoteknillsiä tiedonantoja", No. 39 (1925).
33. Hackman V., Studien über den Gesteinsaufbau der Kittilä-Lappmark, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 79 (1927).
34. Hackman V., Wilkman W. W., Suomen Geologinen Yleiskartta, Lehti D6, Kuolajärvi, Suomen Geologinen Toimikunta, 1929. (Finnisch und schwedisch.).
35. Harrison G. R., Massachusetts Institute of Technology Wavelength Tables etc., New York, 1939.
36. v. Hevesy G., Würstlin K., Die Häufigkeit des Zirkoniums, „Zeitschr. allg. anorg. Chem.", **216**, 305 (1934).
37. Jost K., Über den Vanadiumgehalt der Sedimentgesteine und sedimentären Lagerstätten, „Chem. d. Erde", **7**, 177 (1932).
38. Kranck E. H., Zur Tektonik der lappländischen Granulite, „C. R. Soc. géol. Finl.", No. 9, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 115 (1936).
39. Kvalheim A., „Norsk. Geol. Tidskrift", **21**, 245 (1941).
40. Kvalheim A., Strock L. W., Spektrochemical Determination of Scandium in Silicate Rocks, „Spectrochimica Acta", **1**, 221 (1939).

41. Landergren S., Geokemiska studier över Grängesbergsfältets järnmalmer, „Ind Vetensk. Akad. Handl.", No. 172 (1943).
42. Leutwein F., Geochemie und Vorkommen des Vanadiums, „Ber. d. Freiberger geol. Ges.", **XVIII**, 73 (1941).
43. Mannkopff R., Peters Cl., Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen, „Zeitschr. f. Phys.", **70**, 444 (1931).
44. Mikkola E. Über den Nattanengranit im finnischen Lapplande, „Fennia 50", No. 12 (1928).
45. Mikkola E., On the Physiography and Late-Glacial Deposits in Northern Lapland, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 96 (1932).
46. Mikkola E., Sahama T. G., The Region to the South-West of the Granulite Series in Lapland and its Ultrabasics, „C. R. Soc. géol. Finl.", No. IX; „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 115, 357 (1936).
47. Mikkola E., The General Geological Map of Finland, Sheets B7-C7-D7, Mionio-Sodankylä-Tuntsajoki, Explanation of the Map of Rocks., Suomen Geologinen Toimikunta, 1941.
48. Noll W., Geochemie des Strontiums, „Chem. d. Erde", **8**, 507 (1934).
49. Otto H., Die Rolle des Mangans in den Mineralien, „Min. Petr. Mitt.", **47**, 89 (1936).
50. Pia J., Die rezenten Kalksteine, „Min. Petr. Mitt.", Neue Folge, Ergänzungsband, 1933
51. Rankama K., On the Composition of the Residue from Silica in Rock-Analysis, „C. R. Soc. géol. Finl.", No. XIV; „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 126, 3 (1939).
52. Rankama K., On the Geochemistry of Tantalum, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 133 (1944).
53. Sahama Th. G., Die Regelung von Quarz und Glimmer in den Gesteinen der Finnisch-Lappländischen Granulitformation, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 113 (1936).
54. Sahama Th. G., Rankama K., Preliminary Notes on the Geochemical Properties of the Maarianvaara Granite, „C. R. Soc. géol. Finl.", No. XIII; „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 125, 5 (1938).
55. Sahama Th. G., Yähätalo N., The Rare Earth Content of Wiikite, „C. R. Soc. géol. Finl.", No. XIII, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 125, 97 (1939a).
56. Sahama Th. G., Yähätalo V., X-Ray Spectrographic Study of the Rare Earths in Some Finnish Eruptive Rocks and Minerals, „C. R. Soc. géol. Finl.", No. XIV, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 126, 50 (1939b).
57. Saksela (Saxén) M., Über die Petrologie des Otravaaragebietes im östlichen Finnland, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 65 (1923).
58. Sederholm J. J., Pre-Quarternary Rocks of Finland, Explanatory Notes to Accompany a General Geological Map of Finland, „Bull. Comm. géol. Finl.", No. 91 (1930).
59. Strock, Lester W., Zur Geochemie des Lithiums, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, „Neue Folge", **1**, No. 15 (1936).
60. Strock L. W., Spectrum Analysis with the Carbon Arc Cathode Layer (Glimmschicht), London, 1936.
61. van Tongeren W., Contributions to the Knowledge of the Chemical Composition of the Earth's Crust in the East Indian Archipelago, I. The Spectrographic Determination of the Elements According to Arc Methods in the Range 3600—5000 Å; II. On the Occurence of Rarer Elements in the Netherlands East Indie, Amsterdam, 1938.
62. Wasserstein B., Zur Petrogenesis des Burgsandsteins zwischen Nürnberg und Weissenburgi i B. „Neues Jahrb. f. Min. etc.", B.-Bd. **70**, Abt. B, 335 (1933).
63. Wattenberg H., Die Rolle anorganischer Faktoren bei der Ablagerung von Kalziumkarbonat, „Geol. d Meere u. Binnengewässer", **1**, 237 (1937).
64. Wattenberg H., Zur Chemie des Meerwassers, Über die in Spuren vorkommenden Elemente, „Zeitschr. allg. anorg. Chem.", **236**, 339 (1938).
65. Wickman F. E., Some Notes of the Geochemistry of the Elements in Sedimentary Rocks, „Arkiv. f. Kemi, Mineralogi o. Geologi", **19**, No. 2 (1944).
66. Виноградов А. П. Геохимия редких элементов в почвах, М., 1950.
67. Ферсман А. Е., Геохимия, т. I, 1932.
68. Малюга Д. П., К геохимии рассеянного никеля и кобальта в биосфере, Тр. биогеохимической лаборатории АН СССР, т. 8, 73—141, М.-Л. (1946).
69. Гинзбург И. И., Древняя кора выветривания в связи с никель-кобальтовым оруденением на Южном Урале. Труды уральской научной конференции с 15 по 19 апр. 1939 г. АН СССР СОПС, М.-Л. 1940 и другие работы.

С. Р. НОККОЛДС и Р. Л. МИТЧЕЛЛ

ГЕОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ КАЛЕДОНСКИХ ИНТРУЗИВНЫХ ПОРОД: ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ОСНОВНЫМИ И РАССЕЯННЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД И ИХ МИНЕРАЛОВ[1]

ВВЕДЕНИЕ

Каледонские интрузивные породы Западной Шотландии образуют определенный ряд пород от ультраосновных до кислых, детально изученный многими петрографами. Они образуют различные по размерам интрузии, обычно сложные и многократные, имеющие вид кольцевых комплексов. В них представлены перидотиты и пироксениты, горнблендиты и аппиниты[2], аппинитовые диориты, пироксеново-слюдяные, роговообманково-биотитовые диориты, различные биотитово-роговообманковые гранодиориты, биотитовые адамеллиты и мусковитово-биотитовые адамеллиты. Конечная стадия представлена большим количеством аплитовых и пегматитовых жил.

Некоторые интрузии пересекают лавы, имеющие возраст нижнего древнего красного песчаника, с которым они тесно связаны; другие прорезают более древние породы, но петрографическое родство всех этих интрузий бесспорно свидетельствует, что, по существу, все они принадлежат к одному интрузивному циклу. Встречаются, наконец, серии дайковых пород, так называемых порфиритов, в основном более поздние, чем отмеченные интрузии, но опять-таки тесно связанные с ними петрографически. Фактическая идентичность состава лав (тех немногих, которые были проанализированы), главных интрузий и пород дайковых формаций иллюстрируется данными химических анализов (табл. 1). Любая теория происхождения интрузивных пород должна учитывать, что та же самая магма встречается в виде лавы и дайковых пород.

Нокколдс [47] недавно опубликовал материалы по комплексу Гарабал-Хилл — Глен-Файн каледонского возраста, в котором представлены типы пород, встречающиеся в различных каледонских комплексах. Для этих и других каледонских и девонских известково-щелочных изверженных пород была составлена вариационная диаграмма по методу Ларсена. Этот метод построения диаграммы был подвергнут критике при обсуждении работы Нокколдса. Поэтому здесь мы применили более обычный вариант, где по абсциссе отложено процентное содержание кремния, а по ординате — процентное содержание других окислов. Таким образом на фиг. 1 нанесены данные 90 анализов пород. Необходимо отметить, что аналогичный результат получается и при использовании метода Ларсена (Нокколдс [47], фиг. 6). Наблюдается такое же рассеяние точек в левой части диаграммы, а далее все остальное поле, за одним или двумя

---

[1] S. R. Nockolds, R. L. Mitchell, The Geochemistry of some Caledonian Plutonic Rocks: A Study in the Relationship between the Major Trace Elements of Igneous Rocks and Minerals, Transactions of the Royal Society of Edinburgh, vol. LXI, p. 11, session 1944—1948.

[2] Аппинит — малоупотребительное групповое название меланократовых разновидностей сиенита, монцонита и диорита, богатых роговой обманкой. Предложено шотландским геологом Бейли в 1916 г. — *Прим. ред.*

Таблица 1

СОСТАВ ПЛУТОНИЧЕСКИХ ГИПАБИССАЛЬНЫХ И ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД ВОЗРАСТА НИЖНЕГО КРАСНОГО ПЕСЧАНИКА

Окислы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO_2	50,73	52,45	53,75	54,98	55,90	56,44	58,31	52,28	61,49	62,22	64,25	64,60	67,11	67,26	75,71	76,14	75,88	77,42
TiO_2	1,90	1,62	1,05	0,98	0,82	1,16	0,87	0,82	0,96	0,49	0,65	0,89	0,42	0,46	0,21	0,15	0,07	Следы
Al_2O_3	17,08	16,19	16,20	17,47	17,98	17,56	16,97	18,08	14,98	16,15	16,75	16,15	15,46	15,93	12,25	11,91	12,73	12,40
Fe_2O_3	4,59	2,55	0,83	1,51	1,33	1,31	1,45	1,84	1,51	1,36	1,18	1,10	1,21	0,82	1,23	1,26	0,41	0,19
FeO	4,06	7,10	7,42	4,66	5,06	5,25	4,42	4,06	3,84	3,40	2,72	2,28	1,87	1,80	0,31	0,25	0,34	0,52
MnO	0,20	0,32	0,25	0,07	0,09	0,07	0,05	Следы	0,21	0,08	Нет	Нет	0,06	0,04	0,10	0,19	0,01	Следы
MgO	6,12	6,32	6,55	4,04	4,60	4,31	4,09	3,57	3,22	3,85	2,60	2,78	1,81	1,81	0,20	0,13	0,11	0,18
CaO	7,32	7,65	7,90	6,30	6,04	6,08	5,66	5,14	4,56	4,37	2,90	3,70	2,46	2,70	0,61	0,47	0,60	0,60
Na_2O	3,55	3,27	3,25	4,28	3,98	4,13	3,80	4,02	3,59	4,19	3,33	3,92	4,34	4,20	3,79	3,37	3,60	0,60
K_2O	1,18	1,36	1,46	2,10	2,26	3,06	2,51	2,91	2,80	3,06	3,18	2,83	4,04	3,80	4,73	5,30	5,71	4,50
H_2O^+	2,00	0,70	0,55	1,28	1,20	0,50	0,79	0,74	1,68	0,34	1,70	0,60	0,78	0,84	0,52	0,30	0,49	0,27
H_2O^-	0,33	0,14	0,45	0,90	1,19	Нет	0,70	0,26	0,23	0,18	0,35	0,10	0,11	0,12	0,08	0,36	0,07	0,14
P_2O_5	0,35	0,35	0,15	0,45	0,34	0,31	0,51	0,37	0,32	0,26	0,24	0,20	0,28	0,18	0,06	0,05	0,11	Нет
CO_2	0,82	Нет	Нет	0,65	Нет	—	—	Нет	0,92	0,09	Нет	Нет	0,28	0,01	0,19	0,26	—	Нет
Сумма . . .	100,30	100,02	99,81	99,67	99,79	100,18	100,14	100,09	100,45	100,04	99,85	99,85	100,25	99,97	100,07	100,15	100,16	99,84

1 — пироксеновый андезит; Глен Ко (Бейли и Моф [4, анализ XVI, включает BaO — 0,07]).

2 — роговообманковый гибрид, бесцветная амфиболовая стадия; Кейрнсмоур в Карсфейри (Дир [12, таблица анализов, № 13]).

3 — пироксеново-слюдяной диорит; Аррочарский комплекс (Андерсон [1, анализ 1]).

4 — авгитовый порфирит; Креги Данди (Харрис [32, анализ 66]).

5 — ксенолитовый диорит; комплекс Гарабалл-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, табл. VII, анализ 22]).

6 — крупнозернистый пироксеново-слюдяной диорит, интрузия Карк-Чоис (анализ, представленный Инесом).

7 — гипертстено-андезит (авгитовый порфирит); Данди Лоу (Уокер [68, анализ С]).

8 — мелкозернистый кварцевый диорит; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, табл. VII, анализ 24]).

9 — роговообманковый андезит; Гленко (Бейли и Моф [4, анализ XI, включает BaO — 0,11, Cl — 0,03]).

10 — мелкозернистый кварцевый диорит; комплекс Криффел-Далбити (Мак-Грегор [44, анализ 5]).

11 — порфирит; юго-западная часть комплекса Криффел-Далбити.

12 — гранодиорит; Глен Ши (Вильямсон [70, анализ 5]).

13 — порфирит; к северу от Пэлнеки, связан с комплексом Криффел-Далбейти (Мак-Грегор [44, анализ 6, включает BaO — 0,02, SrO — следы]).

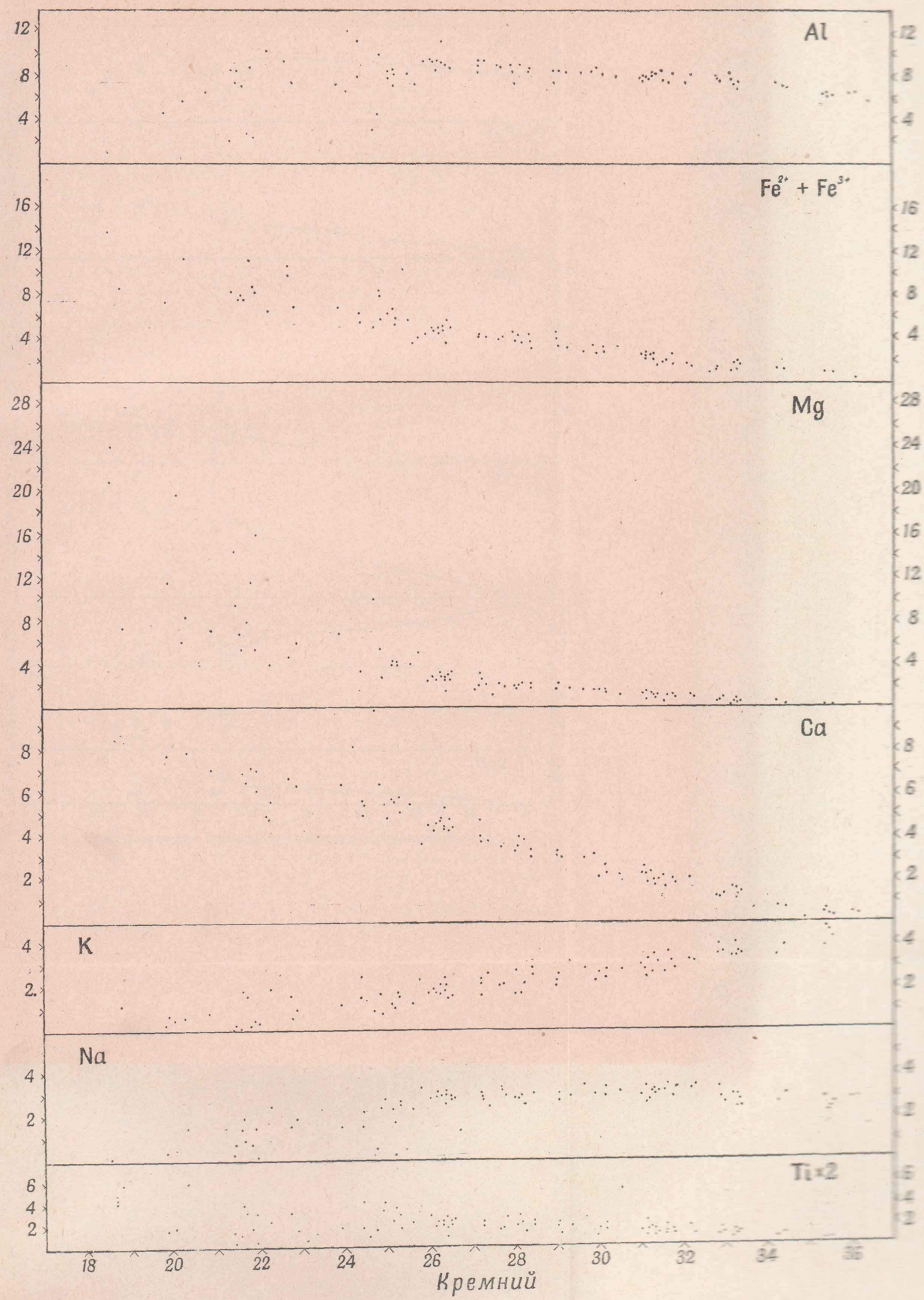
14 — гранодиорит II; комплекс Криффел-Далбейти (Мак-Грегор [44, анализ 2]).

15 — риолит; Глен Ко (Бейли и Моф [4, анализ II, включает BaO — 0,08]).

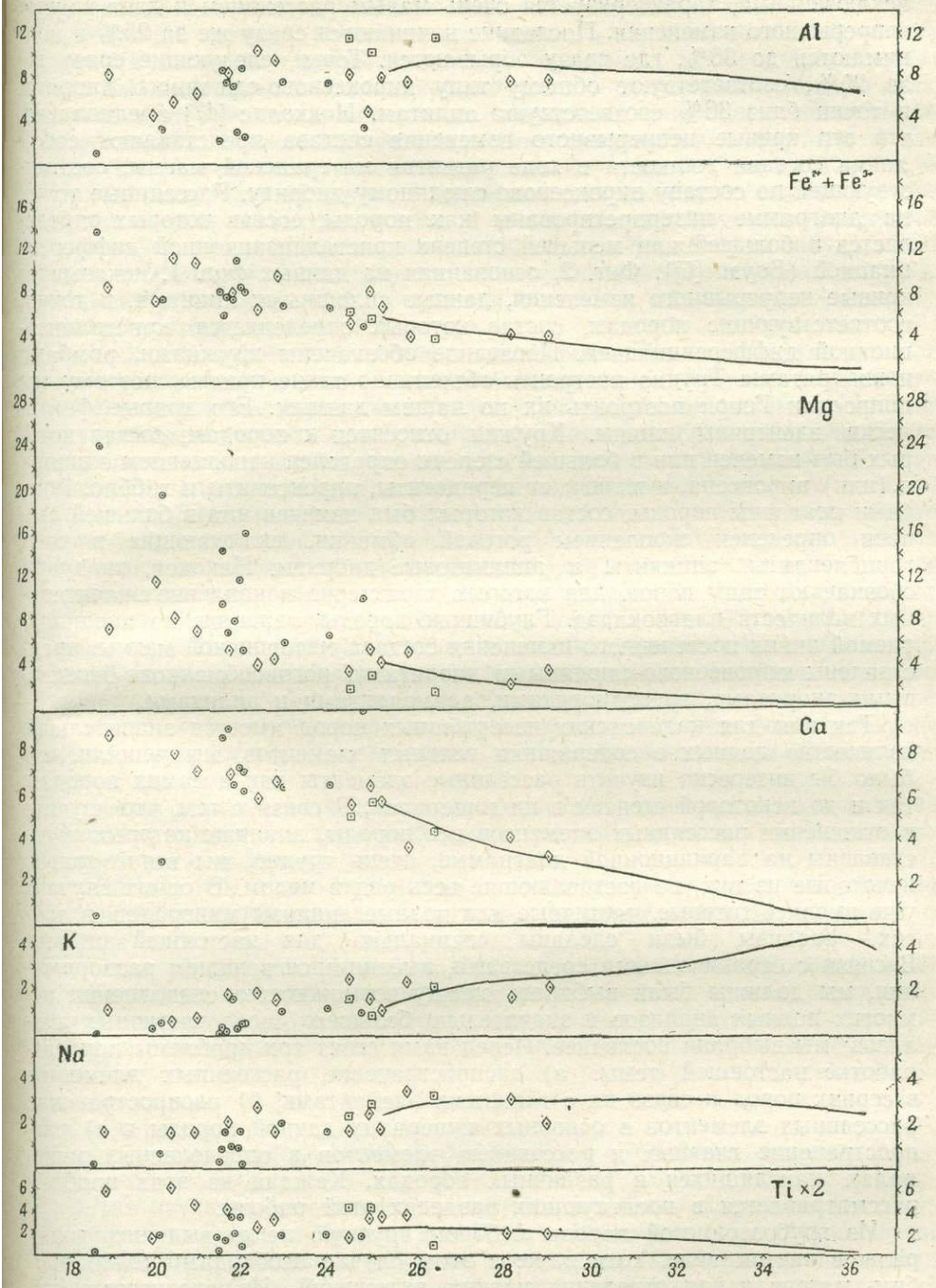
16 — кварцевый порфир; Глен Этайв (Бейли и Моф [4], анализ I, включает BaO — 0,01).

17 — аплит; комплекс Криффел-Далбейти (Мак-Грегор [44, включает SrO — 0,03]).

18 — аплит; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, табл. VII, анализ 32] данные по щелочи исправлены).



Фиг. 1. Вариационная диаграмма каледонских и нижнедевонских известково-щелочных изверженных пород Западной Шотландии. Сопоставление содержания главных элементов с содержанием кремния (весовые проценты). Перидотиты и другие породы, содержащие измененный оливин, были пересчитаны на безводную массу.



Фиг. 2. Интерпретация вариационной диаграммы, приведенной на фиг. 1.

исключениями, характеризуется очень малым рассеянием и дает кривые непрерывного изменения. Последние начинаются сразу же за 25% и поднимаются до 36%, где сразу обрываются. Точки, следующие сразу же за 25%, соответствуют общему типу пироксеново-слюдяного диорита, и точки близ 36% соответствуют аплитам. Нокколдс [47] предполагал, что эти кривые непрерывного изменения состава представляют собой линии состава жидкости в ходе развития материнской магмы, соответствующей по составу пироксеново-слюдяному диориту. Рассеянные точки на диаграмме интерпретированы как породы, состав которых определяется в большей или меньшей степени кристаллизационной дифференциацией (Боуэн [6]). Фиг. 2, основанная на данных фиг. 1, показывает кривые непрерывного изменения, данные сплошными линиями, и точки, соответствующие породам, состав которых определяется кристаллизационной дифференциацией. Последние обозначены кружками, ромбами и квадратами. Трудно построить объективно такие кривые, поэтому мы попросили Генри построить их по нашим данным. Его кривые фактически идентичны нашим. Кружки относятся к породам, состав которых был изменен или в большей степени определен накоплением оливина и (или) пироксена, и включают перидотиты, пироксениты и габбро. Ромбами показаны породы, состав которых был изменен или в большей степени определен скоплением роговой обманки, включающие в себя горнблендиты, аппиниты и аппинитовые диориты. Наконец, квадраты обозначают типы пород, для которых характерно накопление значительных количеств плагиоклаза. Глубинные породы, лежащие на предполагаемой линии постепенного изменения состава материнской магмы, представлены пироксеново-слюдяными диоритами, роговообманково-биотитовыми диоритами, гранодиоритами, адамеллитами и аплитами.

Так как для каледонских изверженных пород имеется значительное количество данных о содержании главных элементов, мы решили, что было бы интересно изучить рассеянные элементы как в самих породах, так и до некоторой степени в их минералах. В связи с тем, что изучить в отношении рассеянных элементов все породы, анализы которых представлены на вариационной диаграмме, очень трудно, мы взяли только некоторые из них, но составляющие весь ряд в целом. В одних случаях уже имелись готовые, частичные или полные анализы минералов, в других — анализы были сделаны специально для настоящей работы. В связи с ограниченными средствами, имевшимися в нашем распоряжении, мы должны были выбирать между возможностью выполнения немногих полных анализов и значительно большего числа частичных анализов; мы выбрали последнее. Перед нами стоят три проблемы при разработке настоящей темы: а) распространение рассеянных элементов в сериях пород и связь их с главными элементами, б) распространение рассеянных элементов в основных минералах данной породы и в) распространение главных и рассеянных элементов в определенных минералах, находящихся в различных породах. Каждая из этих проблем рассматривается в последующих разделах этой работы.

Из грубозернистой породы отбором вручную легко выделить минералы в чистом виде, хотя даже в этом случае необходимо тонко дробить материал для отделения мелких включений. Из среднезернистой породы с взаимно проникающими границами отдельных минералов получить чистые образцы минералов таким путем очень трудно. Породы, которые изучались нами, почти все относятся к этой категории. Отдельные минералы выделялись посредством электромагнитной сепарации и центрифугирования, с применением соответствующих тяжелых жидкостей. Очевидно, что неорганические жидкости могут служить источником

загрязнения, в связи с чем можно было использовать только бромоформ и иодистый метилен, которые растворялись в бензине; последний использовался также для промывания. Как бромоформ, так и иодистый метилен были очищены дестилляцией, но последний содержал олово, в связи с чем этот элемент в минералах, отделенных описанным способом, не определялся. Окончательное разделение производилось вручную в слабом магнитном поле, позволяющем легко отделить возможно более чистые минеральные зерна. Результаты для калиевого шпата и в особенности для апатитов (табл. 21 и 19) показывают, что разделение минералов таким способом возможно, причем без сколько-нибудь заметного загрязнения. Следы хрома, никеля, кобальта, молибдена и других элементов, которые могут считаться чуждыми, наблюдались редко или вовсе отсутствовали.

Способы, применяемые для спектрографического определения рассеянных элементов, были детально описаны ранее (Митчелл [45]). Тонкоизмельченный материал смешивался с угольным порошком и сжигался в угольном электроде при 9 амперах в катодном слое дуги. Оценка содержаний производилась визуальным сравнением спектрограмм со стандартными спектрограммами, сделанными для смесей при точно таких же условиях. Этот способ при соответствующей интерпретации и при благоприятной плотности спектральных линий дает возможность работать с точностью порядка 25—30%. Оказывается, что для многих элементов, включая кобальт, никель, ванадий, хром, стронций, барий и литий, эта точность получена при их содержании порядка 10—300 частей на миллион. При более плотных линиях точность уменьшается, и обычно при содержании свыше 1000 частей на миллион ошибка достигает 50%. Высокие количества циркония в присутствии кремния, как это отмечалось в большинстве проанализированных пород, дают еще более неопределенные результаты. Это, очевидно, распространяется и на редкоземельные элементы.

Число исследований других, несиликатных, минералов было незначительным; возможно, что ошибки для апатитов и титанитов были бо́льшими, чем для силикатов.

Так же как и в большинстве предшествующих работ, медь присутствовала в применяемых электродах, в связи с чем этот элемент не определялся.

Один из авторов, Нокколдс, был ответственным за выделения минералов и изложил результаты в настоящей работе, причем содержание нижеследующих разделов обсуждалось совместно с Митчеллом. Спектрографические исследования пород и минералов были проведены Митчеллом.

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОРОДАХ

Для изучения рассеянных элементов нами была выбрана серия пород комплекса Гарабал-Хилл—Глен-Файн (Нокколдс [47]); характерные образцы трех главных интрузий комплекса Морвен-Строншен (Мак-Грегор и Кеннеди [43]); внешний порфировый «гранит» и внутренний «гранит» Бен-Невис (Бейли и Моф [4]; Андерсон [1]), пироксеново-слюдяной диорит комплекса Аррочар (Андерсон [3]); мусковитово-биотитовый адамеллит Моя, Инвернессшир; аплит комплекса Глен-Этайв (Андерсон [3]) для сравнения с аплитами Гарабал-Хилла и ряд образцов из Карн-Чоисской интрузии, Пертшайр, которые доставил профессор Д. Б. Иннес.

Результаты анализов для пород комплекса Гарабал-Хилл — Глен-Файн представлены в табл. 2, где в первой колонке приведены элементы в виде ионов с валентностями, которыми они обладают в изверженных породах, а во второй — размеры ионных радиусов. Последние взяты из таблицы Эванса ([19], табл. XXXVI) и являются стандартными для шестерной координации. Анализы 1—8 представляют собой предполагаемые ранние аккумулятивные породы, а анализы 1—3 являются бесполевошпатовыми. Образцы № 9—11 являются аккумулятивными породами, богатыми роговой обманкой, в то время как образцы № 12—21 представляют собой породы, составы которых лежат на линии ликвидуса развивающейся материнской магмы.

Наиболее интересной особенностью ранних бесполевошпатовых типов является обогащение пироксеново-слюдяного диорита хромом, никелем и кобальтом по сравнению с материнской магмой. Обогащение этими тремя элементами ультраосновных и основных пород было известно давно (Фогт [62]). Гольдшмидт [24] предположил, что данные элементы могут служить показателями ранней кристаллизации. По сравнению с авгитовыми перидотитами и пироксенитами дунит значительно обогащен никелем и кобальтом. Возможно, что никель и кобальт в значительной степени скрыты в оливине, позднее серпентизированном, но маловероятно, чтобы хром, содержащийся в этих породах, находился в оливине; он мог сконцентрироваться в первичном рудном минерале. В авгитовом перидотите и пироксените бóльшая часть хрома и отчасти никеля и кобальта находится в пироксене. Пироксен также содержит значительные количества ванадия, что весьма существенно при сравнении с дунитами, где, повидимому, этот элемент заключен в рудном минерале. Литий и скандий появляются в авгитовом перидотите и пироксените, но отсутствуют в дуните. Следует отметить присутствие небольшого количества молибдена в этих ранних породах. Молибден не встречен в авгите и редко встречается в ромбическом пироксене и оливине (серпентине) (см. табл. 15), так как он присутствует в значительном количестве в рудном минерале, возможно, замещая титан. В связи с этим можно отметить присутствие небольшого количества молибдена в гавайских базальтах и отсутствие его в более высоко дифференцированных лавах (Фергусон [20]). Фактическое отсутствие галлия, стронция, бария и рубидия может быть связано с почти полным отсутствием полевых шпатов и слюды, за исключением незначительного их содержания в пироксените, и только в этой породе появляются следы галлия, стронция и бария. Циркон не был встречен ни в одной из пород, и цирконий также отсутствует.

По сравнению с пироксеново-слюдяным диоритом полевошпатовые ранние аккумулятивные породы обогащены хромом, никелем и кобальтом, хотя это не столь заметно вследствие присутствия плагиоклазов. В названных полевошпатовых типах пород нами не отмечено присутствие заметного количества галлия и стронция и, за исключением первой породы, бария и рубидия. Барий в этой породе встречается там же, где присутствует калий, больше в биотите и в меньшей степени в калиевых полевых шпатах; барий, имея сходный ионный радиус с калием, захватывается калийсодержащими минералами. Точно так же рубидий маскируется в калийсодержащих минералах. Мелкозернистое габбро, содержащее роговую обманку (образец № 5, в табл. 2), характеризуется исключительно богатым содержанием рубидия; объяснение этого явления отложим до рассмотрения роговообманковых пород.

Роговообманковые аккумулятивные породы (образцы № 9 и 11 в табл. 2) показывают малое содержание хрома, кобальта и никеля по сравнению с пироксеново-слюдяным диоритом. Предварительно следует

отметить, что на основании полевых наблюдений и петрографической характеристики породы этих типов трактуются как последние аккумулятивные разности, произошедшие за счет обогащения роговой обманкой магмы, состав которой подобен составу ксенолитового диорита (Нокколдс, [47]). Если эти породы сравнить с ксенолитовым диоритом (образец № 13, в табл. 2), то станет очевидным, что они опять-таки обогащены хромом, кобальтом и никелем. Все они содержат биотит, а среди рассеянных элементов присутствуют барий и рубидий. Два образца среднезернистого аплинитового диорита обогащены рубидием, будучи сходными в этом отношении с мелкозернистым габбро, о котором говорилось выше. Петрографическое исследование этих пород показывает, что калий был привнесен позже эманациями средней гранодиоритовой магмы, которые содействовали серицитизации их плагиоклазов (Нокколдс, [47]). Эманации, несущие калий из кислой магмы, могли принести и рубидий, который накоплялся в сериците. Таким образом, наличие рассеянных элементов подтверждает выводы, к которым мы пришли в предыдущем исследовании.

Породы, лежащие на линии ликвидуса развивающейся материнской магмы (образцы № 12—21 в табл. 2), даны в последовательности их образования и могут рассматриваться вместе. Следуя от пироксеново-слюдяного диорита к порфировому гранодиориту, содержание галлия практически остается постоянным, содержание хрома равномерно понижается, как и содержание ванадия, хотя понижение его менее заметно. Содержание никеля, кобальта и марганца также понижается, а содержание лития остается более или менее постоянным; цирконий довольно неравномерен, но показывает незначительную тенденцию к возрастанию. Содержание стронция и бария возрастает; рубидий сначала повышается, затем остается постоянным. Содержание последнего элемента чрезмерно высоко в одном из образцов среднезернистого гранодиорита (образец № 17 в табл. 2), а содержание стронция в той же породе чрезмерно низко. Интересно отметить, что эта порода изменена гидротермальными растворами, которые, вероятно, привнесли рубидий и выщелочили стронций. Содержание фосфора повышается, затем, доходя до максимума, понижается.

Порфировый гранодиорит является самой молодой главной интрузией в комплексе Гарабал-Хилл—Глен-Файн, и аплитовые жилы, заканчивающие изверженный цикл, соответствуют значительному продвижению процесса изменения состава магмы в ходе развития материнской магмы. В аплитах такие элементы, как хром, ванадий, никель, кобальт и литий, практически исчезают, но рубидий значительно возрастает, а свинец появляется впервые в значительном количестве. Барий и стронций здесь содержатся в меньших количествах по сравнению с порфировым гранодиоритом. Это показывает, что они также проходят через максимум, а затем, в породах более кислых, чем порфировый гранодиорит, содержание этих элементов падает. Ниже мы увидим, что это подтверждается обзором пород других интрузий.

Вышеприведенное краткое изложение показывает общее поведение рассеянных элементов в изучавшихся породах, но было бы более интересно рассмотреть связь отдельных рассеянных элементов с главными элементами или элементами, имеющими близкие ионные радиусы; попутно рассеянные элементы будут рассматриваться и с этой точки зрения. В последующих рассуждениях в этой статье мы будем исходить из двух правил Гольдшмидта [24]:

а) если два иона имеют одинаковый электростатический заряд (одинакового знака) и сходные ионные радиусы и, следовательно, они

ВТОРОСТЕПЕННЫЕ И ГЛАВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОРОДАХ ИЗ КОМПЛЕКСА ГАРАБАЛ-ХИЛЛ—ГЛЕН-ФАЙН

(все значения даны в частях на миллион)

Таблица 2

Элемент	Ионный радиус, Å	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si^{4+}	0,39	185.10^3	$214,10^3$	$218,10^3$	$216,10^3$	$217,10^3$	$228,10^3$		239.10^3	$227,10^3$	$216,10^3$	222.10^3
Al^{3+}	0,57	99.10^2	$225,10^2$	$290,10^2$	$764,10^2$	$724,10^2$	751.10^2		$739,10^2$	$935,10^2$	845.10^2	$103,10^2$
Ti^{4+}	0,64	Следы	38.10^2	$49,10^2$	$29,10^2$	$82,10^2$	$43,10^2$		$46,10^2$	$80,10^2$	98.10^2	$61,10^2$
Fe^{3+}	0,67	(199.10^2)	$(106,10^2)$	$300,10^2$	$142,10^2$	$134,10^2$	$151,10^2$		$97,10^2$	$152,10^2$	202.10^2	193.10^2
Mg^{2+}	0,78	239.10^3	143.10^3	$117,10^3$	$682,10^2$	$791,10^2$	$589,10^2$		$662,10^2$	$467,10^2$	$532,10^2$	$386,10^2$
Fe^{2+}	0,83	$(117,10^3)$	$(734,10^2)$	$816,10^2$	$642,10^2$	$631,10^2$	$554,10^2$		$583,10^2$	$523,10^2$	$586,10^2$	$488,10^2$
Na^{1+}	0,98	$8,10^2$	$26,10^2$	$76,10^2$	$149,10^2$	$91,10^2$	$191,10^2$		$157,10^2$	$165,10^2$	$197,10^2$	$251,10^2$
Ca^{2+}	1,06	36.10^2	$996,10^2$	$714,10^2$	$894,10^2$	$647,10^2$	$628,10^2$		$644,10^2$	$666,10^2$	$691,10^2$	$573,10^2$
K^{1+}	1,33	—	$6,10^2$	$27,10^2$	$12,10^2$	$161,10^2$	$96,10^2$		$113,10^2$	$158,10^2$	$177,10^2$	$193,10^2$
B^{3+}	0,20	—	50	—	—	—	30	—	—	—	—	30
P^{5+}	0,34	—	—	—	—	960	917	—	1 050	567	1 610	1 880
Ga^{3+}	0,62	*	*	5	15	15	20	20	15	15	20	25
Cr^{3+}	0,64	3 000	2 000	3 000	500	400	300	300	200	150	150	200
V^{3+}	0,65	30	100	150	150	100	250	200	80	200	100	100
Mo^{4+}	0,68	10	5	5	*	*	*	*	*	*	*	*
Li^{1+}	0,78	*	10	20	25	30	60	30	25	40	40	40
Ni^{2+}	0,78	1 000	500	500	300	300	200	200	150	150	100	100
Co^{2+}	0,82	300	200	100	100	70	80	60	50	50	30	35
Cu^{2+}	0,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sc^{3+}	0,83	*	20	40	40	10	20	30	*	30	10	10
Zr^{4+}	0,89	*	*	*	*	50	100	70	70	100	50	200
Mn^{2+}	0,91	390	540	300	1 080	1 240	1 240	—	1 080	230	1 320	700
Yt^{3+}	1,06	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
La^{3+}	1,22	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Sr^{2+}	1,27	*	*	50	800	600	1 200	1 000	1 200	1 500	2 000	1 500
Pb^{2+}	1,32	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Ba^{2+}	1,43	*	*	100	30	150	200	300	150	300	300	500
Rb^{1+}	1,49	*	*	*	*	500	50	150	100	150	500	300
Ca · 1 000/Al		*	*	0,2	0,2	0,2	0,3		0,2	0,2	0,2	0,2
Ni · 1 000/Mg		4,2	3,5	4,3	4,4	3,8	3,4		2,3	3,2	1,9	2,6
Co · 1 000/Mg		1,3	1,4	0,9	1,5	0,9	1,4		0,8	1,1	0,6	0,9
Li · 1 000/Mg		*	0,1	0,2	0,4	0,4	1,0		0,4	0,9	0,8	1,0
Fe^{2+}/Mg		0,5	0,5	0,7	0,9	0,8	0,9		0,9	1,1	1,1	1,3
Co · 1 000/Fe^{2+}		2,6	2,7	1,2	1,6	1,1	1,4		0,9	1,0	0,5	0,7
Mn · 1 000/Fe^{2+}		3	7	4	17	20	22		19	4	22	16
Sc · 1 000/Fe^{2+}		*	0,3	0,5	0,6	0,2	0,4		*	0,6	0,2	0,2
Fe^{3+}/Fe^{2+}		—	—	0,4	0,2	0,2	0,3		0,2	0,3	0,3	0,4
Cr · 1 000/Fe^{3+}		(150)	(189)	100	35	30	20		21	10	7	10
V · 1 000/Fe^{3+}		(1,5)	(9)	5	11	7	17		8	13	5	5
Sr · 1 000/Ca		*	*	0,7	9	9	19		19	22	30	26
Sr · 1 000/Ca + K		*	*	0,7	9	7	17		16	18	23	20
Ba · 1 000/K		*	*	36	26	9	21		13	19	17	26
Ba · 1 000/K + Ca		*	*	1,3	0,3	1,9	2,8		2,0	3,6	3,4	6,5
Rb · 1 000/K		*	*	*	*	31	5		9	9	28	16

Ионный радиус Cu^{2+} взят из Трёгера [„Chemie der Erde", 9, 298 (1935)]. Рассеянные элементы определены спектрографически, исключая P и большинство определений Mn. Марганец, определенный спектрографически, заключен в скобки.

В этой и последующих таблицах звездочками обозначены элементы, присутствующие в количестве ниже предела чувствительности. Тире указывает на отсутствие данных. Содержания Ag, Be, Sn, Tl и Ge во всех случаях оказались ниже предела чувствительности и в таблице не показаны. Пределы чувствительности составляют (в частях на миллион): Ag—1, Be—10, Sn—5, Tl—5, Ge—10.

1—дунит (серпентизированный), обособление в перидотите (Нокколдс [47, стр. 454, анализ 3, табл. VII]).

2—*авгитовый перидотит (оливин серпентизированный)* (Нокколдс [47, стр. 452, анализ 1, табл. VII]).

3—пироксенит (Нокколдс [47, стр. 454, анализ 5, табл. VII]).

4—гиперстеновое габбро (Нокколдс [47, стр. 459, анализ 10, табл. VII]).

5—мелкозернистое габбро (Нокколдс [47, стр. 461, анализ 11, табл. VII]).

6—крупнозернистое габбро; Кнок (Нокколдс, [47, стр. 457, анализ 9, табл. VII]).

7—крупнозернистое габбро; другой образец западнее Бейн Дамайна (Нокколдс [47, стр. 459]).

8—пироксеново-слюдяной диорит, обогащенный темными минералами (Нокколдс [47, стр. 462, анализ 14, табл. VII]).

9—*крупнозернистый аппинитовый диорит* (Нокколдс [47, стр. 465, анализ 19, табл. VII]).

10—среднезернистый аппинитовый диорит (Нокколдс [47, стр. 467, анализ 20, табл. VII]).

11—среднезернистый аппинитовый диорит (Нокколдс [47, стр. 467, анализ 19, табл. VII]).

Продолжение табл. 2

Элемент	Ионный радиус, Å	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	Чувствительность
Si^{4+}	0,39	$252,10^3$	$261,10^3$	$272,10^3$	$282,10^3$	$299,10^3$	$311,10^3$	$315,10^3$		$354,10^3$	$361,10^3$	$292,10^3$	
Al^{3+}	0,57	$813,10^2$	$952,10^2$	$957,10^2$	$917,10^2$	$860,10^2$	$816,10^2$	$875,10^2$		$667,10^2$	$656,10^2$	$977,10^2$	
Ti^{4+}	0,64	$78,10^2$	$49,10^2$	$49,10^2$	$37,10^2$	$25,10^2$	$25,10^2$	$26,10^2$			Следы	$31,10^2$	
Fe^{3+}	0,67	$69,10^2$	$93,10^2$	$129,10^2$	$91,10^2$	$71,10^2$	$134,10^2$	$61,10^2$			$13,10^2$	$68,10^2$	
Mg^{2+}	0,78	$386,10^2$	$276,10^2$	$214,10^2$	$211,10^2$	$163,10^2$	$128,10^2$	$80,10^2$			$11,10^2$	$151,10^2$	
Fe^{2+}	0,83	$526,10^2$	$394,10^2$	$316,10^2$	$278,10^2$	$384,10^2$	$163,10^2$	$149,10^2$			$40,10^2$	$282,10^2$	
Na^{1+}	0,98	$263,10^2$	$295,10^2$	$298,10^2$	$255,10^2$	$301,10^2$	$260,10^2$	$315,10^2$		$211,10$	$269,10^2$	$275,10^2$	
Ca^{2+}	1,06	$578,10^2$	$431,10^2$	$367,10^2$	$386,10^2$	$309,10^2$	$222,10^2$	$217,10^2$		$64,10^2$	$43,10^2$	$276,10^2$*	
K^{1+}	1,33	$163,10^2$	$188,10^2$	$241,10^2$	$216,10^2$	$213,10^2$	$281,10^2$	$262,10^2$		$485,10^2$	$374,10^2$	$190,10^2$	
B^{3+}	0,20	60	8	—	—	8	—	5	—	—	1	—	1
P^{5+}	0,34	1 050	1 480	1 615	700	830	700	700	—	—	—	650	—
Ga^{3+}	0,62	15	20	20	15	15	15	15	20	15	15	15	1
Cr^{3+}	0,64	150	100	60	100	100	40	30	25	1	*	30	2
V^{3+}	0,65	100	80	100	120	80	80	60	50	10	*	30	5
Mo^{4+}	0,68	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1
Li^{1+}	0,78	25	30	40	30	30	25	20	30	2	*	60	1
Ni^{2+}	0,78	80	50	20	30	30	15	15	15	3	*	20	2
Co^{2+}	0,82	40	25	25	20	15	15	10	5	*	*	15	2
Cu^{2+}	0,83	100	10	50	—	—	—	—	*	—	—	—	10
Sc^{3+}	0,83	10	10	10	*	*	*	*	*	*	*	*	10
Zr^{4+}	0,89	100	300	150	150	200	300	100	300	150	250	100	10
Mn^{2+}	0,91	1 080	700	(660)	460	—	460	—	(300)	(150)		390	10
Yt^{3+}	1,06	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	30
La^{3+}	1,22	*	*	*	*	*	*	*	*	30?	*	*	30
Sr^{2+}	1,27	1 200	1 000	1 000	2 000	1 500	800	3 000	2 000	400	10	3 000	10
Pb^{2+}	1,32	*	*	*	*	*	*	*	*	20	100	*	10
Ba^{2+}	1,43	500	800	1 000	1 000	1 500	1 500	2 500	2 500	400	100	1 500	5
Rb^{1+}	1,49	150	150	400	300	300	800	400	200	300	1 000	600	20
$Ga \cdot 1\,000/Al$		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2		0,2	0,2	0,15	
$Ni \cdot 1\,000/Mg$		2,3	1,8	0,9	1,4	1,8	1,2	1,8			*	1,3	
$Co \cdot 1\,000/Mg$		1,0	0,9	1,2	0,9	0,9	1,2	1,2			*	1,0	
$Li \cdot 1\,000/Mg$		0,6	1,1	1,9	1,4	1,8	1,9	2,5			*	4,0	
Fe^{2+}/Mg		1,4	1,4	1,5	1,3	1,7	1,3	1,9			3,7	1,9	
$Co \cdot 1\,000/Fe^{2+}$		0,8	0,6	0,8	0,7	0,5	0,9	0,7			*	0,5	
$Mn \cdot 1\,000/Fe^{2+}$		20	18	19	17	—	28	—			—	14	
$Sc \cdot 1\,000/Fe^{2+}$		0,2	0,3	0,3	*	*	*	*			*	*	
Fe^{3+}/Fe^{2+}		0,1	0,2	0,4	0,3	0,3	0,8	0,4			0,3	0,2	
$Cr \cdot 1\,000/Fe^{3+}$		22	11	5	11	14	3	5			*	4	
$V \cdot 1\,000/Fe^{3+}$		14	9	8	13	11	6	10			*	4	
$Sr \cdot 1\,000/Ca$		17	23	27	52	49	36	138		62	2	109	
$Sr \cdot 1\,000/Ca + K$		16	16	16	33	29	16	63		7	0,2	64	
$Ba \cdot 1\,000/K$		31	43	41	46	70	53	95		8	3	79	
$Ba \cdot 1\,000/K + Ca$		7	13	16	17	29	30	52		7	2	32	
$Rb \cdot 1\,000/K$		9	8	17	14	14	28	15		6	27	32	

12 — пироксеново-слюдяной диорит (Нокколдс [47, стр. 462, анализ 13, табл. VII]).
13 — ксенолитовый диорит (Нокколдс [47, стр. 468, анализ 22, табл. VII]).
14 — мелкозернистый кварцевый диорит (Нокколдс [47, стр. 470, анализ 24, табл. VII]).
15 — среднезернистый гранодиорит (Нокколдс [47, стр. 472, анализ 27, табл. VII]).
16 — среднезернистый гранодиорит (Нокколдс [47, стр. 472, анализ 26, табл. VII]).
17 — среднезернистый гранодиорит (Нокколдс [47, стр. 472, анализ 25, табл. VII]).
18 — порфировый гранодиорит (Нокколдс [47, стр. 477, анализ 29, табл. VII]).
19 — порфировый гранодиорит, другой образец.
20 — аплит, секущий среднезернистый гранодиорит (Нокколдс [47]).
21 — аплит, секущий порфировый гранодиорит (Нокколдс [47], стр. 480, анализ 32, табл. VII]).
22 — порфировый гранодиорит, загрязненный осадочным материалом; жила, пересекающая сланцы (Нокколдс [47, стр. 487, анализ 33, табл. VII]).

могут занимать одинаковое положение в данной кристаллической решетке, то ион с меньшим радиусом будет легче входить в решетку, чем ион с бо́льшим радиусом;

б) если два иона близки по размерам, но различны по электростатическому заряду того же знака, ион с высшим электростатическим зарядом будет входить в решетку легче, чем ион с меньшим электростатическим зарядом.

Когда редкий элемент имеет близкий с главным элементом электростатический заряд и ионный радиус, мы говорим, что редкий элемент *маскируется* в кристаллической решетке, содержащей этот главный элемент. Так мы можем говорить о ионе Ni^{2+} (ионный радиус 0,78 Å), маскирующемся в магниевых минералах (Mg^{2+} — 0,78 Å), или Ga^{3+} (0,62 Å), маскирующемся в алюминиевых минералах (Al^{3+} — 0,57 Å).

Когда редкий элемент имеет сходный ионный радиус с данным главным элементом, но более высокий электростатический заряд, говорится, что редкий элемент *захватывается* кристаллической решеткой, содержащей этот главный элемент. Так, Ba^{2+} (1,43 Å) захватывается калиевыми минералами (K^{1+} — 1,33 Å).

Наконец, когда редкий элемент имеет сходный ионный радиус с главным элементом, но более низкий электростатический заряд, говорится, что он *допускается* в кристаллическую решетку, содержащую главный элемент (Гольдшмидт [25]). Так, ион Li^{1+} (0,78 Å) допускается в магниевые минералы.

Работа Гольдшмидта и Петерса [27] показывает, что Ga^{3+} маскируется в Al^{3+}-содержащих минералах; Гольдшмидт предполагает, что галлий сопутствует алюминию в этих породах, хотя его ионный радиус немного больше, чем у Al^{3+}; концентрация галлия по отношению к алюминию отмечается в поздних породах. Действительно, отношение Ga^{3+}/Al^{3+} остается практически постоянным и отклонение остается ниже пределов точности нашего метода исследования.

Ni^{2+} и Li^{1+} имеют сходные ионные радиусы с Mg^{2+}. В данную кристаллическую решетку Ni^{2+} может входить так же легко, как и Mg^{2+}, имея одинаковую валентность и сходные ионные радиусы; другими словами, отношение Ni^{2+}/Mg^{2+} будет почти постоянным. Но, как видно из табл. 2, это отношение является почти постоянным только для пород, лежащих на линии ликвидуса развивающейся материнской магмы. Отмечается концентрация Ni^{2+} по отношению к Mg^{2+} в более ранних аккумулятивных породах. Эта же особенность отмечается в основных породах, исследованных Санделлом и Голдичем [56] [1].

Это частично можно объяснить возможностью Ni^{2+}, замещать Fe^{2+} в рудном минерале. Но, вероятнее всего, это зависит от большей поляризации (Эванс [19]) иона Ni^{2+}, почему он и ведет себя, как ион, имеющий меньший радиус. Ион лития, имеющий более низкий электростатический заряд, входит в кристаллическую решетку труднее, чем ион магния, и отношение Li^{1+}/Mg^{2+} возрастает в более поздних породах. Действительно, Штрок [59] показал, что это отношение может быть использовано как критерий стадии дифференциации, достигнутой данной породой. Это в основном подтверждается и данными настоящей работы. Отношение Li^{1+}/Mg^{2+} низко для всех ранних аккумулятивных пород и является меньшим, чем для пироксеново-слюдяного диорита, в то время как поздние аккумулятивные роговообманковые разновидности имеют

[1] См. эту работу в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

отношение большее, чем у пироксеново-слюдяного диорита, но меньшее, чем у ксенолитового диорита. Отношение Li^{1+}/Mg^{2+} показывает определенное возрастание по мере движения точки состава породы по линии ликвидуса развивающейся материнской магмы, хотя в аплитовую стадию значительное увеличение не отмечалось. Фактически это отношение в аплитах остается низким.

Co^{2+} имеет ионный радиус, настолько близкий к радиусу Fe^{2+}, что мы можем допустить их вхождение в кристаллическую решетку с одинаковой легкостью. Известен случай, когда, аналогично никелю и магнию, отношение Co^{2+}/Fe^{2+} постоянно в породах, лежащих на линии ликвидуса развивающейся материнской магмы, за исключением аплитов, где оно может быть ниже, но повышается в ранних аккумулятивных породах. Санделл и Голдич [56] отмечали постоянство отношения Co^{2+}/Mg^{2+} в сериях пород, изученных ими, и это вполне соответствует породам комплекса Гарабал-Хилл—Глен-Файн.

Sc^{3+}, с совершенно таким же ионным радиусом, как и у Fe^{2+}, должен встречаться в ферромагнезиальных минералах (Гольдшмидт и Петерс [27]), и показывать относительную концентрацию по отношению к Fe^{2+} в ранних породах. Это еще не совсем доказано, но, повидимому, отношение Sc^{3+}/Fe^{2+} незначительно повышается в некоторых ранних аккумулятивных породах. Скандий практически отсутствует в дунитах, несмотря на значительное содержание ионов Fe^{2+}. Это связано с явлением захвата; Sc^{3+} может замещать Fe^{2+} только при условии, если избыток положительных зарядов будет уравновешиваться другими соответствующими замещениями. Этого не наблюдается в оливине, и поэтому Sc^{3+} не может входить в его решетку.

Mn^{2+} имеет несколько больший ионный радиус, чем Fe^{2+}, и относительная концентрация Mn^{2+} по сравнению с Fe^{2+} наблюдается в поздних породах. Из табл. 2 видно, что отношение Mn^{2+}/Fe^{2+} очень низко в наиболее ранних аккумулятивных породах, затем повышается и показывает дальнейшее возрастание в более кислых, поздних породах.

Ионный радиус Cr^{3+} имеет размер, позволяющий хрому маскироваться в минералах, содержащих Fe^{3+}, или замещать трехвалентное железо в железомагнезиальных минералах. Хром встречается также в соответствующих титансодержащих минералах, где недостаток положительного заряда уравновешивается другими замещениями. Ниже будет показано, что хром встречается во всех этих случаях, но особенно часто как заместитель Fe^{3+}. Во многих случаях появляется V^{3+}, и поэтому мы сравниваем оба эти элемента с Fe^{3+}. Ионный радиус обоих элементов меньше, чем у Fe^{3+}, поэтому должна была бы наблюдаться относительная их концентрация по сравнению с железом в ранних породах, что и отмечается для Cr^{3+}, но не для V^{3+}.

Sr^{2+} в основном маскируется в кальцийсодержащих минералах или захватывается калийсодержащими минералами (Нолль [50]). Исходя из размеров ионных радиусов, Sr^{2+} должен показывать относительную концентрацию по сравнению с Ca^{2+} в поздних породах, и отношение Sr^{2+}/Ca^{2+} (исключая образец № 17 в табл. 2 с отчетливыми признаками гидротермального изменения) повышается вплоть до порфирового гранодиорита; для аплитов поздней стадии, наоборот, характерно низкое отношение Sr^{2+}/Ca^{2+}. Очень низкое отношение Sr^{2+}/Ca^{2+} в ранних бесполевошпатовых разновидностях, содержащих авгит, показывает, что в кристаллическую решетку авгита входит мало стронция. Ион стронция имеет меньший ионный радиус, но более высокий электростатический заряд, чем ион калия. Следовательно, Sr^{2+} должен иметь тенденцию относительно концентрироваться в рано образовавшихся кристаллах калий-

содержащих минералов, которые могут удерживать Sr^{2+}. Ниже будет доказано, что такие случаи имеют место. В этом проявляется противоположное поведение стронция по сравнению с Ca^{2+}. Но изменение отношения $Sr^{2+}/(Ca^{2+} + K^{1+})$ показывает, что более поздний эффект преобладает, поскольку это отношение повышается в более кислых породах, опять-таки исключая конечную стадию, представленную аплитами.

Ba^{2+} с ионным радиусом 1,43 Å легко захватывается калийсодержащими минералами (Энгельгардт [18]), можно ожидать некоторую концентрацию бария по отношению к калию в более ранних минералах, а также в ранних породах. В ранних аккумулятивных породах содержания Ba^{2+} и K^{1+} являются низкими, но, кроме того, и отношение Ba^{2+}/K^{1+} относительно низко. Вместе с тем в породах, составы которых лежат на линии ликвидуса развивающейся материнской магмы, отношение Ba^{2+}/K^{1+} в породах повышается до порфирового гранодиорита. Однако оно очень низко в конечной стадии, то есть в аплитах. Причина такого очевидного аномального поведения станет ясной при рассмотрении отдельных минералов этих пород.

Rb^{1+} маскируется в калиевых минералах и благодаря его бо́льшему ионному радиусу входит в соответствующие кристаллические решетки менее охотно, чем K^{1+}. Поэтому отношение Rb^{1+}/K^{1+} должно быть выше в более поздних породах, чем в более ранних.

Если исключить образцы № 5, 10, 11 и 17 в табл. 2, в которых наблюдаются признаки позднейшей гидротермальной деятельности, то видно неуклонное увеличение отношения Rb/K в породах, лежащих на линии ликвидуса развивающейся материнской магмы, в то время как для пород аккумулятивного типа характерны низкие или очень низкие отношения.

До сих пор ничего не было сказано о меди, цирконии, фосфоре и боре. Загрязнение электрода мешает определить содержание меди в породах. Цирконий не входит в основные породообразующие минералы, но содержится в акцессорном минерале цирконе. Фосфор почти целиком входит в апатит. Анализы на бор проводились во многих образцах комплекса Гарабал-Хилл—Глен-Файн с применением медных электродов и получились самые неожиданные результаты. Пироксеново-слюдяной диорит содержит бор в наибольшем количестве; содержание его резко понижается в ксенолитовом диорите и продолжает понижаться до гранодиорита, а в аплите поздней стадии практически исчезает. С другой стороны, бор присутствует в значительном количестве в крупнозернистом габбро и авгитовом перидотите.

Обычно считают, что бор скопляется в кислых породах, хотя известны случаи, когда эманации бора отдавались основной магмой (см., например, Фемистер и Мак-Грегор [54]). Более того, количество B_2O_3 в средней пробе из 11 образцов габбро Германии соответствует количеству его в средней пробе из 14 гранитов (Гольдшмидт [29])[1]. К сожалению, мы не могли провести определение содержания бора в минералах и поэтому не можем сказать, где он концентрируется. Мы надеемся сделать это в дальнейшем. Представляется вероятным, что понижение содержания бора в более кислых породах по сравнению с материнским пироксеново-слюдяным диоритом объясняется извлечением бора летучими элементами из того, что может быть названо силикатной частью магмы.

Табл. 3 дает содержание главных и рассеянных элементов в других изучавшихся изверженных породах. В основном показанные элементы

[1] В статье Сахама (см. настоящий сборник. — *Ред.*) также отмечено присутствие бора в основных и ультраосновных изверженных породах.

ведут себя аналогично элементам в породах комплекса Гарабал-Хилл—Глен-Файн, имеющих сходные содержания кремния, в связи с чем нет необходимости детально рассматривать их поведение. Однако следует указать на ряд характерных особенностей. Две породы аккумулятивного типа из Карн-Чоисской интрузии (образцы № 23 и 24 в табл. 3) показывают обычное обогащение хромом, никелем и кобальтом. Обогащение первыми двумя элементами особенно отмечено в оливиновом габбро. Другие три породы (образцы № 25—27 в табл. 3) обладают весьма сходным составом и образованы, видимо, несколько иным путем, чем ксенолитовые диориты комплекса Гарабал-Хилл—Глен-Файн, имея более кислый характер, чем материнский пироксеново-слюдяной диорит. По содержанию рассеянных элементов выявилось их большое сходство с ксенолитовым диоритом, исключая более высокое содержание хрома, стронция, бария и рубидия. Содержание циркония неожиданно возрастает в образце № 26 в табл. 3, хотя порода не богаче цирконом, чем обычно. По низкому содержанию циркония и высокому — рубидия образец № 28 в табл. 3 напоминает образец № 17 в табл. 2, причина чего, вероятно, та же, что была предположена для образца № 17 в табл. 2.

Интересны тоналит и гранодиорит из комплекса Морвен-Строншен, так как последний имеет более низкое содержание кремнезема, хотя интрудировал позже тоналита. Это единственный известный случай существования таких соотношений среди каледонских интрузий. Обе интрузии (Морвен и Строншен) содержат многочисленные ксенолиты раннего аппинитового материала (Кеннеди и Мак-Грегор [43]), и имеются признаки, что темноцветные минералы были изменены до некоторой степени в результате контаминации, причем гранодиорит изменен больше, чем тоналит. Контаминация, однако, была не достаточна для того, чтобы сместить точки породы с линии ликвидуса развивающейся материнской магмы, как это иногда наблюдается (Нокколдс [47]), но вместе с тем контаминация привела к смещению, хотя и слабому, гранодиорита и, вероятно, тоналита назад по линии ликвидуса. Некоторым подтверждением этого взгляда является поведение рассеянных элементов. В частности, отношение Ni^{2+}/Mg^{2+} выше, чем обычно, что могло бы получиться при ассимиляции раннего аппинитового материала.

Три породы (образцы № 31, 33 и 35 в табл. 3), представляющие главные интрузии, являются более кислыми, чем какие-либо породы комплекса Гарабал-Хилл—Глен-Файн. При сравнении их (с образцами № 31, 33 и 35 в табл. 3) с порфировым гранодиоритом комплекса Гарабал-Хилл—Глен-Файн выявляется дальнейшее понижение содержания хрома, ванадия, никеля, кобальта и марганца, в то время как содержание рубидия продолжает возрастать, а содержание свинца оказывается ниже пределов чувствительности. Свинец появляется в значительном количестве в более кислых главных интрузиях и в аплитах, что согласуется с данными Хевеши [34]. Средняя проба 58 гранитов дает 30 частей свинца на миллион, в то время как более основные породы содержат меньше свинца и количество его оказывается столь незначительным, что не улавливается при анализе (оказывается ниже пределов чувствительности применявшегося нами метода). Интересно поведение стронция и бария. Стронций менее обилен в этих кислых породах, а содержание бария остается более или менее постоянным. Пироксеново-слюдяной диорит из Аррочара очень похож на аналогичную породу комплекса Гарабал-Хилл—Глен-Файн и на некоторые образцы аплитов из Лох-Оу.

Вышеупомянутые факты наводят на мысль, что, хотя в породах различных комплексов и наблюдаются незначительные отклонения в содержании рассеянных элементов, все же проявляется основная тенденция,

Таблица 3

ГЛАВНЫЕ И РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В РАЗЛИЧ
(все значения даны

ных каледонских изверженных породах
в частях на миллион)

Элемент	Ионный радиус, Å	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	Чувствительность
Si^{4+}	0,39	$215,10^3$	$219,10^3$	$262,10^3$	$263,10^3$	$264,10^3$	$301,10^3$	$311,10^3$	$297,10^3$	$333,10^3$	$310,10^3$	$328,10^3$	$248,10^3$	$334,10^3$	$360,10^3$	
Al^{3+}	0,57	$858,10^2$	$883,10^2$	$957,10^2$	$930,10^2$	$930,10^2$	$855,10^2$	$786,10^2$	$851,10^2$	$757,10^2$	$802,10^2$	$822,10^2$		$758,10^2$	$662,10^2$	
Ti^{4+}	0,64	$11,10^2$	$80,10^2$	$58,10^2$	$70,10^2$	$42,10^2$	$41,10^2$	$62,10^2$	$68,10^2$	$23,10^2$	$33,10^2$	$19,10^2$		$25,10^2$		
Fe^{3+}	0,67	$81,10^2$	$139,10^2$	$8,10^2$	$92,10^2$	$43,10^2$	$60,10^2$	$11,10^2$	$97,10^2$	$13,10^2$	$94,10^2$	$63,10^2$		$24,10^2$		
Mg^{2+}	0,78	$954,10^2$	$532,10^2$	$305,10^2$	$259,10^2$	$271,10^2$	$122,10^2$	$133,10^2$	$155,10^2$	$71,10^2$	$113,10^2$	$40,10^2$		$50,10^2$		
Fe^{2+}	0,83	$535,10^2$	$730,10^2$	$449,10^2$	$408,10^2$	$469,10^2$	$285,10^2$	$229,10^2$	$198,10^2$	$113,10^2$	$186,10^3$	$73,10^2$		$160,10^2$		
Na^{1+}	0,98	$84,10^2$	$148,10^2$	$263,10^2$	$306,10^2$	$266,10^2$	$337,10^2$	$332,10^2$	$344,10^2$	$291,10^2$	$289,10^2$	$330,10^2$	$206,10^2$	$235,10^2$	$270,10^2$	
Ca^{2+}	1,06	$854,10^2$	$706,10^2$	$483,10^2$	$434,10^2$	$537,10^2$	$227,10^2$	$256,10^2$	$291,10^2$	$151,10^2$	$225,10^2$	$114,10^2$	$617,10^2$	$135,10^2$	$52,10^2$	
K^{1+}	1,33	$23,10^2$	$38,10^2$	$212,10^2$	$254,10^2$	$183,10^2$	$281,10^2$	$238,10^2$	$285,10^2$	$340,10^2$	$305,10^2$	$345,10^2$	$95,10^2$	$346,10^2$	$397,10^2$	
P^{5+}	0,34	—	3 140	1 050	1 350	1 140	1 000	2 140	1 800	2 500	786	740	—	700	—	—
Ga^{3+}	0,62	10	20	15	20	15	15	20	15	15	15	15	15	15	25	1
Cr^{3+}	0,64	2 500	400	300	150	200	50	80	100	10	100	*	150	20	*	2
V^{3+}	0,65	50	100	80	70	100	60	150	70	70	100	10	150	20	10	5
Mo^{4+}	0,68	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1
Li^{1+}	0,78	25	8	25	20	25	30	40	30	40	30	30	15	25	2	1
Ni^{2+}	0,78	200	60	50	40	50	15	50	50	8	25	*	20	10	3	2
Co^{2+}	0,82	50	30	20	12	15	5	15	20	*	15	5	15	10	*	2
Cu^{2+}	0,83	—	—	25	25	20	30	—	—	—	—	—	10	—	—	10
Sc^{3+}	0,83	10	20	25	10	10	*	*	*	*	*	*	10	*	*	10
Zr^{4+}	0,89	30	80	400	800	300	500	300	200	100	300	300	100	300	150	10
Mn^{2+}	0,91	1 160	1 470	230	540	1 100	310	390	465	230	770	310	(1 500)	230	(500)	10
Y^{3+}	1,06	*	*	*	30	*	*	*	*	*	*	*	*	*	100	30
La^{3+}	1,22	*	30?	*	30?	*	40	*	*	*	50	50	*	*	100	30
Sr^{2+}	1,27	600	1 500	2 000	2 000	1 500	1 000	2 000	3 000	1 500	2 000	1 500	1 000	1 200	70	10
Pb^{2+}	1,32	*	*	*	*	*	*	*	*	30	*	30	*	30	20	10
Ba^{2+}	1,43	60	300	1 500	1 500	1 500	2 000	1 500	3 000	1 500	2 000	3 000	500	3 000	200	10
Rb^{1+}	1,49	*	*	300	400	300	800	150	250	400	500	400	70	500	1 500	20
Ga · 1 000/Al		0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2		0,2	0,4	
Ni · 1 000/Mg		2,1	1,1	1,6	1,5	1,8	1,2	3,8	3,2	1,1	2,2	*		2,0		
Co · 1 000/Mg		0,5	0,6	0,7	0,5	0,6	0,4	1,1	1,3	*	1,3	1,2		2,0		
Li · 1 000/Mg		0,3	0,2	0,8	0,8	0,9	2,5	3,0	2,0	5,6	2,7	7,5		5,0		
Fe^{2+}/Mg		0,6	1,4	1,5	1,6	1,7	2,3	(1,7)	1,3	1,6	1,6	1,8		3,2		
Co · 1 000/Fe^{2+}		0,9	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2	0,6	1,0	*	0,8	0,7		0,6		
Mn · 1 000/Fe^{2+}		22	20	5	13	23	11	17	23	20	41	42		14		
Sc · 1 000/Fe^{2+}		0,2	0,3	0,6	0,2	0,2	*	*	*	*	*	*		*		
Fe^{3+}/Fe^{2+}		0,1	0,2	—	0,2	0,1	0,2	—	0,5	0,1	0,5	0,9		0,2		
Cr · 1 000/Fe^{3+}		309	29	—	16	47	8	—	10	8	11	*		8		
V · 1 000/Fe^{3+}		6	7	—	8	23	10	—	7	54	11	2		8		
Sr · 1 000/Ca		7	21	41	46	28	44	78	103	99	89	131	16	89	13	
Sr · 1 000/Ca + K		7	20	29	29	21	20	40	52	30	38	33	14	25	2	
Ba · 1 000/K		26	79	71	59	82	71	63	105	44	66	87	53	87	5	
Ba · 1 000/K + Ca		0,7	4	22	22	21	39	30	52	30	38	65	7	62	4	
Rb · 1 000/K		*	*	14	16	16	28	6	9	15	16	12	7	15	38	

Редкие элементы, за исключением P и Mn, в большинстве анализов исследовались спектрографически. Mn, исследованный спектрографически, заключен в скобки.

Звездочки указывают, что содержание элемента ниже предела чувствительности. Тире указывает на отсутствие данных. Содержания Ag, Be, Sn, Tl, Ge во всех случаях оказались ниже пределов чувствительности и в таблице не показаны. Пределы чувствительности составляют (в частях на миллион): Ag—1, Be—10, Sn—5, Tl—50, Ge—10.

23—оливиновое габбро с незначительным содержанием биотита; оливин частично серпентинизирован; интрузия Карн-Чоис.

24—норит с авгитом и незначительным содержанием биотита; интрузия Карн-Чоис.

25—переохлажденный пироксеново-слюдяной диорит, вероятно, дайковая порода; интрузия Карн-Чоис.

26—крупнозернистый пироксеново-слюдяной диорит с междузерновым кварцем и калиевым полевым шпатом; интрузия Карн-Чоис.

27—крупнозернистый пироксеново-слюдяной диорит с междузерновым кварцем и полевым шпатом; интрузия Карн-Чоис.

28—роговообманково-биотитовый адамеллит; интрузия Карн-Чоис (цифры для главных элементов P и Mn взяты из неопубликованных анализов Иннеса).

29—тоналит; комплекс Морвен-Строншен (Мак-Грегор и Кеннеди, 1932, 110; „Summ Prog. G. S." за 1933 г., ч. I, анализ 946, 91).

30—гранодиорит; Строншен (*Мак-Грегор, 1932, 111; за 1933 г., ч. I, анализ 949, 91*).

31—биотитовый „гранит"; Строншен (Мак-Грегор и Кеннеди, 1932, 111; неопубликованные анализы Диксона).

32—порфировый внешний „гранит"; Бен-Невис (Андерсон, 1935, 235, анализ 1, 257).

33—внутренний „гранит"; Бен-Невис (Андерсон, 1935, 251; Бэйли, 1916, 166, анализ дан в приложении к настоящей статье).

34—пироксеново-слюдяной диорит, Аррочарский комплекс (Андерсон, 1935, 275; частичный анализ приведен *в приложении к настоящей статье*).

35—мусковитово-биотитовый адамеллит; Мой, Инвернесс (анализ дан в приложении к настоящей статье).

36—аплит; комплекс Глен-Этайи, старые карьеры, Лоч Ане (частичный анализ дан в приложении к настоящей статье).

Таблица 4

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СЛАНЦАХ, ВМЕЩАЮЩИХ КОМПЛЕКС ГАРАБАЛ-ХИЛЛ — ГЛЕН-ФАЙН

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Si^{4+}	212,10^3	218,10^3	236,10^3	238,10^3	253,10^3	302,10^3	323,10^3	332,10^3	341,10^3	372,10^3	387,10^3
Ga^{3+}	25	20	25	15	20	20	20	15	15	10	15
Cr^{3+}	600	250	200	200	150	300	40	150	50	30	70
V^{3+}	250	100	100	70	70	100	40	60	40	50	40
Mo^{4+}	*	*	*	*	5	*	*	*	*	*	*
Cu^{2+}	150	—	30	—	20	30	20	—	—	20	20
Li^{1+}	70	70	30	50	70	10	30	50	20	15	8
Ni^{2+}	70	25	25	30	25	50	18	25	30	15	10
Co^{2+}	30	15	12	12	10	20	12	10	10	8	3
Sc^{3+}	30	10?	20	10?	10?	30	*	10?	*	10?	10?
Zr^{4+}	300	250	500	200	150	200	400	400	800	400	250
Mn^{2+}	3 000	2 000	2 500	2 500	1 500	1 500	800	800	2 000	500	250
Y^{3+}	*	*	*	*	*	*	*	30	*	*	*
La^{3+}	30?	30?	30?	*	30?	*	30?	30	30?	30?	30
Sr^{2+}	1 500	2 000	1 500	800	500	1 000	400	800	100	500	400
Pb^{2+}	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	10?
Ba^{2+}	800	2 000	2 000	800	3 000	800	1 500	2 000	700	3 000	1 500
Rb^{1+}	150	1 200	500	600	800	30	200	200	250	250	150

Ag, Be, Sn, Tl, Ge ниже предела чувствительности во всех случаях (см. другие таблицы).

1 — гиперстеново-биотитово-плагиоклазовые роговики с кордиеритом и шпинелью, остатки сланцев от кровли; северо-восточнее Лох-Гарабала.

2 — биотитово-плагиоклазово-корундовые роговики; близ контакта Ньютон-Хилл.

3 — биотитово-плагиоклазово-корундовые роговики; близ контакта Дабюиздж.

4 — гранатовый слюдяно-альбитовый сланец; главная дорога ниже Инверарнан Хауза.

5 — биотитово-андалузитово-кордиеритово-плагиоклазовый роговик; близ контакта Мил ан Фулэйр.

6 — роговообманково-диопсидово-плагиоклазово-кварцевый роговик; контакт северо-западнее Крег Дуба.

7 — слюдяно-альбитово-кварцевый сланец; 200 *м* от железнодорожной линии, к югу от Аллт Арнана.

8 — биотитово-кордиеритово-альбитово-кварцевый сланец с полосой, содержащей андалузит и силлиманит; близ контакта Круэйч Турк.

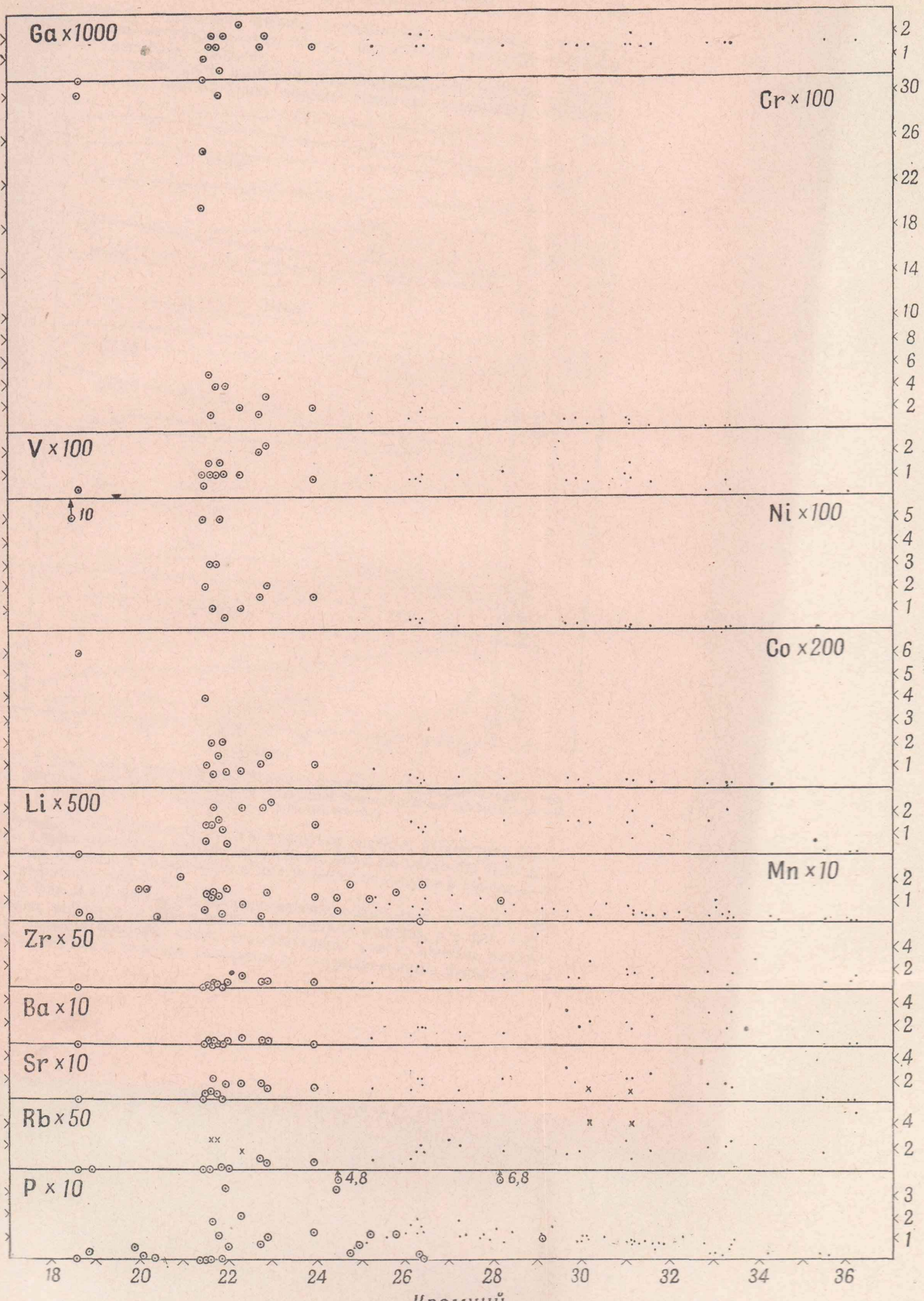
9 — гранатово-слюдяной сланец (питлочрийские сланцы); в 900 *м* к югу от Мил Римара, западный берег реки Файн.

10 — биотитово-мусковитово-альбитово-кварцевый роговик с небольшим содержанием калиевого полевого шпата; сланцевый мыс к востоку от Бейн Демхэйна.

11 — кремнистый гранатсодержащий слюдяной сланец; главная дорога ниже Инверарнан Хауза.

характерная для пород в целом, как и в случае с главными элементами. Другими словами, можно построить вариационную диаграмму рассеянных элементов с таким же успехом, как и для главных. Из фиг. 3 видно, до какой степени этот вывод оправдан. Следует отметить, что рассеянные элементы предполагаемых аккумулятивных пород показывают то же распределение и такую же тенденцию располагаться вдоль той непрерывной кривой, которую мы проводим как предполагаемую линию ликвидуса развивающейся материнской магмы. Естественно, что имеется некоторое рассеяние точек, но, принимая во внимание полуколичественный характер наших спектрографических определений, следует признать замечательной ту закономерность, с которой точки располагаются на непрерывных кривых.

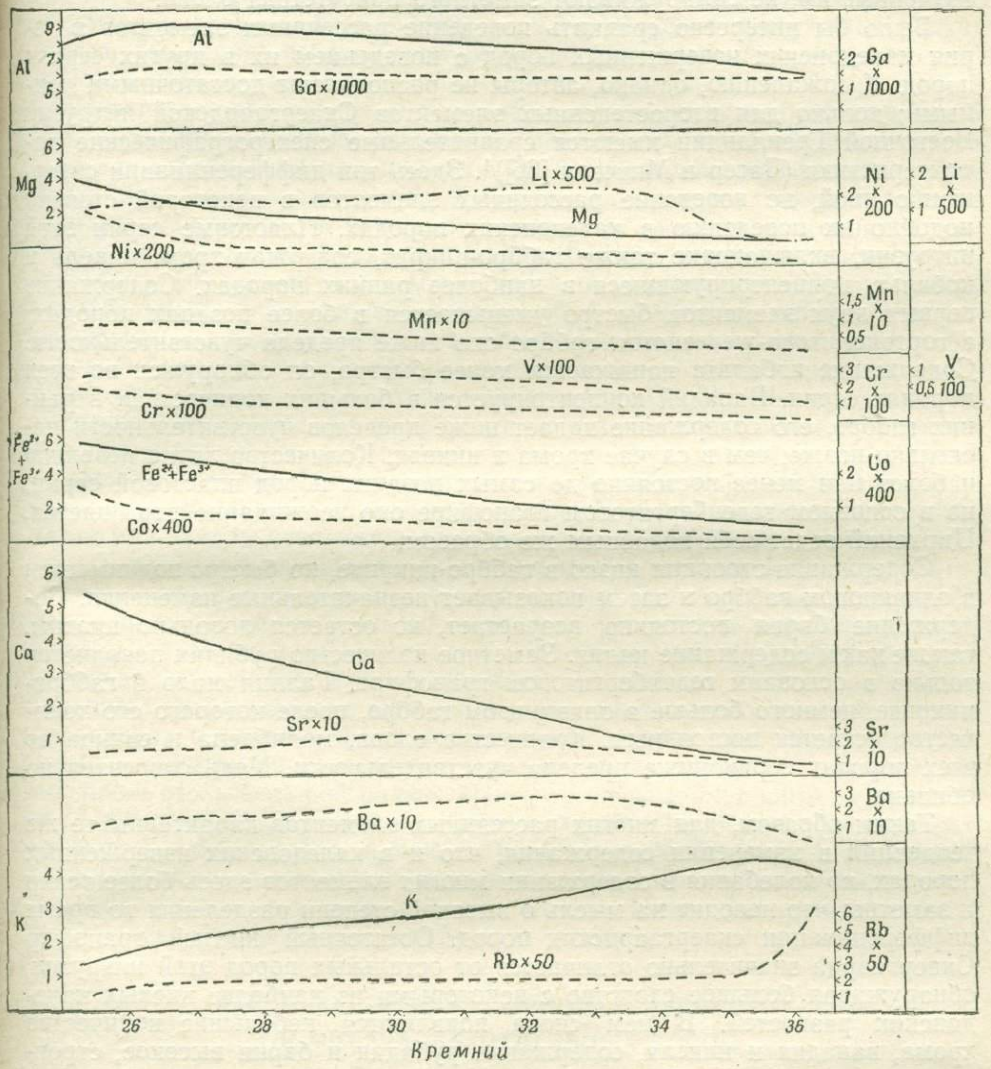
Вопрос о закономерности содержания рассеянных элементов в связи с содержанием в породе кремнезема является спорным. Поэтому мы



Фиг. 3. Вариационная диаграмма для рассеянных элементов каледонских и нижнедевонских известково-щелочных изверженных пород Западной Шотландии. Процентный состав редких элементов, зависящий от многочисленных факторов, нанесен в соответствии с процентным составом кремния. Результаты для аккумулятивных пород нанесены кружками, для пород, составы которых лежат на линии ликвидуса развивающейся материнской магмы, — точками.

исследовали содержание кремния и рассеянных элементов в значительном числе метаморфических пород, окружающих комплекс Гарабал-Хилл—Глен-Файн (табл. 4).

Такого правильного изменения, как в изверженных породах, здесь не наблюдалось; это особенно хорошо видно на содержании стронция,



Фиг. 4. Связь между рассеянными и главными элементами, имеющими сходные ионные радиусы, для пород, являющихся продуктом кристаллизации ликвидуса развивающейся материнской магмы.

бария, рубидия, лития и хрома. По характеру осадков, из которых возникают метаморфические породы ясно также, что и не могло бы быть правильных изменений содержания в них главных элементов в зависимости от содержания кремния.

Из фиг. 2 и 3 можно иметь представление о поведении главных и рассеянных элементов в каледонских изверженных породах, а в фиг. 4 сделана попытка показать связь, существующую между данным рассеянным элементом и главным элементом со сходным ионным радиусом для

пород, лежащих на линии ликвидуса развивающейся материнской магмы. Из-за большого рассеяния точек в аккумулятивных породах невозможно показать такую связь даже в ограниченных пределах.

Всюду, даже в наиболее кислых породах, отмечается отсутствие олова. Харкурт [31] установил также, что некоторые канадские граниты, изученные им, не обнаруживают заметного присутствия олова.

Было бы интересно сравнить поведение рассеянных элементов в серии каледонских изверженных пород с поведением их в других сериях пород. К сожалению, однако, авторы не располагают достаточными данными; только для второстепенных элементов Скаергаардской интрузии Восточной Гренландии имеются сравнительные спектрографические характеристики (Вагер и Митчелл [66])[1]. Здесь тип дифференциации совершенно иной, но поведение рассеянных элементов в некоторой степени подобно их поведению в каледонских породах. Пластовые серии этой интрузии, включающие также габбро-пикрит, содержат хром, никель и кобальт, концентрирующиеся в наиболее ранних породах. Содержание первых двух элементов быстро уменьшается в более поздних породах; в гортонолитово-железистом габбро оно ниже предела чувствительности. Содержание кобальта понижается менее быстро, он обнаружен во всех породах серии. Ванадий концентрируется в больших количествах в ранних габбро, его содержание падает ниже пределов чувствительности несколько позже, чем в случае хрома и никеля. Количество лития невелико и более или менее постоянно до самых поздних пород пластовой серии, но в основном геденбергитовом гранофире оно неожиданно повышается. Цирконий ведет себя подобным же образом.

Содержание стронция низко в габбро-пикрите, но быстро поднимается в оливиновом габбро и затем показывает незначительные изменения. Содержание бария постоянно возрастает, но остается довольно низким, так же как и содержание калия. Заметное количество рубидия появляется только в основном геденбергитовом гранофире. Галлия мало в габбро-пикрите, немного больше в оливиновом габбро, после которого его количество остается постоянным. Количество олова, молибдена и свинца во всех породах серии ниже предела чувствительности. Медь относительно обильна.

Таким образом, для многих рассеянных элементов характерны те же тенденции в изменении содержания, что и в каледонских изверженных породах, но колебания в содержании многих элементов здесь более резки и заметны, что наводит на мысль о высокой степени разделения во время дифференциации скаергаардских пород. Остаточный кислый гранофир Скаергаарда значительно отличается от остальных пород этой интрузии, обнаруживая большое сходство с некоторыми из наиболее кислых каледонских разностей. В нем снова появляются небольшие количества хрома, ванадия и никеля, содержание рубидия и бария высокое, стронция и лития — низкое, а молибден, иттрий и лантан присутствуют в незначительном количестве.

Данные о содержании ванадия, хрома, кобальта и никеля приведены Лундегардом [42] для нескольких образцов двух серий изверженных пород восточного нагорья Швеции. Цифры для этих пород отчасти сравнимы с данными по соответствующим каледонским сериям, исключая лишь наиболее древние породы этих серий, показывающие большее обогащение хромом и никелем и меньшее — ванадием. Более поздние аномальные продукты дифференциации не обнаруживают значительного сходства с каледонскими породами.

[1] См. эту статью в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

Породы из Катценбуккеля, Оденвальд, были исследованы спектрографически на рассеянные элементы Шрёдером [57]. Это щелочные породы — санидиновый нефелинит, натриевый шонкинит, тералит, нефелиновый порфир и тингуаит, несравнимые с каледонскими известково-щелочными породами. В данной серии пород значительно содержание бария и стронция. Содержание фосфора также значительно или даже весьма значительно. Кроме того, в них отмечается присутствие редких земель. Последние и барий в наибольшем количестве содержатся в санидиновой породе («аплит»).

Низкие и очень низкие содержания рассеянных элементов в каледонских аплитах напоминают данные для некоторых докембрийских гранитов и их породообразующих минералов из Джемстауна, указанные в работе Брея [9][1]. Брей отметил, что минералы пегматитов содержат обычно меньшее или почти то же самое количество каждого рассеянного элемента, чем те же минералы исходного гранита. «Подобное явление может быть объяснено, — указывает он, — на основе соотношений между температурой, кристаллической структурой и составом кристаллов, образующихся в магматическом расплаве. Из этого не следует делать обязательный вывод, что рассеянные элементы менее распространены в пегматитовую стадию образования пород, поскольку хорошо известно, что некоторые пегматиты концентрируют их. Однако масса элементов не может быть полностью поглощена обычными пегматитовыми минералами благодаря понижению температуры и давления в открытой, по существу, системе. Взамен этого, рассеянные элементы могут образовать в пегматитах или жилах незначительные количества минералов, в которых элементы становятся существенной составляющей, как, например, это имеет место в литиевых минералах. С другой стороны, магматическая система является существенно закрытой, и поэтому рассеянные элементы должны войти в образующиеся кристаллы». Подобные явления могут протекать в случае пегматитов, что же касается аплитов, то низкое содержание большинства рассеянных элементов в них закономерно, так как последние входят в твердые фазы более ранних стадий кристаллизации. Поэтому в аплитах концентрируются только такие элементы, как рубидий, имеющий столь большой радиус иона, что он не может войти даже в рано кристаллизующуюся слюду и с трудом входит в калиевый полевой шпат. Очевидно, такие аплиты являются остаточным расплавом, и положение отвечающих им точек содержания элементов в правой части вариационной диаграммы подтверждает эту мысль. Ниже мы приведем более веские доказательства их остаточного генезиса.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛАХ ОТДЕЛЬНЫХ ПОРОД

В предыдущем разделе описывалось распределение рассеянных элементов в породах. Не менее важным является вопрос о распределении их в минералах отдельных пород. Мы не можем рассмотреть данный вопрос для всех пород, так как не в состоянии отделить интересующие нас минералы в каждом случае, но можем иллюстрировать это для отдельных пород и минералов. Результаты сведены в табл. 5—11.

Мы старались составить таблицы так, чтобы был показан своего рода баланс содержания рассеянных элементов, входящих в состав отдельных минералов и в породу в целом, исходя из известного содержания в породе отдельных минералов. Соответствующие расчетные цифры

[1] См. статью Брея в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

ТОНАЛИТ КОМПЛЕКСА МОРВЕН-СТРОНШЕН. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДЕ И МИНЕРАЛАХ

Таблица 5

(все значения даны в частях на миллион)

Элемент	Порода (Б)	Роговая обманка	Биотит	Титанит	Апатит	Калиевый полевой шпат	Плагиоклаз	Роговая обманка 5%	Биотит 11%	Титанит 0,5 %	Апатит 0,5%	Калиевый полевой шпат 13%	Плагиоклаз 46%	Сумма минералов (А)	Избыток или недостаток (%А/Б)
Ga^{3+}	20	30	20	*	*	15	40	1	2	—	—	2	18	23	+ 15
Cr^{3+}	80	400	200	200	*	*	*	20	22	1	—	—	—	43	— 46
V^{3+}	150	300	400	300	10	*	15	15	44	2	—	—	7	68	— 55
Mo^{4+}	*	*	*	20	*	*	*	—	—	—	—	—	—	—	*
Cu^{2+}	—	—	20	—	10	*	—	—	2	—	—	—	—	—	—
Li^{1+}	40	30	800	*	*	*	3	1	88	—	—	—	1	90	+125
Ni^{2+}	50	100	150	5	*	*	*	5	16	—	—	—	—	21	— 58
Co^{2+}	15	30	30	10	*	*	*	1	3	—	—	—	—	4	— 73
Sc^{3+}	*	30	*	30	*	*	*	1	—	—	—	—	—	1	*
Zr^{4+}	300	(150)	*	(500)	Высокое	*	*	(7)	—	(3)	—	—	—	—	(—97)
Mn^{2+}	390	2 400	2 700	700	++	10	50	120	297	4	(1)	1	23	446	+ 14
Y^{3+}	*	*	*	400	500	*	*	—	—	2	2	—	—	4	*
La^{3+}	*	*	*	500	1 000	*	10	—	—	3	5	—	5	13	*
Sr^{2+}	2 000	200	80	80	+++	2 000	3 000	10	9	—	(7)	260	1 380	1 666	— 17
Pb^{2+}	*	*	*	30	—	12	10	—	—	—	—	2	5	7	*
Ba^{2+}	1 500	100	2 500	*	+	5 000	1 200	5	275	—	—	650	552	1 482	—1
Rb^{1+}	150	30	1 000	*	*	60	10	1	110	—	—	8	5	124	— 17

Ga · 1 000/Al	0,3	0,7	0,3			0,2	0,3
Ni · 1 000/Mg	3,8	1,3	1,8				
Co · 1 000/Mg	1,1	0,4	0,4				
Li · 1 000/Mg	3,0	0,4	9,4				
Fe^{2+}/Mg	(1,7)	1,1	1,3				
Co · 1 000/Fe^{2+}	0,6	0,3	0,3				
Mn · 1 000/Fe^{2+}	17	28	24				
Sc · 1 000/Fe^{2+}	*	0,3	*				
Fe^{3+}/Fe^{2+}	(—)	0,3	0,24				
Cr · 1 000/Fe^{3+}	(—)	14	7				
V · 1 000/Fe^{3+}	(—)	10	15				
Sr · 1 000/Ca	78	2,4	—	0,4	—		83
Sr · 1 000/Ca+K	40	2,2	1,1	—	—	17	
Y · 1 000/Ca	*	*	*	2,0	1,3		*
La · 1 000/Ca	*	*	*	2,5	2,5		0,3
Ba · 1 000/K	63	13	34		—	43	—
Rb · 1 000/K	6	4	14		—	0,5	(1)
Ba · 1 000/K+Ca	30	1,1	34		—		33

Минералогический состав, %

Кварц	23
Калиевый полевой шпат	13
Плагиоклаз	46
Биотит	11
Роговая обманка	5
Титанит, Апатит, Железистый рудный инерал, Циркон	2

ГРАНОДИОРИТ КОМПЛЕКСА МОРВЕН-СТРОНШЕН. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДЕ И МИНЕРАЛАХ

Таблица 6

(все значения даны в частях на миллион)

Элемент	Порода (Б)	Роговая обманка	Биотит	Титанит	Апатит	Калиевый полевой шпат	Плагиоклаз	Роговая обманка 6%	Биотит 11%	Титанит 0,5 %	Апатит 0,5%	Калиевый полевой шпат 17%	Плагиоклаз 48%	Сумма минералов (А)	Избыток или недостаток (%А/Б)
Ga^{3+}	15	15	25	*	*	20	40	1	3	—	—	3	19	26	+73
Cr^{3+}	100	300	500	250	*	*	7	18	55	1	—	—	3	77	—23
V^{3+}	70	150	300	300	*	*	10	9	33	2	—	—	5	49	—30
Mo^{4+}	*	*	*	40	*	*	*	—	—	—	—	—	—	—	—
Cu^{2+}	—	25	—	—	10	*	—	2	—	—	—	—	—	2	*
Li^{1+}	30	10	400	*	*	*	1	—	44	—	—	—	—	44	+47
Ni^{2+}	50	80	100	10	*	*	*	5	11	—	—	—	—	16	—68
Co^{2+}	20	25	35	5	*	*	*	2	4	—	—	—	—	6	—70
Sc^{3+}	*	15	*	20	*	*	*	1	—	—	—	—	—	1	*
Zr^{4+}	200	(50)	(15)	(1 500)	(1 000)	*	*	(3)	(2)	(8)	—	—	—	(13)	(—94)
Mn^{2+}	465	3 000	2 600	700	200	*	*	180	286	4	1	—	—	471	+1
Y^{3+}	*	*	*	500	500	*	*	—	—	3	2	—	—	5	*
La^{3+}	*	*	*	600	2 000	*	10	—	—	3	10	—	5	18	*
Sr^{2+}	3 000	150	100	80	1 000	2 000	3 000	9	11	—	5	340	1 440	1 805	—40
Pb^{2+}	*	*	*	20	—	10	10	—	—	—	—	2	5	7	*
Ba^{2+}	3 000	60	2 000	*	5	4 000	1 000	4	220	—	—	680	480	1 384	—54
Rb^{1+}	250	*	1 500	*	*	140	*	—	165	—	—	24	—	189	—24
Ga · 1 000/Al	0,2	0,3	1,1			0,2	0,3								
Ni · 1 000/Mg	3,2	1,0	1,1												
Co · 1 000/Mg	1,3	0,3	0,4												
Li · 1 000/Mg	2,0	0,1	4,3												
Fe^{2+}/Mg	1,3	0,9	1,2												
Co · 1 000/Fe^{2+}	1,0	0,3	0,3												
Mn · 1 000/Fe^{2+}	23	38	23												
Sc · 1 000/Fe^{2+}	*	0,2	*												
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,5	0,4	0,15												
Cr · 1 000/Fe^{3+}	10	10	30												
V · 1 000/Fe^{3+}	7	5	18												
Sr · 1 000/Ca	103	1,6	—	0,4	2,5		83								
Sr · 1 000/Ca + K	52	1,6	1,5	—	—	18									
Yt · 1 000/Ca	*	*	*	2,5	1,3	*	*								
Li · 1000/Ca	*	*	*	2,9	5,1	*	0,3								
Ba · 1 000/K	105	12	31			35									
Rb · 1 000/K	9	*	23			1									
Ba · 1 000/K + Ca	52	0,6	31	0,01	0,01		28								

Минералогический состав	%
Кварц	16
Калиевый полевой шпат	17
Плагиоклаз	48
Биотит	11
Роговая обманка	6
Титанит, Апатит, Железистый рудный минерал, Циркон	2

ГРАНИТ (АДАМЕЛЛИТ) КОМПЛЕКСА МОРВЕН-СТРОНШЕН. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДЕ И МИНЕРАЛАХ

Таблица 7

(все значения даны в частях на миллион)

Элемент	Порода (Б)	Биотит	Апатит	Калиевый полевой шпат	Плагиоклаз	Биотит 7%	Апатит 0,5%	Калиевый полевой шпат 24%	Плагиоклаз 38%	Сумма минералов (А)	Избыток или недостаток (%А/Б)
Ga^{3+}	15	45	*	15	50	3	—	3	19	25	+67
Cr^{3+}	10	150	*	*	5	10	—	—	2	12	+20
V^{3+}	70	300	*	10	10	21	—	2	4	27	—62
Cu^{2+}	—	*	*	*	—	—	—	—	—	—	—
Li^{1+}	40	800	*	8	10	56	—	2	4	62	+55
Ni^{2+}	8	30	*	5	5?	2	—	1	2	5	—37
Co^{2+}	*	15	*	*	*	1	—	—	—	1	*
Sc^{3+}	*	15	*	*	*	1	—	—	—	1	*
Zr^{4+}	100	(50)	(3 000)	*	(100)	(3)	—	—	—	(3)	(—97)
Mn^{2+}	230	2 800	500	30	40	196	2	7	15	220	— 4
Y^{3+}	*	*	5 000	*	*	—	25	—	—	25	*
La^{3+}	*	*	300	*	*	—	1	—	—	1	*
Sr^{2+}	1 500	50	500	1 000	1 500	3	2	240	570	815	—46
Pb^{2+}	30(?)	*	—	15	10	—	—	3	4	7	*
Ba^{2+}	1 500	1 500	100	3 000	400	105	—	720	152	977	—35
Rb^{1+}	400	2 500	*	600	200	175	—	144	76	395	— 1
Ga · 1 000/Al	0,2	0,5		0,2	0,4						
Ni · 1 000/Mg	1,1	0,5									
Co · 1 000/Mg	*	0,3									
Li · 1 000/Mg	5,6	14,2									
Fe^{2+}/Mg	1,6	2,5									
Co · 1 000/Fe^{2+}	*	0,1									
Mn · 1 000/Fe^{2+}	20	20									
Sc · 1 000/Fe^{2+}	*	0,1									
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,1	0,15									
Cr · 1 000/Fe^{3+}	8	7									
V · 1 000/Fe^{3+}	54	14									
Sr · 1 000/Ca	99	6	1,3		52						
Sr · 1 000/Ca + K	30	0,6		9							
Y · 1 000/Ca	*	*	12,7	*	*						
La · 1 000/Ca	*	*	0,8	*	*						
Ba · 1 000/K	44	21		26							
Rb · 1 000/K	15	34		5	(20)						
Ba · 1 000/K + Ca	30	19	0,3		14						

Минералогический состав	%
Кварц	29
Калиевый полевой шпат	24
Плагиоклаз	38
Биотит	7
Рудный минерал, Циркон, Апатит, (Титанит)	2

Таблица 8

АДАМЕЛЛИТ, МОЙ, ИНВЕРНЕСС-ШИР РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДЕ И МИНЕРАЛАХ

(все значения даны в частях на миллион)

Элемент	Порода (Б)	Биотит	Мусковит	Апатит	Калиевые полевые шпаты	Плагиоклаз	Биотит 9%	Мусковит 3%	Апатит 1%	Калиевые полевые шпаты 21%	Плагиоклаз 32%	Сумма минералов (А)	Избыток или недостаток (%A/B)
Ga^{3+}	15	45	100	*	10	25	4	3	—	2	8	17	+13
Cr^{3+}	20	200	50	*	*	5	18	2	—	—	1	21	+ 5
V^{3+}	20	200	500	*	*	10	18	15	—	—	3	36	+80
Cu^{2+}	—	*	*	*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Li^{1+}	25	250	10	*	*	10	22	—	—	—	3	25	± 0
Ni^{2+}	10	30	*	*	*	*	3	—	—	—	—	3	—70
Co^{2+}	10	15	*	*	*	*	1	—	—	—	—	1	—90
Sc^{3+}	*	20	10	*	*	*	2	—	—	—	—	2	*
Zr^{4+}	300	*	*	Высокое	*	(30)	—	—	—	—	—	—	(100)
Mn^{2+}	230	2 900	200	500	10	100	261	6	2	2	32	303	+32
Y^{3+}	*	200	*	5 000	*	*	18	—	25	—	—	43	+48
La^{3+}	*	*	*	200	*	10	—	—	1	—	3	4	*
Sr^{2+}	1 200	70	30	500	1 500	2 000	6	1	2	315	640	964	—20
Pb^{2+}	30?	*	*	*	30	10	—	—	—	6	3	9	*
Ba^{2+}	3 000	2 000	2 000	20	5 000	600	180	60	—	1 050	192	1 482	—50
Rb^{1+}	500	1 000	150	*	200	200	90	5	—	42	64	201	—60
Ga · 1 000/Al	0,2	0,4	(0,6)		0,1	0,2							
Ni · 1 000/Mg	2,0	0,6											
Co · 1 000/Mg	2,0	0,3											
Li · 1 000/Mg	5,0	5,1	(1,1)										
Fe^{2+}/Mg	3,2	3,2											
Co · 1 000/Fe^{2+}	0,6	0,1											
Mn · 1 000/Fe^{2+}	14	18											
Sc · 1 000/Fe^{2+}	*	0,1											
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,2	0,07											
Cr · 1 000/Fe^{3+}	8	17	(10)										
V · 1 000/Fe^{3+}	8	17	(100)										
Sr · 1 000/Ca	80	—	(5)	1,3		64							
Sr 1 000/Ca + K	25	1,0	(0,4)		13								
Y · 1 000/Ca	*		*	12,7		*							
La · 1 000/Ca	*		*	0,5		0,3							
Ba · 1 000/K	87	28	(26)		44								
Rb · 1 000/K	15	14	(2)		2	(20)							
Ba · 1 000/K + Ca	62	28	(24)	0,05		19							

Минералогический состав	%
Кварц	34
Калиевые полевые шпаты	21
Плагиоклаз	32
Мусковит	3
Биотит	9
Железистый рудный минерал, Апатит, Циркон	1

приводятся в правой половине каждой таблицы. В табл. 9 приведены значения, полученные для плагиоклаза, выделенного из пироксеново-слюдяного диорита Аррочара; в табл. 10 — для плагиоклаза из тоналита и в табл. 11 — для плагиоклаза из гранодиорита комплекса Морвен-Стронщен. Полученные цифры заключены в квадратные скобки.

Ввиду полуколичественного характера наших исследований нельзя ожидать большего, чем ±50% совпадения результатов, полученных суммированием содержания элементов в минералах с данными о содержании элемента в породе в целом, даже если содержание элементов сравнительно высоко, как в случае бария и стронция. В большинстве случаев наблюдается совпадение именно в этих пределах Пожалуй, следует принять во внимание только два исключения. Цирконий присутствует в исследуемых породах почти исключительно в цирконе, и, таким образом, общее количество этого элемента остается без изменения в заключительной колонке таблицы. Содержание никеля, кобальта и ванадия в минералах обычно значительно ниже их содержания в породах, что, несомненно, объясняется присутствием данных элементов в акцессорных рудных минералах.

Рассматривая сначала породы, содержащие в качестве основных темноцветных минералов роговую обманку и биотит (или один биотит), можно отметить концентрацию в этих темноцветных минералах (включая титанит) хрома, ванадия, лития, никеля, кобальта, скандия и марганца (табл. 5—7). Хром, ванадий, никель и кобальт присутствуют почти в одинаковых количествах в роговой обманке и биотите, в то время как в титаните менее распространены хром, никель и кобальт, а ванадий в нем несколько более обилен. Содержание молибдена ниже пределов чувствительности в роговой обманке и биотите, но он появляется в значительном количестве в титаните; содержание скандия обычно ниже предела чувствительности в биотите, но он появляется в роговой обманке и титаните. Марганец обычно более распространен в роговой обманке, менее— в биотите и значительно менее — в титаните, но встречается в значительном количестве в апатите и в очень малом количестве — в полевых шпатах. Литий практически заключен в роговой обманке и биотите, причем в большей степени сконцентрирован в последнем.

Галлий присутствует в роговой обманке, биотите и полевых шпатах, и обычно отсутствует в титаните и апатите, чего и следовало ожидать, так как он сопровождает алюминий. Обычно галлий концентрируется в биотите и плагиоклазе. Стронций в малом количестве встречается в роговой обманке, биотите и титаните, и концентрируется в полевых шпатах и апатите. Барий в наибольшем количестве встречен в калиевом полевом шпате, в значительном количестве — в биотите, в еще меньшем количестве — в плагиоклазе, в очень малом количестве — в роговой обманке и апатите и практически отсутствует в титаните. Рубидий концентрируется в основном в биотите, встречается также в небольшом количестве в калиевом полевом шпате, обычно он также встречается в роговой обманке, плагиоклазе, титаните и апатите. Рубидий появляется в заметном количестве в некоторых плагиоклазах (табл. 7), однако его появление объясняется серицитизацией, и он приурочен к серициту.

Свинец присутствует в небольшом количестве в полевых шпатах и титаните; иттрий и лантан практически приурочены к титаниту и апатиту, хотя следы иттрия могут быть обнаружены в роговой обманке, а следы лантана — в плагиоклазе. Цирконий, видимо, не присутствует в перечисленных минералах. Титанит и апатит показывают сравнительно высокое его содержание, что объясняется присутствием включений циркона, от которого эти минералы не были полностью отделены.

Таблица 9

ПИРОКСЕНОВО-СЛЮДЯНОЙ ДИОРИТ КОМПЛЕКСА ГАРАБАЛ-ХИЛЛ—ГЛЕН-ФАЙН
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДЕ И МИНЕРАЛАХ
(все значения даны в частях на миллион)

Элемент	Порода (Б)	Гиперстен	Авгит	Биотит	Гиперстен 9%	Авгит 20%	Биотит 15%	Плагиоклаз 47%	Сумма минералов (А)	недостаток (% А/Б)
Ga^{3+}	15	1	8	12	—	2	2	[14]	18	+ 20
Cr^{3+}	150	200	1 500	800	18	300	120	—	438	+ 192
V^{3+}	100	100	200	400	9	40	60	[9]	118	+ 18
Mo^{4+}	*	3	*	*	—	—	—	—	—	
Cu^{2+}	100	150	100	300	13	20	45	—	78	— 22
Li^{1+}	25	2	5	80	—	1	12	[1]	14	— 44
Ni^{2+}	80	300	200	150	27	40	22	—	89	+ 11
Co^{2+}	40	100	70	40	9	14	6	[7]	36	— 10
Sc^{3+}	10	*	50	*	—	10	—	—	10	± 0
Zr^{4+}	100	40	150	20	4	30	3	[7]	(44)	(— 56)
Mn^{2+}	1 080	—	—	1 000	—	—	150	[38]	—	—
Y^{3+}	*	*	100	*	—	20	—	—	20	*
La^{3+}	*	*	*	*	—	—	—	[5]	5	*
Sr^{2+}	1 200	10	30	100	1	6	15	[1 410]	1 432	+ 19
Pb^{2+}	*	*	*	*	—	—	—	[5]	5	*
Ba^{2+}	500	10	20	3 000	1	4	450	[94]	549	+ 10
Rb^{1+}	150	*	*	1 000	—	—	150	—	150	± 0

Минералогический состав	%
Кварц	3
Калиевый полевой шпат	4
Плагиоклаз	47
Биотит	15
Авгит	20
Гиперстен	9
Железистый рудный минерал	9
Апатит, Циркон	2

Кратко рассмотренные рассеянные элементы маскируются, захватываются или допускаются в кристаллические решетки различных минералов. Интересно сравнить их поведение с поведением главных элементов, имеющих близкие ионные радиусы. Большинство соответствующих минералов подвергалось неполным химическим анализам или, в случае плагиоклазов, их приблизительный химический состав определялся оптическими методами. Таким образом была получена возможность рассмотреть поведение данного рассеянного элемента по сравнению с главным элементом, имеющим сходный ионный радиус. Результаты для первых четырех пород помещены в нижней части табл. 5—8.

Дополнительные данные для роговых обманок и биотита приведены в табл. 12. Как видим, отношение Ga/Al не очень велико. Алюминий почти полностью находится в обоих этих минералах в четверной координации (см. ниже), поэтому можно предполагать, что галлий также входит в них одинаково свободно, так как он следует за алюминием.

С другой стороны, в исследовавшихся породах роговая обманка является более ранним минералом, чем биотит, так что галлий по сравнению с алюминием может концентрироваться в биотите в связи с его большим ионным радиусом (по сравнению с Al).

Отношения Ni/Mg и Co/Fe приблизительно равны для роговой обманки и биотита данной породы и мало меняются от породы к породе. Никель и кобальт маскируются одинаково легко в той и другой кристаллической решетке. Оба отношения всегда ниже, чем в самой породе, поэтому можно предположить, что часть Ni и Co в этих породах находится в акцессорном железистом рудном минерале. Отношение Li/Mg весьма различно в роговой обманке и ассоциирующемся с ней биотите. Оно всегда очень низко в роговой обманке и много выше в биотите. Это связано с тем, что ион с меньшим зарядом по сравнению с ионом с более высоким зарядом концентрируется в более позднем минерале.

Отношение Mn/Fe всегда выше в роговой обманке, чем в биотите, и это ясно из рассмотрения ионных радиусов (Fe — 0,83 Å; Mn — 0,91 Å). Ясно, что марганец входит в решетку роговой обманки легче, чем в решетку биотита. Объяснение этому может быть найдено из рассмотрения размера иона Mn^{2+}. Отношение радиусов Mn^{2+}/O^{2-} равно 0,7, что соответствует границе между шестерной и восьмерной координациями. В роговой обманке марганец может встречаться в обоих случаях, замещая Fe^{2+} и другие ионы в шестерной и Ca^{2+} — в восьмерной координации. С другой стороны, в биотите же он может находиться только в шестерной координации. Поэтому марганец легче входит в решетку роговой обманки, чем в решетку биотита.

Отношения Cr/Fe^{3+} и V/Fe^{3+} более неравномерны. В общем первое отношение почти одинаково в роговой обманке и биотите, а второе — всегда несколько больше в биотите. Мы предполагаем, что они оба ниже в биотите вследствие меньших ионных радиусов Cr^{3+} и V^{3+}. В связи с этим следует обратить внимание на два отношения главных элементов. Отношение Fe^{2+}/Mg всегда больше в биотите, а отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} менее высоко в роговой обманке. Это согласуется с тем фактом, что биотит является более поздним минералом.

Отношение Sr/Ca выше в биотите, чем в роговой обманке, но так как Sr^{2+} при соответствующих условиях может замещать или Ca^{2+}, или K^{1+}, рациональнее рассмотреть отношение Sr/Ca + K. Это отношение практически постоянно для роговой обманки и связанного с ней биотита, но очень мало в обоих случаях.

Отношение Ba/K всегда больше для биотита, чем для ассоциирующей с ним роговой обманки. Если считать, что подобное явление объясняется захватом, то по сравнению с K^{1+} барий должен концентрироваться в роговой обманке, что противоречит фактам. Здесь снова играет роль кристаллическая решетка. Если Ba^{2+} замещает K^{1+} (или в некоторых случаях Ca^{2+}) в роговой обманке, он должен входить в X-группу [1], где будет иметь восьмерную координацию. Но Ba^{2+} имеет большой ионный радиус (1,43 Å), и отношение радиусов Ba^{2+}/O^{2-} много выше единицы. Ясно, что он с трудом может входить в решетку при этих условиях, фактически с бо́льшим трудом, чем K^{1+} (ионный радиус 1,33 Å). С другой стороны, в биотите он замещает K^{1+} в двенадцатерной координации, так что его размер не будет больше препятствием для вхождения в ре-

[1] В силикатных структурах X-группа включает в себя Ca, Na, K и т. д. Y-группа включает Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti, Al и т. д. В группу z входит Si и часть алюминия, замещающего Si.

шетку. Избыток же положительных зарядов может быть уравновешен соответствующими замещениями.

Рассмотрим распределение рассеянных элементов между калиевым полевым шпатом и плагиоклазом. Оба минерала были одинаково тщательно выделены, и все же плагиоклаз почти всегда содержал немного хрома, ванадия, никеля, кобальта, иногда незначительные количества лития, в то время как калиевый полевой шпат был свободен от этих элементов. Возможная причина этого явления будет объяснена ниже. В полевых шпатах такие рассеянные элементы, как галлий, марганец, свинец, стронций, барий, рубидий и в меньшей степени лантан, содержатся в количествах, лежащих за пределами чувствительности.

Таблица 10

СРЕДНЕЗЕРНИСТЫЙ ГРАНОДИОРИТ
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДЕ И МИНЕРАЛАХ КОМПЛЕКСА ГАРАБАЛ-ХИЛЛ—ГЛЕН-ФАЙН
(все значения даны в частях на миллион)

Элемент	Порода (Б)	Роговая обманка	Биотит	Титанит	Калиевый полевой шпат	Роговая обманка 11%	Биотит 10%	Титанит 0,5%	Калиевый полевой шпат 1%	Плагиоклаз 47%	Сумма минералов (А)	Избыток или недостаток (% А/Б)
Ga^{3+}	15	15	35	5	15	2	3	—	1	[19]	25	+67
Cr^{3+}	100	400	350	200	*	44	35	1	—	—	80	—20
V^{3+}	80	100	200	300	*	11	20	2	—	[7]	40	—50
Mo^{4+}	*	*	*	20	*	—	—	—	—	—	—	—
Li^{1+}	30	15	250	*	*	2	25	—	—	[1]	28	—7
Ni^{2+}	30	80	50	30	*	9	5	—	—	—	14	—53
Co^{2+}	15	20	20	10	*	2	2	—	—	—	4	—73
Sc^{3+}	*	30	*	100	*	3	—	—	—	—	3	*
Zr^{4+}	200	(150)	*	(500)	*	(16)	—	(3)	—	—	(19)	(—90)
Mn^{2+}	460	3 900	1 500	1 000	10	429	150	5	1	[23]	608	+32
Y^{3+}	*	50	*	700	*	6	—	4	—	—	10	*
La^{3+}	*	*	*	700	*	—	—	4	—	[5]	9	*
Sr^{2+}	1 500	80	80	50	2 000	9	8	—	200	[1410]	1 627	+8
Pb^{2+}	*	*	*	10	100	—	—	—	10	[5]	15	+66
Ba^{2+}	1 500	80	3 000	150	5 000	9	300	—	500	[564]	1 373	—8
Rb^{1+}	300	*	1 500	*	400	—	150	—	40	[5]	195	—35

Минералогический состав	%
Кварц	20
Калиевый полевой шпат	10
Плагиоклаз	47
Биотит	10
Роговая обманка	11
Железистый рудный минерал, Апатит, Циркон, Титанит	2

Отношение Ga/Al выше в плагиоклазе, несмотря на то, что он является более ранним минералом, чем калиевый полевой шпат. Марганец, вероятно, присутствует в виде иона Mn^{2+}, замещая в полевошпатовой структуре или Ca^{2+}, или Na^{1+}. В большем количестве он содержится

в плагиоклазе, но отношение Mn/Ca или Mn/Na обычно больше в калиевом полевом шпате благодаря низкому содержанию в нем Ca^{2+} и Na^{1+}. Свинец в виде иона Pb^{2+} входит в кристаллические решетки полевых шпатов в малом количестве и, очевидно, занимает место K^{1+} (Pb^{2+} — — 1,32 Å, K^{1+} — 1,33 Å). Отмечается тенденция к более высокому содержанию свинца в калиевом полевом шпате, чем в плагиоклазе, но отношение Pb/K может быть значительно выше в плагиоклазе. Этого и следовало ожидать, так как плагиоклаз в наших породах начинает кристаллизоваться раньше калиевого полевого шпата. La^{3+} встречается в очень малом количестве в некоторых плагиоклазах, где он замещает Ca^{2+} (La^{3+} — 1,22 Å, Ca^{2+} — 1,06 Å).

Таблица 11

ПОРФИРОВЫЙ ГРАНОДИОРИТ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДЕ И МИНЕРАЛАХ КОМПЛЕКСА ГАРАБАЛ-ХИЛЛ—ГЛЕН-ФАЙН

(все значения даны в частях на миллион)

Элемент	Порода (Б)	Роговая обманка	Биотит	Титанит	Апатит	Калиевый полевой шпат	Роговая обманка 4%	Биотит 7%	Титанит 0,5%	Апатит 0,25%	Калиевый полевой шпат 19%	Плагиоклаз 46%	Сумма минералов (А)	Избыток или недостаток (% А/Б)
Ga^{3+}	18	20	50	*	*	15	1	3	—	—	3	[18]	25	+ 39
Cr^{3+}	28	200	100	100	—	*	8	7	—	—	—	[3]	18	— 36
V^{3+}	55	100	200	300	10	10	4	14	2	—	2	[5]	27	— 51
Mo^{4+}	*	*	*	25	*	*	—	—	—	—	—	--	—	—
Li^{1+}	25	20	250	*	—	*	1	18	—	—	—	—	19	— 24
Ni^{2+}	15	80	80	15	*	*	3	6	—	—	—	—	9	— 40
Co^{2+}	8	25	30	10	*	*	1	2	—	—	—	—	3	— 62
Sc^{3+}	*	30	*	30	—	*	1	—	—	—	—	—	1	*
Zr^{4+}	200	(100)	(15)	(1 000)	Высокое	*	(4)	(1)	(5)	—	—	—	(10)	(— 95)
Mn^{2+}	300	4 300	3 000	500	—	20	172	210	3	—	4	—	389	+ 30
Y^{3+}	*	*	*	500	600	*	—	—	3	2	—	—	5	*
La^{3+}	*	*	*	500	3 000	*	—	—	3	8	—	[5]	16	*
Sr^{2+}	2 500	50	70	50	—	2 000	2	5	—	(3)	380	[1 380]	1 770	— 29
Pb^{2+}	*	*	*	30	—	30	—	—	—	—	5	[5]	10	*
Ba^{2+}	2 500	20	1 000	*	—	5 000	1	70	—	—	950	[460]	1 481	— 41
Rb^{1+}	300	*	2 000	*	—	600	—	140	—	—	114	--	254	— 15

Минералогический состав	%
Кварц	22
Калиевый полевой шпат	19
Плагиоклаз	46
Биотит	7
Роговая обманка	4
Титанит, Апатит, Железистый рудный минерал, Циркон	2

Стронций замещает кальций в плагиоклазе и, очевидно, калий в калиевых полевых шпатах. Мы не знаем точного содержания ни кальция в калиевых полевых шпатах, ни калия в плагиоклазах, но в обоих слу-

чаях они должны быть относительно малыми. Мы не сделаем большой ошибки, если сравним отношение Sr/Ca в плагиоклазах и Sr/K в полевых шпатах, как мы сделали это с отношением Sr/Ca + K в обоих минералах. Оказывается, что отношение много выше в плагиоклазе, хотя он и является более ранним минералом. Очевидно, Sr^{2+} легче входит в кристаллическую решетку плагиоклаза вследствие того, что здесь имеет место случай маскировки, а не захвата и не проявляется действие других соответствующих замещений.

Барий ведет себя иначе. Отношение Ba/K, как и следовало ожидать, в большинстве случаев много выше в плагиоклазе, чем в калиевом полевом шпате. Наличие калия и бария в плагиоклазе позволяет предполагать значительные «допуски» в решетке плагиоклаза (Ca^{2+} — 1,06 Å, K^{1+} — 1,33 Å, Ba^{2+} — 1,43 Å), но известно, что кальций и натрий заполняют «отверстия» в полевошпатовой структуре и имеют скорее неправильную координацию (Тейлор, Дербишайр и Штрунц [61]), так что вполне возможно замещение калием и барием таких мест без значительного расстройства кристаллической решетки. С другой стороны, Ba^{2+} может легко замещать K^{1+} в калиевом полевом шпате, при условии нейтрализации избытка положительного заряда. Это может быть осуществлено за счет замещения трехвалентным алюминием немного большего числа ионов Si^{4+}. Поэтому можно ожидать, что отношение Ba/K в калиевых полевых шпатах больше, чем отношение Ba/Ca в плагиоклазах.

Если калий и барий входят в решетку плагиоклазов с трудом, то рубидий должен входить в нее с еще большим трудом. В основном, мы находили малое или незначительное содержание рубидия в плагиоклазе, в то время как рубидий в больших количествах замещает калий в калиевых полевых шпатах. Некоторые плагиоклазы показывают сравнительно высокое количество рубидия (см. табл. 7 и 8), но в этих образцах полевой шпат был значительно серицитизирован, поэтому можно не сомневаться, что основная масса рубидия содержится в белой слюде и что он был привнесен гидротермальными растворами, обусловившими серицитизацию.

Некоторые элементы, как галлий, стронций, барий и рубидий, являются общими как для биотита, так и для полевого шпата, поэтому можно сравнивать их распределение в этих минералах. Имеющиеся данные, выраженные в форме отношений, объединены в табл. 13. В каждом случае в биотите отношение Ga/Al выше, отношение Rb/K много выше, отношение Sr/K много ниже, чем в ассоциирующем с ним калиевом полевом шпате, а отношение Ba/K примерно одинаково в обоих. В отдельных случаях биотиты и калиевые полевые шпаты могут содержать в среднем примерно одинаковые количества кальция, может быть с несколько бо́льшим его содержанием в полевом шпате, так что отношение Sr/Ca может быть тоже много ниже в биотите. В изучавшихся породах биотит начинает кристаллизоваться раньше калиевого полевого шпата, и мы можем предположить, что кальций вследствие меньшего размера радиуса его иона входит в более ранний минерал легче, чем стронций.

С другой стороны, поведение галлия и рубидия противоречит ожидаемому. Здесь снова играет роль тип кристаллической решетки, и, по крайней мере, в случае рубидия, объяснение напрашивается само собой. Ионы K^{1+} в биотите расположены между плотно связанными двойными слоями решетки и могут легко замещаться большим ионом рубидия, не вызывая заметного расстройства решетки. Это не могло бы иметь места в тех размерах в решетке калиевого полевого шпата, где ионы калия занимают свободные места в структуре и находятся в неправильной

Таблица 12

ОТНОШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ К СОДЕРЖАНИЯМ ГЛАВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ РОГОВЫХ ОБМАНКАХ И БИОТИТАХ

Формула отношения	I			II			III			IV			V			VI		
	п	р. о	б	п	р. о	б	п	р. о	б	п	р. о	б	п	р. о	б	п	р. о	б
Ga · 1 000/Al	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,5	0,2	0,5	0,6	0,3	0,7	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,8	0,5
Ni · 1 000/Mg	1,8	1,3	1,3	1,8	1,1	0,6	1,8	1,0	1,1	3,8	1,3	1,8	3,2	1,0	1,1	2,2	1,5	1,4
Li · 1 000/Mg	1,1	0,1	3,3	1,8	0,2	3,0	2,5	0,2	3,5	3,0	0,4	9,4	2,0	0,1	4,3	2,7	0,3	5,8
Fe^{2+}/Mg	1,4	1,2	1,5	1,7	1,3	1,5	1,9	1,0	1,9	(1,7)	1,1	1,3	1,3	0,9	1,2	1,6	0,7	1,2
Co · 1 000/Fe^{2+}	0,6	0,3	0,3	0,5	0,2	0,2	0,7	0,3	0,2	0,6	0,3	0,3	1,0	0,3	0,3	0,8	0,6	0,3
Mn · 1 000/Fe^{2+}	18	38	17	—	40	12	—	51	23	17	28	24	23	38	23	41	45	19
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,2	0,3	0,21	0,3	0,3	0,25	0,4	0,4	0,37	—	0,3	0,24	0,5	0,4	0,15	0,5	0,3	0,23
Cr · 1 000/Fe^{3+}	11	15	17	14	12	11	5	6	2	—	14	7	10	10	30	11	7	8
V · 1 000/Fe^{3+}	9	9	4	11	3	6	10	3	4	—	10	15	7	5	18	11	7	11
Sr · 1 000/Ca	23	1,2	8	49	1,0	24	138	0,6	—	78	2,4	—	103	1,6	—	89	0,3	4
Sr · 1 000/Ca + K	16	1,1	1,2	29	0,9	1,1	63	0,5	1,1	40	2,2	1,1	52	1,6	1,5	38	0,3	0,4
Ba · 1 000/K	43	(30)	42	70	(19)	42	95	(4)	15	63	13	34	105	12	31	66	(35)	68
Ba · 1 000/K + Ca	13	(1,1)	—	29	(0,9)	—	52	(0,2)	—	30	1,1	34	52	0,6	31	38	(0,7)	62

п — порода; р. о — роговая обманка; б — биотит

I — ксенолитовый диорит; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

II — среднезернистый гранодиорит; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

III — порфировый гранодиорит; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

IV — тоналит; комплекс Морвен-Строншен.

V — гранодиорит; комплекс Морвен-Строншен.

VI — внешний „гранит" (гранодиорит); Бен Невис.

Таблица 13

ОТНОШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ К СОДЕРЖАНИЯМ ГЛАВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОРОДАХ И ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ СЛЮДАХ И КАЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ

Формула отношения	I			II			III			IV			V			VI			VII			VIII			
	п	б	к	п	б	к	п	б	к	п	б	к	п	б	к	п	б	к	п	б	к	п	б	м	к
Ga · 1 000/Al	0,2	0,5	0,2	0,2	0,6	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,4	0,6	0,1
Sr · 1 000/K	70	1,1	18	95	1,1	17	84	1,1	17	105	1,5	18	44	0,7	9	66	0,4	22	43	3	8	35	1,0	0,4	13
Ba · 1 000/K	70	42	46	95	15	42	63	34	43	105	31	35	44	21	26	66	68	31	87	110	31	87	28	26	44
Rb · 1000/K	14	21	4	15	30	5	6	14	0,5	9	23	1	15	34	5	16	21	4	12	21	6	15	14	2	2

п — порода; б — биотит; м — мусковит; к — калиевый полевой шпат

I — среднезернистый гранодиорит; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

II — порфировый гранодиорит; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

III — тоналит; комплекс Морвен-Строншен.

IV — гранодиорит; комплекс Морвен-Строншен.

V — „гранит" (адамеллит); комплекс Морвен-Строншен.

VI — внешний „гранит" (гранодиорит); Бен Невис

VII — внутренний „гранит" (адамеллит); Бен Невис

VIII — адамеллит; Мой, Инвернессшир.

одиннадцатерной координации (Тейлор [60]). Низкое содержание стронция в биотите обсуждалось ранее Ноллем [50].

В настоящее время мы касаемся распределения рассеянных элементов в роговой обманке, биотите, плагиоклазе и калиевом полевом шпате, которые вместе с кварцем являются наиболее важными минералами в исследуемых породах. Кварц нами не изучался, так как работами Брея [8], Миропольского и Боровика [40] отмечено, что рассеянные элементы, с которыми мы имеем дело, не встречаются в заметном количестве в этом минерале. Однако в некоторых более кислых породах рассеянные элементы могут содержаться в мусковите, в то время как в более основных породах они входят в оливин, ромбический пироксен и авгит. Как распределены рассеянные элементы в этих минералах?

Распределение рассеянных элементов в мусковите и ассоциирующих с ним минералах иллюстрируется табл. 8. Нами отмечены концентрация галлия и ванадия, значительное количество хрома, марганца и рубидия, незначительное содержание лития, скандия и стронция и сравнительно большое содержание бария. Нам не удалось проанализировать химически этот мусковит, но его оптические свойства идентичны мусковиту, недавно анализированному Фолком [63, анализ 7]. Поэтому мы использовали анализы Фолка для получения приближенных отношений содержания рассеянных и главных элементов.

Большой интерес представляет сравнение с биотитом. Мы обнаружили, что отношения Cr/Fe^{3+}, Sr/K и Ba/K близки в обоих минералах. Отношение V/Fe^{3+} много больше в мусковите, и возможно, что здесь бо́льшая часть ванадия замещает алюминий (V^{3+} — 0,65 Å, Al^{3+} — 0,57 Å). Сюда относится, конечно, случай высокованадиевых слюд, таких, как роскоелит. Отношения Li/Mg и Rb/K более низкие в мусковите в соответствии с тем фактом, что в изучавшихся породах он начинает кристаллизоваться раньше биотита.

Остаются не рассмотренными оливин, ромбический пироксен и авгит. Не удалось отделить свежий оливин, но был отделен серпентин, замещающий оливин, из авгитового перидотита Гарабал-Хилла. Содержание рассеянных элементов в этом серпентине и ассоциирующем с ним авгите следующее (в частях на миллион):

	Ga	Cr	V	Mo	Cu	Li	Ni	Co	Sc	Sr	Ba
Серпентин	*	150	30	5	30	*	600	100	*	*	*
Авгит	6	2 500	250	*	*	5	90	30	30	30	*

Эти цифры свидетельствуют об обогащении авгита такими трехвалентными ионами, как хром, ванадий, скандий и галлий и в небольшом количестве литием. Содержание их связано с тем, что авгит — глиноземистая разновидность пироксенов, способен захватывать ионы, уравновешивающие избыток отрицательных зарядов, образующихся при замещении части Si^{4+} на Al^{3+}. Стронций в авгите замещает Ca^{2+}, имеющий близкий ионный радиус. Все эти элементы отсутствуют или практически отсутствуют в оливине (серпентине), который, с другой стороны, по сравнению с авгитом обогащен никелем и кобальтом и содержит также немного меди и молибдена. Явление обогащения оливина никелем и до некоторой степени, кобальтом было известно давно и освещено Вагером и Митчеллом [67] на примере оливинов и ассоциирующих с ними клинопироксенов из пород Скаергаардской интрузии. При рассмотрении

содержания железа и магния в оливине (или серпентине) и ассоциирующем пироксене видно, что оливин незначительно обогащен кобальтом (по отношению к железу) и значительно обогащен никелем (по отношению к магнию), несмотря на то, что двухвалентные ионы Ni и Mg имеют одинаковые ионные радиусы. Было уже указано, что большая поляризационная способность иона никеля обусловливает малые размеры его эффективного радиуса. Если это так, то по сравнению с магнием никель должен концентрироваться в более раннем минерале, то есть в оливине.

Нами были отделены ромбический пироксен и авгит, встречающиеся вместе в пироксеново-слюдяном диорите Гарабал-Хилла (см. табл. 9). Так как не удалось выделить достаточного количества этих минералов для химического анализа, то представление об их химическом составе было получено на основе определения оптических свойств. По аналогии с анализированным авгитом из перидотита (см. табл. 14), можно предположить, что этот авгит является алюминиевой разновидностью, в то время как известно, что ромбические пироксены почти не содержат алюминия. Это хорошо увязывается с присутствием заметного количества галлия в авгите и очень малого — в ромбическом пироксене. Авгит более богат хромом, скандием и до некоторой степени ванадием; их присутствие также может быть связано с его более глиноземистым характером. Cr^{3+}, Sc^{3+} и V^{3+}, так же как и Fe^{3+}, входят в Y-группу в пироксенах, но они могут входить только при наличии соответствующих замещений, уравновешивающих избыток положительных зарядов. В алюминиевых авгитах бóльшая часть Al^{3+} замещает Si^{4+} (см. табл. 14), так что не возникает трудностей в объяснении этого явления. Но в практически безалюминиевых ромбических пироксенах только сравнительно малое количество Fe^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+} и V^{3+} может входить в Y-группу.

Никель, кобальт и медь, видимо, более распространены в ромбическом, чем в моноклинном пироксене, но отношения Ni/Mg и Cu/Mg приблизительно равны в обоих, тогда как отношение Co/Fe^{2+} выше в авгите. Отношение Co/Mg почти одинаково в обоих минералах. Все эти элементы входят в Y-группу, но их вхождение не требует уравновешивания избытка положительных зарядов, так как это двухвалентная группа. Поэтому они одинаково легко входят в решетку каждого минерала. Литий в обоих минералах присутствует в малых количествах, и отношение Li/Mg очень низко. Некоторая концентрация лития по отношению к магнию наблюдается в авгите в связи с тем, что он начинает кристаллизоваться немного позднее, чем ромбический пироксен.

Иттрий в авгите встречается в значительном количестве, хотя его нет в ромбическом пироксене. Он, без сомнения, замещает Ca^{2+} в X-группе ввиду сходства их ионных радиусов. Содержание стронция и бария очень низко в обоих минералах. Этого и следовало ожидать для ромбического пироксена, но авгит, будучи минералом, богатым кальцием, мог бы показать бóльшую концентрацию стронция, как у одновременно кристаллизующегося богатого стронцием плагиоклаза, выделенного из пироксеново-слюдяного диорита Аррочара. Подобное явление, хотя и менее бросающееся в глаза, наблюдается в роговой обманке и в ассоциирующем с ней плагиоклазе, и в обоих случаях, очевидно, мы имеем дело с эффектом, обязанным различиям в типах кристаллической решетки. Стронций имеет относительно большой ион (Sr^{2+} — 1,27 Å) по сравнению с Ca^{2+} (1,06 Å), и требуется около 20% увеличения размера решетки, чтобы он занял место кальция. Относительно открытая решетка плагиоклаза имеет эти возможности, но в роговообманковой и авгитовой решетках стронций должен замещать кальций в восьмерной координации

(X-группа), и отношение ионного радиуса Sr^{2+} к ионному радиусу O^{2-} близко к единице. Такое отношение приближается к верхнему пределу для восьмерной координации, и, следовательно, ион стронция не может легко войти в решетки авгита и роговой обманки.

Обычными акцессорными минералами рассматриваемых пород являются рудный минерал, титанит, апатит, циркон и в более кислых породах ортит. Мы не пытались выделить рудный минерал, циркон (за одним исключением) или ортит, но нам удалось выделить титаниты и апатиты. Все титаниты содержат значительное количество Cr^{3+} и V^{3+} (ионные радиусы соответственно 0,64 и 0,65 Å), которые замещают Ti^{4+} (0,64 Å). Весьма интересно присутствие значительного количества молибдена — элемента, имеющего в форме Mo^{4+} ионный радиус (0,68 Å), близкий к радиусу Ti^{4+}. Никель и кобальт встречаются только в очень малом количестве, но значительно распространен скандий.

Апатиты не содержат или практически не содержат этих элементов. Это особенно интересно в случае ванадия, потому что V^{5+} способен до некоторой степени замещать P^{5+}. Отсутствие же ванадия доказывает, что в породах ванадий находится в трехвалентной форме. Ничтожное содержание ванадия в апатите по сравнению с ассоциирующими темноцветными минералами было отмечено также Офтедалем [52] для богатых апатитом пород Одегардена.

Как титаниты, так и апатиты содержат иттрий, лантан и марганец, и присутствие их в этих минералах было известно давно. В данных апатитах сравнительно распространен стронций, хотя он и не содержится в больших количествах в апатитах щелочных пород, как, например, в апатитовых месторождениях Кольского полуострова (Волкова и Мелентьев [64]). В титаните стронций присутствует в небольшом количестве. В титаните появляется небольшое количество свинца, а в апатите — бария. Все эти элементы имеют ионные радиусы более или менее сравнимые с Ca^{2+}, и большинство замещает этот ион в кристаллической решетке.

Замещение кальция иттрием и лантаном в решетке титанита происходит без труда, ибо существует соответствующее замещение Ti^{4+} железом (Fe^{3+}), хромом (Cr^{3+}) и т. д., уравновешивающее избыток зарядов. Труднее наблюдать уравновешивание избытка зарядов в апатите, но, очевидно, небольшая часть P^{5+} (0,34 Å) может быть замещена Si^{4+} (0,39 Å), или несколько большее количество фтора замещается кислородом. Очевидно, что отношение Sr/Ca выше в апатитах, чем в титанитах. В основном оба минерала образовались в одно время, так что предпочтительная концентрация стронция в решетке апатита может объясняться разными типами решеток этих минералов, что можно объяснить ненормальной семерной координацией кальция в решетке титанита (Захариасен [71]), которая затрудняет замещение Ca большим ионом стронция без расстройств структуры. Это также справедливо для лантана, входящего в апатит легче, чем в титанит. Иттрий, с другой стороны, входит в обе решетки с равной легкостью, так как имеет сходный с Ca^{2+} ионный радиус. Цирконий, найденный в этих минералах, обязан небольшой примеси циркона, он не будет приниматься во внимание в дальнейшем.

Отмечено, что иттрий и лантан практически приурочены к титаниту и апатиту и отсутствуют или встречаются в очень малом количестве в связанных с ними главных кальцийсодержащих минералах, таких, как роговая обманка и плагиоклазы. Возможно, что это объясняется тем, что апатит и титанит начинают рано кристаллизоваться в рассматриваемых

породах, хотя они продолжают кристаллизацию до поздней стадии. Рано начинающаяся кристаллизация является причиной захвата ими иттрия и лантана прежде, чем появляются роговая обманка и плагиоклазы. Гольдшмидт и Томассен [26] показали, что редкие земли подчиняются правилу Гаркинса, и можно предполагать, что в наших титанитах и апатитах более распространены такие элементы, как Ce и Nd, чем La и Y. Но мы не могли определить содержание этих элементов спектрографическими методами, применявшимися нами при исследовании рассеянных элементов.

Мы рассмотрели распределение рассеянных элементов в отдельных минералах данных пород и нашли, что распространение их зависит в основном: 1) от типа кристаллической решетки, который определяет легкость вхождения данного элемента, и 2) от относительного возраста отдельного минерала по сравнению с другими. В случае элемента, одинаково легко входящего в более чем одну кристаллическую решетку, он будет концентрироваться в решетке того минерала, который кристаллизуется раньше других (в соответствии с правилом Гольдшмидта).

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ГРУППЫ

Мы рассмотрели распространение рассеянных элементов в породах и различных минералах отдельных пород. Но большинство минеральных видов встречается в различных породах и изменяется по составу от породы к породе. Ниже будут показаны изменения в содержании главных и рассеянных элементов в минералогических группах.

Пироксены. Как ромбические, так и моноклинные пироксены содержатся во многих более основных породах — пироксенитах, габбро и пироксеново-слюдяных диоритах. Можно получить точные представления о составе пироксенов на основании их оптических свойств, применяя диаграмму Генри [33] для ромбических пироксенов и диаграмму Томита, измененную Диром и Вагером [16], для моноклинных пироксенов. Один авгит из авгитового перидотита комплекса Гарабал-Хилл — Глен-Файн был проанализирован (см. табл. 14), и оказалось, что его состав почти точно согласуется с составом, полученным по этим диаграммам, используя показатели преломления, по которым было вычислено содержание молекул волластонита, клиноэнстатита и ферросилита ($FeSiO_3$).

Перидотиты и пироксениты комплекса Гарабал-Хилл — Глен-Файн содержат авгит состава $Wo_{47}En_{42}F_{11}$, ассоциирующий с ромбическим пироксеном состава $En_{61}Fs_{39}$ (в весовых процентах). Гиперстеновое габбро содержит авгит подобного же состава, ассоциирующий с ромбическим пироксеном состава $En_{58}Fs_{42}$. Пироксеново-слюдяной диорит содержит авгит с $n_p = 1{,}686$, $n_g = 1{,}709$, что отвечает составу $Wo_{45}En_{40}Fs_{15}$, в то время как ассоциирующий с ним ромбический пироксен имеет $n_p = 1{,}689$, $n_g = 1{,}702$, чем определяется состав $En_{55}Fs_{45}$. Образец пироксеново-слюдяного диорита из Аррочарского комплекса, детально изученный в настоящей работе, представляет скорее более позднюю стадию эволюции. Биотит здесь менее магнезиальный, чем в пироксеново-слюдяном диорите Гарабал-Хилла, в нем присутствует также некоторое количество первичной роговой обманки. Авгит здесь имеет $n_p = 1{,}692$, $n_g = 1{,}714$, что соответствует составу $Wo_{44}En_{37}Fs_{19}$; гиперстен имеет $n_p = 1{,}702$, $n_g = 1{,}716$, указывающие на состав $En_{48}Fs_{52}$. Обычно роговая обманка замещает пироксен в породах, лежащих далее на линии ликвидуса развивающейся материнской магмы, но в некоторых интрузиях, таких, как Карн Чоис, пироксен продолжает присутствовать и в немного более поздних породах. Интрузия Карн Чоис содержит пиро-

ксеново-слюдяные диориты, которые гетероморфны с ксенолитовым диоритом комплекса Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

Различия в минералогическом составе можно иллюстрировать, сравнивая средние типы (объемные %):

Минералы / Породы	Кварц	Калиевый полевой шпат	Плагиоклаз	Биотит	Роговая обманка	Авгит	Гиперстен	Акцессорные минералы
Ксенолитовый диорит, Гарабал	6	2	60	13	17	—	—	2
Пироксеновый диорит, Карн-Чоис	7	11	58	7	—	10	5	2

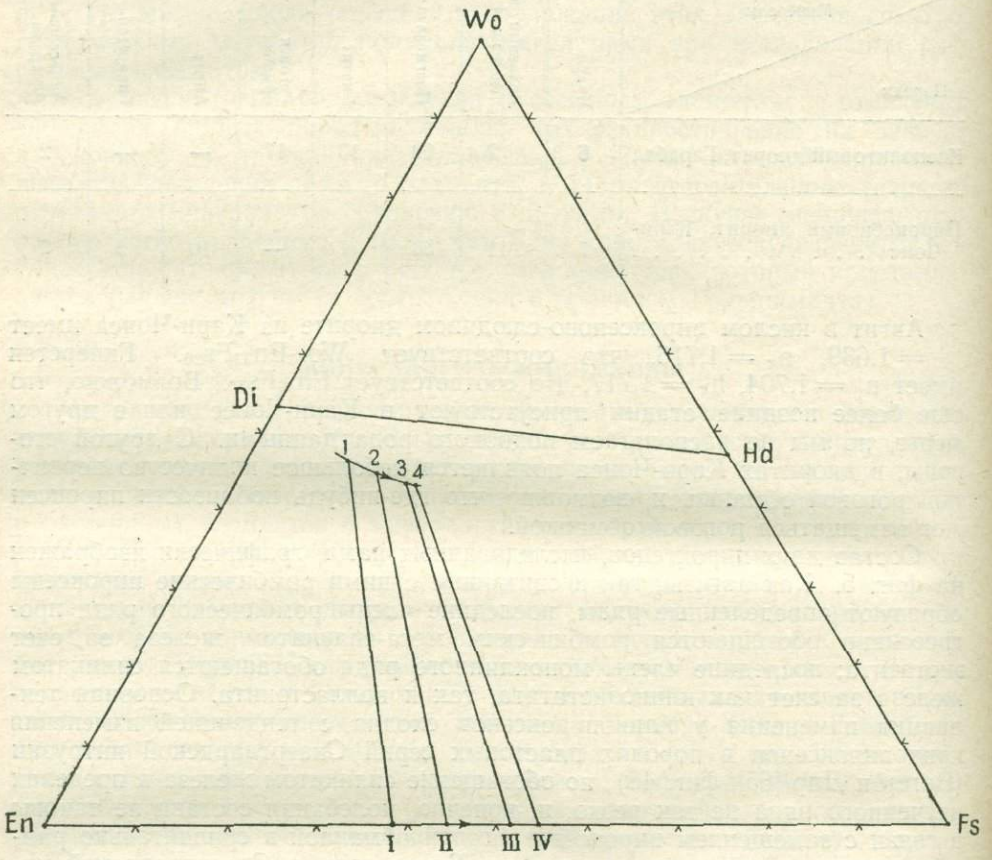
Авгит в кислом пироксеново-слюдяном диорите из Карн-Чоиса имеет $= 1{,}639$, $n_g = 1{,}716$, что соответствует $Wo_{43}En_{37}Fs_{20}$. Гиперстен имеет $n_p = 1{,}704$, $n_g = 1{,}717$, что соответствует $En_{45}Fs_{55}$. Возможно, что еще более поздние стадии присутствуют в Карн-Чоисе или в другом месте, но мы не располагаем подобного рода данными. С другой стороны, в диоритах Карн-Чоиса появляется небольшое количество первичной роговой обманки, и, возможно, что где-нибудь поблизости пироксен мог замещаться роговой обманкой.

Состав двух пироксенов, исследованных нами, графически изображен на фиг. 5. Как авгиты, так и связанные с ними ромбические пироксены образуют определенные ряды, последние члены ромбического ряда прогрессивно обогащаются ромбическим мета-силикатом железа за счет энстатита; последние члены моноклинного ряда обогащаются силикатом железа за счет как клиноэнстатита, так и волластонита. Основная тенденция изменения у клинопироксенов сходна с тенденцией изменения клинопироксенов в породах пластовых серий Скаергаардской интрузии (Вагер и Дир [65], фиг. 48), но обогащение силикатом железа в пределах изученного ряда не так резко, и, конечно, колебания состава не таковы в связи с замещением пироксена роговой обманкой в сравнительно раннюю стадию в каледонских породах. Более того, в Скаергаардской интрузии, как и в тасманских кварцевых диоритах (Эдвардс [17]), ромбические пироксены, ассоциирующие с моноклинными пироксенами, значительно богаче железом и беднее магнием.

Единственный образец гиперстена, в котором нами определялись рассеянные элементы, взят из пироксеново-слюдяного диорита комплекса Горабал-Хилл — Глен-Файн; связь второстепенных элементов гиперстена с таковыми в сопутствующем ему авгите уже отмечалась. Мы исследовали второстепенные элементы авгита из авгитового перидотита того же комплекса и можем сравнить ранний авгит с поздним (табл. 15, столбцы 1 и 3). Более ранний авгит обогащен хромом и в меньшей степени ванадием, в то время как поздний авгит содержит больше никеля, кобальта, меди, иттрия и немного больше скандия. Низкое содержание никеля и кобальта в раннем авгите не совсем понятно, но может быть объяснено тем, что этот минерал ассоциируется с оливином (серпентином), который, как мы уже видели, обогащен этими двумя элементами.

Роговые обманки. Имеющиеся в нашем распоряжении неполные и полные анализы роговых обманок из каледонских изверженных пород показаны в табл. 14. Там же даны числа атомов металлов на базе

24 (O, OH, F) и также некоторые оптические свойства анализированных роговых обманок. В случае неполного анализа количество атомов металлов определено, исходя из предположения, что содержание щелочей и воды в роговой обманке сравнимо с их содержанием в родственных роговых обманках, для которых были проделаны полные анализы.



Фиг. 5. Направление кристаллизации моноклинных и ромбических пироксенов в ранних пироксеновых каледонских изверженных породах. Линиями соединены ассоциирующие моноклинные и ромбические пироксены.

Роговые обманки можно разделить на три главные группы:

1) Ранние роговые обманки, содержащиеся в горнблендите, аппините и аппинитовом диорите (анализы образцов № 2—6 в табл. 14), коричневые или коричнево-зеленые в шлифе и характеризующиеся относительно богатым содержанием глинозема и двуокиси титана. Роговые обманки аппинитов содержат много окиси магния, а роговые обманки аппинитовых диоритов — мало.

2) Первичные роговые обманки роговообманково-биотитовых диоритов, тоналитов и гранодиоритов (анализы образцов № 7—11 в табл. 14) коричневато-зеленые до зеленых в шлифе, менее богатые глиноземом и окисью титана, менее магнезиальные, чем роговые обманки аппинитов, но более магнезиальные, чем роговые обманки аппинитовых диоритов. Все они связаны со сравнительно большим содержанием биотита и почти не отличаются по составу. Роговые обманки порфиритового гранодиорита комплекса Гарабал-Хилл — Глен-Файн (анализ образца № 9) и

гранодиорита — Морвен-Строншен (анализ образца № 11) более магнезиальны, чем роговые обманки ранних биотитсодержащих пород этих комплексов. В случае Гарабал-Хилла это объясняется контаминацией магмы ранним основным изверженным материалом (Нокколдс [47]). Подобное толкование, возможно, применимо и к образцам комплекса Морвен-Строншен. Роговая обманка из роговообманкового пегматита (анализ образца № 12) может быть отнесена к этой же группе, соответствуя более поздней эволюционной стадии. Содержание кремнезема и двухвалентного железа здесь возрастает, в то время как содержание глинозема, окиси магния и натрия уменьшается.

3) Группа роговых обманок (анализы образцов № 13—16), характеризующихся относительно высоким содержанием кремнезема и окиси магния и низким или очень низким содержанием глинозема. В шлифах, они обычно зеленого или бледнозеленого цвета, в одном случае коричневые. В образце № 14 встречены небольшие поздние кристаллы в крупнозернистом аппините, содержащем раннюю коричневую роговую обманку (образец № 3), но эти поздние кристаллы также магнезиальны, как и ранние. Отмечено, что другие роговые обманки этой группы (образец № 16) были образованы главным образом за счет ранее существовавшего пироксена и первичных амфиболов под воздействием позднейших растворов (Нокколдс [47]). Возможно, что все роговые обманки этой группы произошли таким же образом.

Основное различие между роговыми обманками внутри группы и между группами заключается в различном содержании общего железа, *окиси магния, глинозема и кремнезема. Содержание глинозема в значительной* степени дополняется содержанием кремнезема, поэтому наиболее важной химической характеристикой этих роговых обманок является треугольная диаграмма, вершины которой представлены соответственно *общим железом в виде FeO, MgO и* Al_2O_3 *(фиг. 6). Только двуокись* титана и кремнезем показывают значительные отклонения на диаграмме. Двуокись титана прямо пропорциональна глинозему в том смысле, что ее содержание выше в ранних роговых обманках и ниже в поздних. Кремнезем ведет себя иначе: его содержание подымается при понижении глинозема, что заставляет полагать, что большинство алюминия в структуре замещает кремний.

Все роговые обманки подчиняются структурной формуле амфиболов, бо́льшая часть Al в них замещает Si в z-группе. X-группа неизменно выше других, но в большинстве случаев избыток отрицательного заряда, возникающий в результате замещения Si^{4+} на Al^{3+}, не покрывается увеличением X-группы, как в случаях, описанных Варреном [69]. Наоборот, он покрывается главным образом введением Ti^{4+} *, Fe^{3+} и отчасти Al^{3+} в двухвалентную Y-группу, в то время как увеличение X-группы в большинстве случаев объясняется замещением Ca^{2+} на Na^{1+} и K^{1+} (ср. Дир [15]).

Результаты определения рассеянных элементов в роговых обманках приведены в табл. 15 (колонки 4—11). Четвертый номер из первой серии Гарабал-Хилла является наиболее ранней роговой обманкой, а номер восьмой — наиболее поздней. От ранних роговых обманок к поздним понижается содержание хрома, стронция и бария; наблюдается тенденция к понижению содержания ванадия, никеля и кобальта, повышается количество лития, марганца и, может быть, скандия, в то время как

* Присутствие титана в пироксенах, амфиболах и слюдах, возможно, скорее в форме Ti^{3+}, чем Ti^{4+} (Гольдшмидт [23]), но это не установлено точно. Ионный радиус Ti^{3+} — 0,69 Å, несколько больший, чем у Ti^{4+}.

Таблица 14

СОСТАВ АВГИТА И РОГОВЫХ ОБМАНОК КАЛЕДОНСКИХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Окислы, элементы, группы, оптические константы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO_2	51,20	42,09	43,01	45,50	41,61	42,11	46,30	43,98	43,65	45,84	43,58	50,18	50,42	48,92	48,32	48,40
TiO_2	0,91	2,34	2,87	1,73	2,57	2,76	1,46	1,66	1,26	1,73	0,96	1,58	1,11	1,21	1,43	1,08
Al_2O_3	3,01	11,57	12,01	9,66	12,16	10,05	8,19	8,51	8,01	7,75	9,22	4,27	4,75	5,88	6,43	7,27
Fe_2O_3	2,46	4,02	3,35	6,06	4,04	2,82	3,90	4,77	4,86	4,22	4,39	2,78	3,05	6,50	5,45	2,44
FeO	5,32	8,72	9,07	6,90	12,05	15,14	11,49	12,59	10,87	11,19	10,24	14,18	8,49	7,79	7,90	9,53
MnO	Следы	0,08	0,19	0,18	Следы	0,24	0,44	0,50	0,56	0,31	0,39	0,30	0,39	0,17	0,13	0,10
MgO	15,48	14,79	14,00	14,61	11,44	11,48	12,66	12,45	13,96	12,86	13,96	11,75	16,17	14,32	14,82	15,86
CaO	20,73	11,80	11,79	11,24	11,63	11,34	12,08	11,59	12,16	11,62	12,83	11,84	12,38	11,37	11,99	11,25
Na_2O	0,34	2,06	1,08	1,20	1,85	1,01	—	—	—	2,04	2,45	0,95	—	1,20	0,99	1,90
K_2O	—	0,63	1,01	0,92	0,58	1,43	—	—	—	0,93	0,58	0,51	—	0,71	0,67	0,17
H_2O+	0,51	2,03	1,40	1,73	2,33	2,02	—	—	—	1,40	1,45	1,93	—	1,37	1,61	1,71
F	—	—	0,84	Следы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,27	Следы	—
	Число атомов на основе (O, OH, F) = 24															
Si	7,56	6,17	6,29	6,63	6,15	6,31	6,84	6,57	6,49	6,83	6,50	7,36	7,23	7,16	7,04	7,02
Al	0,44	1,83	1,71	1,37	1,85	1,69	1,16	1,43	1,39	1,17	1,50	0,64	0,77	0,84	0,96	0,98
Al	0,07	0,16	0,35	0,28	0,25	0,09	0,26	0,06	—	0,17	0,11	0,10	0,02	0,17	0,14	0,27
Ti	0,10	0,25	0,31	0,19	0,28	0,31	0,16	0,19	0,14	0,19	0,11	0,18	0,12	0,13	0,16	0,12
Fe^{3+}	0,28	0,44	0,37	0,66	0,44	0,32	0,42	0,54	0,55	0,46	0,50	0,31	0,33	0,71	0,60	0,26
Fe^{2+}	0,65	1,06	1,11	0,84	1,48	1,90	1,42	1,57	1,35	1,39	1,27	1,75	1,01	0,95	0,96	1,15
Mg	3,43	3,25	3,05	3,17	2,53	2,56	2,80	2,79	3,11	2,87	3,12	2,58	3,48	3,12	3,22	3,44
Mn	Следы	Следы	0,02	0,02	Следы	0,03	0,05	0,06	0,07	0,04	0,05	0,04	0,05	0,02	0,02	0,01
Ca	3,28	1,85	1,85	1,75	1,84	1,82	1,91	1,85	1,93	1,85	2,05	1,87	1,90	1,78	1,87	1,75
Na	0,09	0,58	0,31	0,34	0,53	0,29	(0,57)	(0,57)	(0,61)	0,59	0,70	0,27	(0,41)	0,34	0,28	0,54
K	—	0,10	0,19	0,17	0,11	0,27	(0,07)	(0,09)	(0,11)	0,18	0,11	0,09	(0,03)	0,13	0,12	0,03
OH		1,99	1,36	1,68	2,28	2,02	(1,47)	(1,68)	(1,98)	1,39	0,45	1,89	(1,91)	1,34	1,56	1,65
F		—	0,39	Следы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,12	Следы	—
z	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	7,88	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Y	4,53	5,16	5,21	5,16	4,98	5,21	5,11	5,21	5,22	5,12	5,16	4,96	5,01	5,10	5,10	5,25
X	3,37	2,53	2,35	2,26	2,48	2,38	(2,55)	2,51	(2,56)	2,62	2,86	2,23	(2,34)	2,25	2,27	2,32
n_p	1,680	1,652	1,650	1,651	1,658	1,662	1,645	1,648	1,641	1,656	1,650	1,659	1,638	1,643	1,653	1,629
n_g	1,705	1,677	1,672	1,669	1,683	1,680	1,670	1,671	1,663	1,677	1,672	1,680	1,660	1,664	1,671	1,652
2V	+55°	−75	−70	−77	−78	−66	−70	−77	−72	−69	−68	−79	−75	−78	−76	−81

1 — авгит из перидотита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн; исправленное значение для 2V дано Холгатом [36] (Нокколдс [47, стр. 491, анализ 1])

2 — коричневая роговая обманка из горнблендита (давайнита); комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47], 490, анализ 2)

3 — коричневая роговая обманка из крупнозернистого аппинита; Глен Тилт (Дир [15, 58, анализ 4])

4 — коричневая роговая обманка из пироксенсодержащего аппинита; Глен Тилт (Дир [15, 58, анализ 4])

5 — коричневато-зеленая роговая обманка из среднезернистого аппинитового диорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, анализ 3])

6 — коричневато-зеленая роговая обманка из аппинитового диорита („типичный глен-тилтский диорит"); Глен Тилт (Дир [15, 58, анализ 1])

7 — коричневато-зеленая роговая обманка из ксенолитового диорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, 490, анализ 4])

8 — зеленая роговая обманка из среднезернистого гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, 490, анализ 5])

9 — зеленая роговая обманка из порфиритового гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, анализ 6)]

10 — зеленая роговая обманка из тоналита; комплекс Морвен-Строншен

11 — зеленая роговая обманка из гранодиорита; комплекс Морвен-Строншен

12 — желтовато-коричневая роговая обманка из пегматита; комплекс Кейрсфейрн (Дир [14, 360, анализ 1])

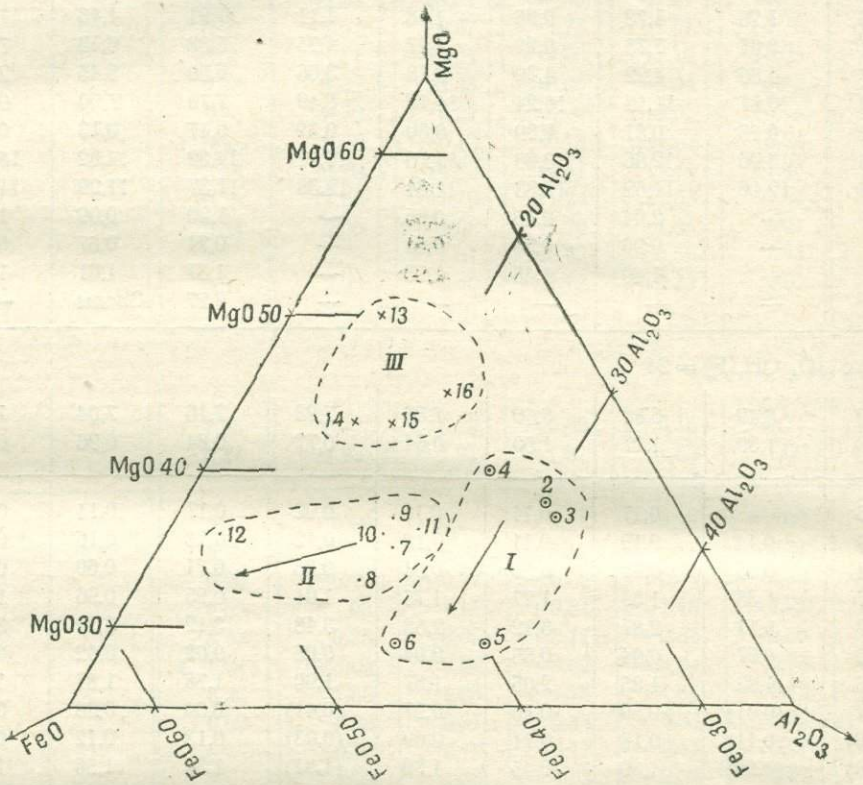
13 — бледнозеленая роговая обманка из внешнего „гранита" (гранодиорита); Бен-Невис

14 — зеленая роговая обманка, маленькие кристаллы из грубозернистого аппинита; Глен Тилт (Дир [15, 58, анализ 3])

15 — коричневая роговая обманка из кварцево-ортоклаз-плагиоклазово-роговообманковой породы; Глен-Тилт (Дир [15, 15, анализ 5])

16 — бледнозеленая роговая обманка из мелкозернистого габбро; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, анализ 7])

содержание галлия остается почти постоянным. Так же меняются и отношения содержаний каждого рассеянного элемента к содержанию главного элемента со сходным ионным радиусом, как это видно в нижней части табл. 15. В виде исключения из общей тенденции, постоянство содержания галлия, в соответствии с понижением содержания алюминия в поздних роговых обманках, ведет к возрастанию отношения Ga/Al. Мы имели



Фиг. 6. Часть треугольной диаграммы (с вершинами MgO, общее железо в виде FeO и Al_2O_3), показывающая изменение в составе роговых обманок из каледонских глубинных пород.

Номера соответствуют табл. 14. Кружками обозначены роговые обманки из аппенитов и аппенитовых диоритов; точками — роговые обманки из обыкновенного диорита; крестиками — вторичные роговые обманки.

дело только с одним типом кристаллической решетки, так что во всех отношениях соблюдались правила Гольдшмидта. Повышение и понижение различных отношений от ранних роговых обманок к поздним согласуется с этими правилами.

Роговые обманки из тоналита и гранодиорита комплекса Морвен-Строншен выделены из пород, не различающихся сильно по составу, хотя тоналит и является более ранним. Здесь, за двумя исключениями, наблюдается та же общая тенденция в поведении рассеянных элементов при переходе от более ранней роговой обманки к более поздней. Галлия скорее больше в роговой обманке из тоналита. В роговой обманке из гранодиорита содержится мало лития, что можно объяснить значительной контаминацией гранодиоритовой магмы аппинитовым материалом.

Наиболее поздняя роговая обманка (анализ 11) из внешнего порфирового «гранита» Бен Невис принадлежит к тем разностям, относительно

которых считается, что они произошли непосредственно за счет пироксена. Ее следует сравнивать с роговыми обманками анализов 7, 9 и 10, которые входят в породы сходного химического состава с составом внешнего «гранита». Наша роговая обманка в основном сопоставима с указанными другими, но обладает бо́льшим содержанием никеля и кобальта и меньшим — стронция. Очевидно, это унаследовано от пироксеновых предков. Другим интересным свойством нашей роговой обманки является присутствие незначительного количества бериллия и нормального количества галлия, так что отношение Ga/Al сравнительно высоко.

Цирконий присутствует в этих роговых обманках, вероятно, в виде мельчайших включений циркона.

Биотиты. Частичные и полные анализы биотитов различных каледонских глубинных пород приведены в табл. 16 наряду с данными пересчетов катионов на 24 иона (O, OH и F) и сопоставляются с оптическими константами. В случае частичных анализов количество атомов металлов было вычислено, исходя из предположенного количества щелочей, воды и фтора. При отделении чистых биотитов были встречены затруднения вследствие частичного перехода их в хлорит. Это было преодолено применением специальных тяжелых жидкостей, так что при центрифугировании биотит опускался вниз. Таким путем было достигнуто полное отделение биотита от ассоциирующего с ним хлорита.

При переходе от пироксеново-слюдяного диорита к порфировому гранодиориту биотиты из комплекса Гарабал-Хилл — Глен-Файн (табл. 16, анализы 1—4) показывают понижение содержания кремнезема, двуокиси титана и магния, повышение глинозема, окиси и закиси железа. Подобное соотношение выдерживается для ранних и поздних биотитов из Кейрнсмоура интрузии Кейрсфейрн (образцы № 8 и 9), пород Бен-Невиса (анализы 10 и 11), исключая до некоторой степени двуокись титана, и для биотитов комплекса Морвен—Строншен (анализы 5, 6 и 7). В последней серии отмечается исключение вследствие особенностей биотита из гранодиорита (анализ 6). Это зеленовато-коричневый биотит, более магнезиальный и менее железистый, чем биотит из более раннего тоналита. Цвет этого биотита зависит от начинающейся хлоритизации, но более вероятно предположение, что состав его является результатом контаминации гранодиоритовой магмы ранним аппинитовым материалом. Биотит из мусковитово-биотитового адамеллита Моя (анализ 13) содержит мало кремнезема и очень много глинозема. Это характерная черта всех проанализированных биотитов из мусковитсодержащих изверженных пород.

Вышеупомянутая зависимость выдерживается в основном в какой-либо одной интрузии, а также для поздних биотитов любой интрузии при сравнении с ранними биотитами какой-либо другой интрузии; тем не менее ясно, что нет простой зависимости между составом биотита и содержанием кремнезема породы, в которую он входит. Условия, влияющие на формирование биотита, могут быть сложными, а состав возникающего биотита зависит от факторов, мало нам известных. Железо, например, может входить в образующийся рудный материал в одной породе легче, чем в другой. Это ясно видно из отношения магния к железу в биотите при его кристаллизации, но нам неизвестно, почему в одном случае образуется больше рудного материала, чем в другом. Тем не менее все биотиты относятся к определенной группе, несмотря на то, что более кислая интрузия в одном месте может содержать биотит более ранний, чем менее кислая интрузия в другом. В биотитах, как и в роговых обманках, значительно меняется содержание кремнезема, глинозема, общего железа и магния. Как и прежде, основная масса алюминия замещает кремний, и

ГЛАВНЫЕ И РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПИРОКСЕНАХ И РОГОВЫХ ОБМАНКАХ КАЛЕДОНСКИХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

(Все значения даны в частях на миллион)

Элемент, формула отношения рассеянного и главного элементов	Ионный радиус, Å	1	2	3	4
Si^{4+}	0,39	$239,10^3$	$(250,10^3)$	$(252,10^3)$	$196,10^3$
Al^{3+}	0,57	$159,10^2$	—	—	$612,10^2$
Ti^{4+}	0,64	$55,10^2$	—	—	$140,10^2$
Fe^{3+}	0,67	$172,10^2$	—	—	$281,10^2$
Mg^{2+}	0,78	$929,10^2$	$(132,10^3)$	$(960,10^2)$	$888,10^2$
Fe^{2+}	0,83	$414,10^2$	$(190,10^3)$	$(638,10^2)$	$678,10^2$
Na^{1+}	0,98	$25,10^2$	—	—	$153,10^2$
Ca^{2+}	1,06	$148,10^3$	—	$(155,10^3)$	$843,10^2$
K^{1+}	1,33	—	—	—	$52,10^2$
Be^{2+}	0,34	*	*	*	*
Ga^{3+}	0,62	6	1	8	15
Cr^{3+}	0,64	2500	200	1500	800
V^{3+}	0,65	250	100	200	300
Mo^{4+}	0,68	*	3	*	*
Li^{1+}	0,78	5	2	5	8
Ni^{2+}	0,78	90	300	200	100
Co^{2+}	0,82	30	100	70	40
Cu^{2+}	0,83	*	150	100	10
Sc^{3+}	0,83	30	*	50	20
Zr^{4+}	0,89	25	40	150	30
Mn^{2+}	0,91	(1 500)	—	—	(2000)
Y^{3+}	1,06	*	*	100	*
Sr^{2+}	1,27	30	10	30	300
Ba^{2+}	1,43	*	10	20	100
Rb^{1+}	1,49	*	*	*	*
$Ga \cdot 1\,000/Al$		0,4	—	—	0,2
$Ni \cdot 1\,000/Mg$		1,0	2,3	2,1	1,1
$Li \cdot 1\,000/Mg$		0,1	*	0,1	0,1
$Co \cdot 1\,000/Mg$		0,3	0,8	0,7	0,5
Fe^{2+}/Mg		0,4	1,4	0,7	0,8
$Co \cdot 1\,000/Fe^{2+}$		0,7	0,5	1,1	0,6
$Mn \cdot 1\,000/Fe^{2+}$		36	—	—	29
$Sc \cdot 1\,000/Fe^{2+}$		0,7	*	0,8	0,3
Fe^{3+}/Fe^{2+}		0,4	—	—	0,4
$Cr \cdot 1\,000/Fe^{3+}$		145	—	—	28
$V \cdot 1\,000/Fe^{3+}$		15	—	—	11
$Sr \cdot 1\,000/Ca$		0,2	—	0,2	3,6
$Sr \cdot 1\,000/Ca + K$		0,2	—	0,2	3,4
$Ba \cdot 1\,000/K$		*	—	—	19
$Ba \cdot 1\,000/K + Ca$		*	—	*	1,1
$Rb \cdot 1\,000/K$		*	*	*	*

Содержания La, Ag, Ge, Pb во всех случаях ниже пределов чувствительности анализа (для La — 30, Ag — 1, Ge — 10, Pb — 10 частей на миллион).

1 — авгит из перидотита (см. табл. 14, колонка 1); комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
2 — гиперстен из пироксеново-слюдяного диорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
3 — авгит из пироксеново-слюдяного диорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
4 — роговая обманка из горнблендита (давайнита) (см. табл. 14, колонка 2); комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

Таблица 15

5	6	7	8	9	10	11	Чувствительность
$194,10^3$	$216,10^3$	$205,10^3$	$204,10^3$	$214,10^3$	$203,10^3$	$235,10^3$	
$644,10^2$	$434,10^2$	$451,10^2$	$424,10^2$	$410,10^2$	$488,10^2$	$252,10^2$	
$154,10^2$	$88,10^2$	$100,10^2$	$76,10^2$	$104,10^2$	$58,10^2$	$67,10^2$	
$283,10^2$	$273,10^2$	$334,10^2$	$340,10^2$	$295,10^2$	$307,10^2$	$213,10$	
$686,10^2$	$760,10^2$	$747,10^2$	$838,10^2$	$772,10^2$	$838,10^2$	$970,10^2$	
$937,10^2$		$979,10^2$	$846,10^2$	$870,10^2$	$796,10^2$	$660,10^2$	
$137,10^2$	$(148,10^2)$	$(148,10^2)$	$(156,10^2)$	$151,10^2$	$182,10^2$	$(111,10^2)$	
$831,10^2$	$863,10^2$	$828,10^2$	$869,10^2)$	$830,10^2$	$916,10^2$	$884,10^2$	
$48,10^2$	$(33,10^2)$	$(42,10^2)$	$(50,10^2)$	$77,10^2$	$48,10^2$	$(17,10^2)$	
*	*	*	10?	*	*	20	10
15	15	15	20	30	15	20	1
500	400	400	200	400	300	150	2
100	250	100	100	300	150	150	5
*	*	*	*	*	*	*	1
5	10	15	20	30	10	30	1
80	100	80	80	100	80	150	2
30	25	20	25	30	25	40	2
—	—	—	—	—	25	20	10
10	15	30	30	30	15	30	10
30	200	150	100	150	50	70	10
(3 000)	3 400	3 900	4 300	2 400	3 000	3 000	10
*	50	50	*	*	*	50	30
300	100	80	50	200	150	30	10
100	100	80	20	100	60	60	5
*	*	*	*	30	*	25	20
0,2	0,3	0,3	0,5	0,7	0,3	0,8	
1,2	1,3	1,1	1,0	1,3	1,0	1,5	
0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,1	0,3	
0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	
1,4	1,2	1,3	1,0	1,1	0,9	0,7	
0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,6	
32	38	40	51	28	38	45	
0,1	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2	0,5	
0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	0,3	
18	15	12	6	14	10	7	
4	9	3	3	10	5	7	
3,6	1,2	1,0	0,6	2,4	1,6	0,3	
3,4	1,1	0,9	0,5	2,2	1,6	0,3	
21	(30)	(19)	(4)	13	12	(35)	
1,1	(1,1)	(0,9)	(0,2)	1,1	0,6	(0,7)	
*	*	*	*	4	*	(15)	

5 — роговая обманка из среднезернистого аппинитового диорита (см. табл. 14, колонка 5); комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
6 — роговая обманка из ксенолитового диорита (см. табл. 14, колонка 7); комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
7 — роговая обманка из среднезернистого гранодиорита (см. табл. 14, колонка 8); комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
8 — роговая обманка из порфирового гранодиорита (см. табл. 14, колонка 9); комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
9 — роговая обманка из тоналита (см. табл. 14, колонка 10); комплекс Морвен-Строншен.
10 — роговая обманка из гранодиорита (см. табл. 14, колонка 11); комплекс Морвен-Строншен.
11 — роговая обманка из гранодиорита (см. табл. 14, колонка 13); Бен-Невис.

Таблица 16

СОСТАВ БИОТИТОВ КАЛЕДОНСКИХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Окислы, элементы, группы, показатель преломления	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO_2	39,44	37,74	35,64	34,50	37,12	37,16	34,00	34,33	34,64	35,47	33,48	36,88	32,98	36,32	34,96	34,96
TiO_2	5,08	3,54	3,11	3,12	3,84	3,28	3,66	3,63	3,48	3,25	6,19	4,04	3,32	3,42	4,60	3,99
Al_2O_3	10,58	13,49	14,43	15,58	13,86	13,92	15,61	14,80	16,30	13,99	14,76	13,80	19,67	14,66	13,05	15,29
Fe_2O_3	1,53	3,41	4,41	7,04	3,92	2,39	3,09	2,48	3,22	3,40	6,00	2,97	1,67	4,80	2,52	2,90
FeO	10,97	14,86	15,84	16,91	14,64	14,36	18,37	19,07	19,94	13,17	11,64	15,53	20,25	14,74	17,41	18,30
MnO	Следы	0,26	Следы	Следы	0,35	0,34	0,36	0,35	0,31	0,25	0,75	0,12	0,38	0,34	0,33	0,39
MgO	16,87	12,71	13,69	11,80	14,14	15,66	9,41	11,62	8,23	14,32	12,96	11,95	8,18	12,38	13,75	10,42
CaO	1,08	1,72	0,59	—	Следы	Следы	1,10	1,56	1,03	1,02	0,95	0,84	Следы	Следы	Следы	1,11
Na_2O	—	—	—	—	0,63	0,57	—	0,65	0,80	—	—	—	—	0,90	—	0,41
K_2O	—	—	—	—	8,84	7,85	—	8,16	7,90	—	—	—	—	8,63	—	7,99
H_2O^+	—	—	—	—	1,54	2,38	—	2,32	2,88	—	—	—	3,24	2,72	2,92	3,07
F	—	—	—	—	—	—	—	2,38	1,69	—	—	—	—	—	—	1,17
Количество атомов на основе (O, OH, F) = 24																
Si	5,84	5,70	5,42	5,28	5,61	5,58	5,27	5,26	5,34	5,40	5,03	5,57	5,08	5,48	5,35	5,34
Al	1,85	2,30	2,57	2,72	2,39	2,42	2,73	2,69	2,66	2,50	2,62	2,43	2,92	2,52	2,35	2,66
Al	—	0,09	—	0,09	0,07	0,03	0,11	—	0,29	—	—	0,01	0,65	0,09	—	0,10
Ti	0,26	0,40	0,36	0,36	0,43	0,37	0,42	0,42	0,40	0,37	0,35	0,45	0,38	0,39	0,23	0,46
Fe^{3+}	0,16	0,38	0,51	0,81	0,43	0,27	0,35	0,29	0,37	0,38	0,69	0,34	0,20	0,54	0,29	0,34
Fe^{2+}	1,35	1,88	2,01	2,16	1,84	1,80	2,37	2,45	2,57	1,67	1,46	1,96	2,60	1,86	2,22	2,35
Mg	3,74	2,88	3,12	2,71	3,20	3,52	2,18	2,66	1,89	3,27	2,92	2,71	1,88	2,80	3,15	2,38
Mn	Следы	0,04	Следы	Следы	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,03	0,09	0,02	0,05	0,05	0,05	0,05
Ca	0,18	0,27	0,10	—	Следы	Следы	0,18	0,26	0,17	0,16	0,15	0,14	Следы	Следы	Следы	0,18
Na	(0,18)	(0,18)	(0,18)	(0,15)	0,18	0,16	(0,18)	0,19	0,24	(0,18)	(0,18)	(0,18)	(0,24)	0,27	(0,18)	0,12
K	(1,70)	(1,63)	(1,64)	(1,56)	1,70	1,51	(1,75)	1,60	1,56	(1,72)	(1,69)	(1,70)	(1,66)	1,67	(1,74)	1,56
OH	(3,94)	(3,23)	(3,25)	(3,05)	1,56	2,38	(4,12)	2,38	2,97				3,33	2,74	2,97	3,14
F					(0,96)	(1,08)		1,17	0,83	(4,10)	(4,00)	(4,02)	(0,48)	(0,82)	(0,71)	0,57
z	8,00[1]	8,00	7,99	8,00	8,00	8,00	8,00	7,95	8,00	7,90	8,00[4]	8,00	8,00	8,00	8,00[5]	8,00
Y	5,51	5,67	6,00	6,13	6,01	6,03	5,48	6,09[2]	5,73[3]	5,72	5,51	5,49	5,76	5,73	5,94	5,88[6]
X	(2,06)	(2,08)	(1,92)	(1,71)	1,88	1,67	(2,11)	2,05	1,97	(2,06)	(2,02)	(2,02)	(1,90)	1,94	(1,92)	1,86
n_m	1,640	1,645	1,649	1,655	1,646	1,643	1,653	1,651	1,652	1,645	1,650	1,650	1,658	1,652	1,642	1,646

[1]) Включая Ti 0,31.
[2]) Включая Li 0,22.
[3]) Включая Li 0,17.
[4]) Включая Ti 0,35.
[5]) Включая Ti 0,30.
[6]) Включая Li 0,20.

1 — из пироксеново-слюдяного диорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, анализ 1]).
2 — из ксенолитового диорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, анализ 2]).
3 — из среднего гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, анализ 2]).
4 — из порфиритового гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (Нокколдс [47, анализ 4]).
5 — из тонталита; комплекс Морвен-Строншен.
6 — из гранодиорита; комплекс Морвен-Строншен.
7 — из „гранита" (адамеллита); комплекс Морвен-Строншен.
8 — из тоналита; комплекс Керсфейрн (Дир [14, анализ II]).
9 — из гранита; комплекс Керсфейрн (Дир [14, анализ I]).
10 — из внешнего „гранита" (гранодиорита); Бен-Невис.
11 — из внутреннего „гранита" (адамеллита); Бен-Невис.
12 — из пироксеново-слюдяного диорита; Аррочарский комплекс.
13 — из мусковитово-биотитового адамеллита; Мой, Инвернессшир.
14 — из порфирового гранодиорита, контаминированного осадочным материалом; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
15 — из тоналита, контаминированного осадочным материалом; комплекс Этив, Лох-Аве.
16 — из роговообманковой породы; комплекс Керсфейрн (Дир [14, анализ III]).

Таблица 17

ГЛАВНЫЕ И РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СЛЮДАХ КАЛЕДОНСКИХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД
(все значения даны в частях на миллион)

Элемент, формула отношений элементов	Ионный радиус, Å	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Чувствительность
Si^{4+}	0,39	$184,10^3$	$176,10^3$	$166,10^3$	$161,10^3$	$169,10^3$	$173,10^3$	$174,10^3$	$159,10^3$	$166,10^3$	$156,10^3$	$154,10^3$	$(199,10^3)$	$172,10^3$	$163,10^3$	
Al^{3+}	0,57	$560,10^2$	$714,10^2$	$764,10^2$	$825,10^2$	$776,10^2$	$717,10^2$	$737,10^2$	$826,10^2$	$741,10^2$	$781,10^2$	$104,10^3$	$178,10^2$	$731,10^2$	$691,10^2$	
Ti^{4+}	0,64	$305,10^2$	$212,10^2$	$187,10^2$	$187,10^2$	$205,10^2$	$230,10^2$	$197,10^2$	$220,10^2$	$195,10^2$	$371,10^2$	$199,10^2$	$(53,10^2)$	$242,10^2$	$276,10^2$	
Fe^{3+}	0,67	$107,10^2$	$239,10^2$	$309,10^2$	$493,10^2$	$336,10^2$	$274,10^2$	$167,10^3$	$216,10^2$	$238,10^2$	$420,10^2$	$117,10^3$	$(49,10^2)$	$208,10^2$	$176,10^2$	
Mg^{2+}	0,78	$101,10^3$	$767,10^2$	$821,10^2$	$708,10^2$	$743,10^2$	$848,10^2$	$940,10^2$	$565,10^2$	$859,10^2$	$778,10^3$	$491,10^2$	$(94,10^2)$	$717,10^2$	$825,10^2$	
Fe^{2+}	0,83	$853,10^2$	$115,10^2$	$123,10^3$	$132,10^3$	$115,10^3$	$114,10^3$	$112,10^3$	$143,10^3$	$102,10^3$	$905,10^2$	$157,10^3$	$(114,10^2)$	$121,10^3$	$135,10^3$	
Na^{1+}	0,98	$(44,10^2)$	$(44,10^2)$	$(44,10^2)$	$(37,10^2)$	$67,10^2$	$47,10^2$	$42,10^2$	$(44,10^2)$	$(44,10^2)$	$(44,10^2)$	$59,10^2$	$(118,10^2)$	$(44,10^3)$	$(43,10^2)$	
Ca^{2+}	1,06	$77,10^2$	$123,10^2$	$34,10^2$	—	Следы	Следы	Следы	$79,10^2$	$73,10^2$	$68,10^2$	Следы	$(57,10^2)$	$60,10^2$	Следы	
K^{1+}	1,33	$(747,10^2)$	$(706,10^2)$	$(706,10^2)$	$(664,10^2)$	$716,10^2$	$734,10^2$	$652,10^2$	$(730,10^2)$	$(730,10^2)$	$(730,10^2)$	$702,10^2$	$(770,10^2)$	$(730,10^2)$	$(739,10^2)$	
Ga^{3+}	0,62	12	20	35	50	35	20	25	45	40	30	45	100	10	30	1
Cr^{3+}	0,64	800	400	350	100	150	200	500	150	200	25	200	50	100	50	2
V^{3+}	0,65	400	100	200	200	200	400	300	300	250	100	200	500	1 000	300	5
Li^{1+}	0,78	80	250	250	250	300	800	400	800	500	500	250	10	70	300	1
Ni^{2+}	0,78	150	100	50	80	45	150	100	30	120	35	30	*	70	50	2
Co^{2+}	0,82	40	40	20	30	20	30	35	15	30	20	15	*	30	20	2
Cu^{2+}	0,83	300	—	*	*	*	20	—	*	10	—	*	*	—	—	10
Sc^{3+}	0,83	*	10	*	*	*	*	*	15	10	20	20	10	*	20	10
Zr^{4+}	0,89	20	30	*	15	20	*	15	50	*	70	*	*	*	100	10
Mn^{2+}	0,91	(1 000)	2 000	(1 500)	(3 000)	(2 600)	2 700	2 600	2 800	1 900		2 900	(200)	930	2 500	10
Y^{3+}	1,06	*	*	*	*	*	*	*	*	*	100?	200	*	*	*	30
Ag^{1+}	1,13	5?	*	*	*	?	*	*	*	?	*	*	*	*	*	1
Sr^{2+}	1,27	100	100	80	70	70	80	100	50	30	200	70	30	30	80	10
Ba^{2+}	1,43	3 000	3 000	3 000	1 000	2 500	2 500	2 000	1 500	5 000	8 000	2 000	2 000	4 000	3 000	5
Rb^{1+}	1,49	1 000	1 500	1 500	2 000	800	1 000	1 500	2 500	1 500	1 500	1 000	150	400	800	20
Ga · 1 000/Al		0,2	0,3	0,5	0,6	0,5	0,3	0,3	0,5	0,5	0,4	0,4	(0,6)	0,1	0,4	
Ni · 1 000/Mg		1,5	1,3	0,6	1,1	0,6	1,8	1,1	0,5	1,4	0,5	0,6		1,0	0,6	
Li · 1 000/Mg		0,8	3,3	3,0	3,5	4,0	9,4	4,3	14,2	5,8	6,4	5,1	(1,1)	1,0	3,6	
Co · 1 000/Mg		0,4	0,5	0,2	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3		0,4	0,2	
Fe^{2+}/Mg		0,8	1,5	1,5	1,9	1,5	1,3	1,2	2,5	1,2	1,2	3,2		1,7	1,6	
Co · 1 000/Fe^{2+}		0,5	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2	0,1		0,2	0,1	
Mn · 1 000/Fe^{2+}		12	17	12	23	23	24	23	20	19	64	18		8	18	
Sc · 1 000/Fe^{2+}		*	0,1	*	*	*	*	*	0,1	0,1	0,2	0,1		*	0,1	
Fe^{3+}/Fe^{2+}		0,13	0,21	0,25	0,37	0,29	0,24	0,15	0,15	0,23	0,46	0,07		0,17	0,13	
Cr · 1 000/Fe^{3+}		75	17	11	2	4	7	30	7	8	0,6	17	(10)	5	3	
V · 1 000/Fe^{3+}		37	4	6	4	6	15	18	14	11	2	17	(100)	48	17	
Sr · 1 000/Ca		13	8	24	—	—	—	—	6	4	29	—	(5)	5	—	
Sr · 1 000/Ca + K		(1,2)	(1,2)	(1,1)	(1,1)	1,0	1,1	1,5	(0,6)	(0,4)	(2,5)	1,0	(0,4)	(0,4)	1,1	
Ba · 1 000/K		(40)	(42)	(42)	(15)	35	34	31	(21)	(68)	(110)	28	(26)	(55)	(41)	
Rb · 1 000/K		(13)	(21)	(21)	(30)	11	14	23	(34)	(21)	(21)	14	(2)	(5)	(11)	

Содержание Mo, La, Pb, Ge, Be ниже предела чувствительности во всех случаях.

1 — биотит из пироксеново-слюдяного диорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (см. табл. 16, колонка 1).

2 — биотит из ксенолитового диорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (см. табл. 16, колонка 2).

3 — биотит из среднезернистого гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (см. табл. 16, колонка 3).

4 — биотит из порфирового гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (см. табл. 16, колонка 4).

5 — биотит из порфирового гранодиорита, контаминированный осадками; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн (см. табл. 16, колонка 14).

6 — биотит из тоналита; комплекс Морвен-Строншен (см. табл. 16, колонка 5).

7 — биотит из гранодиорита; комплекс Морвен-Строншен (см. табл. 16, колонка 6).

8 — биотит из „гранита" (адамеллита); комплекс Морвен-Строншен (см. табл. 16, колонка 7).

9 — биотит из порфирового внешнего „гранита" (гранодиорита); Бен Невис (см. табл. 16, колонка 10).

10 — биотит из внутреннего „гранита" (адамеллита); Бен Невис (см. табл. 16, колонка 11).

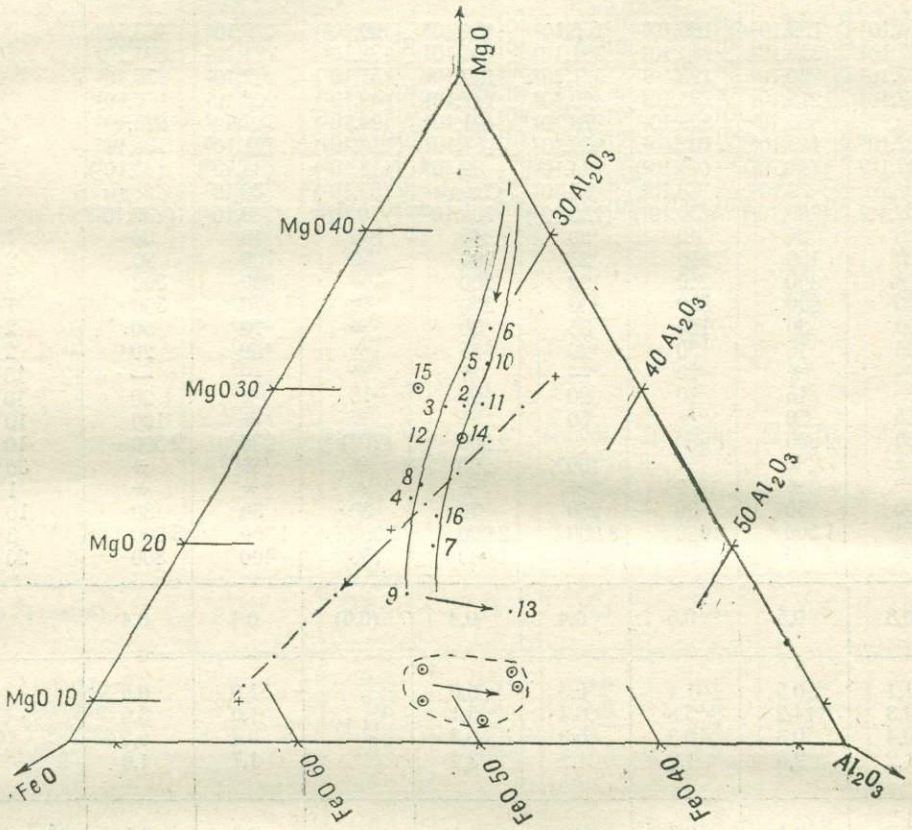
11 — биотит из адамеллита; Мой, Инвернессшир (см. табл. 16, колонка 13).

12 — мусковит из адамеллита, Мой, Инвернессшир.

13 — биотит из пироксеново-слюдяного диорита; Аррочарский комплекс (см. табл. 16, колонка 12).

14 — биотит из тоналита (карьерная интрузия), контаминированный осадками; комплекс Глен-Этив (см. табл. 16, колонка 15).

изменения в составе биотитов могут быть показаны на такой же треугольной диаграмме, как и для роговых обманок. Данные анализов биотитов нанесены на фиг. 7, они следуют вполне определенному направлению, за исключением биотита из мусковитово-биотитового адамеллита, где проявляется осложнение благодаря кристаллизации мусковита. Из



Ф и г. 7. Часть треугольной диаграммы (с вершинами MgO, общее железо в виде FeO и Al_2O_3), показывающая изменения в составе и положении биотитов каледонских изверженных пород.

Номера соответствуют табл. 16. Кружками обозначены биотиты из пород, контаминированных осадочным материалом. Биотиты из магматических пород Уайт Маунтин (White Mountain) отмечены крестиками, а направление их изменения отмечено пунктирной линией. Площадь, ограниченная пунктиром в нижней части рисунка, включает биотиты из гранитов Дартмура; изменения в составе биотитов из безмусковитовых пород, по отношению к биотитам из мусковитовых, показаны стрелками.

других биотитов, связанных с интрузиями, нам известны биотиты из пород магматического комплекса Уайт Маунтин (Чепмен и Вильямс [10]) и из дартмурских гранитов (Бремел и Харвуд [7]). Комплекс Уайт Маунтин сложен породами щелочной серии, в них состав биотитов совсем иной. Дартмурские граниты относятся преимущественно к мусковитсодержащим гранитам. Составы биотитов тех и других пород нанесены на фиг. 7. Интересно отметить, что состав биотитов из безмусковитовых пород Дартмура находится на продолжении общего направления полосы точек составов каледонских биотитов, в то время как общая тенденция изменения состава биотита из безмусковитовых пород по отношению к породам мусковитовым сохраняет в обеих сериях пород одно и то же направление.

Все биотиты подчиняются структурной формуле группы слюд, наибольшее несоответствие отмечается для чисел 4 и 7, где X-группа низка, а Y-группа немного высока. Биотиты в основном содержат Y-группу, лежащую между числами 5 и 6, если рассчитывать на основе 24 (O, OH и F) (ср. Дир [14 стр. 499]), фактическое значение зависит от степени замещения двухвалентных ионов другими, с высшими зарядами. Все биотиты здесь содержат Y-группу, лежащую между этими пределами.

Количество алюминия, замещающего кремний в z-группе, во всех случаях, за исключением трех образцов (анализы 1, 11 и 15), выше 2, необходимых для уравновешивания X-группы. Последние три биотита значительно обогащены титаном, и часть его может входить в z-группу, если эта группа имеет нормальную величину 8. Подобные биотиты встречаются. Можно сослаться на титансодержащий биотит нефелиново-слюдяного порфира Катценбуккеля (Фрейнденберг [22]), флогопит из слюдяного перидотита Поунте Кревес (Якоб [37]) и некоторые лепидомеланы, например из нефелинового сиенита Маунт Ройял, Квебек (Фаунлей [21]), из щелочного гранита Кейн Энн, Массачусетс (Кларк [11]) и из Бревика, Норвегия (Кунитц [39]).

Практически весь алюминий в биотитах замещает кремнезем в z-группе и только в высокоалюминиевых образцах заметное количество его входит в Y-группу. Избыток алюминия свыше 2 в z-группе частично используется для уравновешивания Ca^{2+}, когда он замещает K^{1+} в X-группе, а остаток, повидимому, уравновешивает часть замещений высшей валентности в Y-группе.

В табл. 17 приведены определения рассеянных элементов в большинстве этих биотитов. Рассматривая сначала биотиты нормальных пород комплекса Гарабал-Хилл — Глен-Файн (анализы 1—4), можно видеть прогрессивное возрастание содержания галлия, марганца и рубидия от ранних к поздним биотитам. Содержание лития быстро возрастает в ранних стадиях, затем оно остается более или менее постоянным. Количество хрома, ванадия, меди, никеля, кобальта и стронция понижается в этом же направлении, а содержание бария сначала относительно постоянно и понижается в позднем биотите.

Подобное соотношение наблюдается и в биотитах комплекса Морвен-Строншен. Ванадий, никель и кобальт содержатся в значительном количестве в первых двух биотитах, если сравнивать с биотитом из соответствующей породы Гарабал-Хилла (анализ 3). Возможно, что магма, из которой кристаллизовались эти биотиты, подверглась контаминации за счет более раннего аппинитового материала. Высокое содержание лития в анализе 6 не находит объяснения. Некоторый интерес представляет сравнение раннего и позднего биотита из пород Бен-Невиса. Содержание многих рассеянных элементов резко различно в раннем и позднем биотите, как указывалось выше, но для бария и стронция наблюдаются обратные соотношения — они концентрируются в позднем биотите. Кроме того, в этом биотите из внутреннего «гранита» Бен-Невиса исключительно высоко содержание марганца, титана и окисного железа. Необычный состав данного биотита, вероятно, связан с тем, что внутренний «гранит» является тонкозернистой породой с резким контактом, указывающим на его быстрое охлаждение. При этих условиях биотит мог образовываться при отсутствии равновесия с магмой и обогащаться такими элементами, как титан, барий, и до некоторой степени магнием, характеризующим ранние биотиты. Подобное соотношение видно в биотите из стекловатого риолита района Пьедра, Сан-Хуан, Колорадо (Ларсен и др. [41]). В этом биотите следовало бы ожидать обогащения железом и низкого содержания титана, но химические анализы показали, что в нем содержится

свыше 15% магния, почти 5% двуокиси титана. Более того, отношение окисного железа к закисному здесь так же высоко, как и в биотите из внутреннего «гранита» Бен Невиса; в дальнейшем убедимся, что калиевый полевой шпат этого «гранита» также имеет аномальный состав.

Анализ 13 раннего биотита показывает подобную картину, кроме того, показывает, что хрома и стронция в этом биотите меньше, а ванадия больше, чем обычно. Анализ 11 относится к позднему биотиту. Анализ 5 можно сравнить с анализом 4 — биотита из неконтаминированного гранодиорита. Основное различие между ними состоит в низком содержании галлия, более высоком — бария и низком — рубидия в биотите из контаминированной породы. Для скандия характерна резкая тенденция к накоплению в более поздних биотитах (анализы 8, 10, 11) (Офтедаль [53]). Интересно наличие в некоторых биотитах следов серебра.

Когда мы рассматривали поведение рассеянных элементов по отношению к главным, имеющим сходные ионные радиусы, было отмечено, что отношения Ga/Al и Li/Mg повышаются в более поздних биотитах по сравнению с ранними; отношения Mn/Fe^{3+} и Rb/K обычно повышаются в том же направлении. С другой стороны, отношения Ni/Mg, Co/Fe^{2+} и Ba/K (за исключением биотитов Бен-Невиса) понижаются от ранних биотитов к поздним. Такие тенденции изменения различных отношений согласуются с правилами Гольдшмидта. Отношения Cr/Fe^{3+}, V/Fe^{3+} и $Sr/K + Ca$ более изменчивы, но показывают общее понижение от ранних биотитов к поздним в любой интрузии. Этого опять-таки следовало ожидать.

Хлориты. Как уже было отмечено, во многих образцах биотиты частично хлоритизированы. Для хлоритов были лишь определены показатели преломления, химические анализы не производились. Все хлориты изученных пород в шлифах имеют бледнозеленый цвет, обладают низким двупреломлением, аномальной интерференционной окраской и относятся к группе пеннина. Если нанести на диаграмму точки показателей преломления n_m хлоритов в зависимости от n_m биотитов, по которым они образовались, то точки n_m хлоритов располагаются по прямой линии. Таким образом, состав хлорита отчетливо зависит от состава того биотита, из которого он образовался.

Титаниты. Спектрографические исследования рассеянных элементов в титанитах сведены в табл. 18, куда включено также для сравнения несколько анализов титанитов из других районов и иного парагенезиса. В большинстве титанитов каледонских пород наблюдаются незначительные отклонения, так как этот минерал находится в породах, не отличающихся значительно по составу, за исключением анализов 1 и 2. Последние взяты из более ранних пород, но, к сожалению, из-за отсутствия достаточного количества материала не определялись количественно. Были проделаны только качественные анализы, из которых видно, что самый ранний титанит содержит меньше иттрия и лантана и больше ванадия, чем последующие титаниты. Более того, в ранних титанитах появляется небольшое количество галлия, а содержание этого элемента в позднем титаните лежит ниже предела чувствительности. Титаниты, исследованные для сравнения (А—Г в табл. 18), имеют парагенезис, отличный от каледонских титанитов. Первые два связаны с апатитовыми рудными жилами района Крагеро; В — взят из метаморфизованного известняка и Г — из жил альпийского типа. В последнем интересно присутствие значительного количества хрома и ванадия, но в остальном, как в В, так и в Г, содержание редких элементов низкое, в соответствии с их низкотемпературным происхождением. Образцы Крагеро, с другой стороны, сравнительно богаты рассеянными элементами, особенно иттрием,

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ТИТАНИТАХ КАЛЕДОНСКИХ ИЗВЕРЖЕННЫХ И ДРУГИХ ПОРОД, А ТАКЖЕ В ЦИРКОНЕ

(все значения даны в частях на миллион)

Элемент	Ионный радиус, Å	1	2	3	4	5	6	7	А	Б	В	Г	8
Ga^{3+}	0,62	+	+	5	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr^{3+}	0,64	—	—	200	100	200	250	200	*	30	*	300	30
V^{3+}	0,65	+ + +	+ +	300	300	300	300	300	5 000	300	60	500	300
Mo^{4+}	0,68	+	+	20	25	20	40	30	*	*	*	*	15
Sn^{4+}	0,74	—	—	—	—	—	—	—	200	800	30	5	—
Li^{1+}	0,78	—	—	—	—	*	*	2	2	*	*	*	*
Ni^{2+}	0,78	*	+	30	15	5	10	5	*	*	*	*	*
Co^{2+}	0,82	*	+	10	10	10	5	5	*	5	*	5	*
Cu^{2+}	0,83	+	—	30	—	—	—	—	*	*	*	*	10
Sc^{3+}	0,83	—	—	30	30	30	20	10	*	10	*	*	*
Zr^{4+}	0,89	+	+ + +	500	1 000	500	1 500	1 500	100	*	400	*	Главный
Mn^{2+}	0,91	—	—	1 000	1 000	700	700	1 000	Высокое	*	Высокое	20	100
Y^{3+}	1,06	+	+ + +	700	500	400	500	1 000	1% +	700	70	*	*
La^{3+}	1,22	+	+ + +	700	500	500	600	1 000	30	*	30	*	*
Sr^{2+}	1,27	—	—	50	50	80	80	30	*	*	10	*	10
Pb^{2+}	1,32	—	+ +	10	30	30	20	20	30	30	*	*	*
Ba^{2+}	1,43	—	—	150	*	*	*	*	*	*	*	10	*

Содержание Ag, Be, Ge, Rb ниже *предела* чувствительности во всех случаях.

1 — титанит из грубозернистого *диорита*; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

2 — титанит из ксенолитового диорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

3 — титанит из среднезернистого гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

4 — титанит из порфирового гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

5 — *титанит* из тоналита; комплекс Морвен-Строншен.

6 — титанит из гранодиорита; комплекс Морвен-Строншен.

7 — титанит из порфирового внешнего „гранита" (*гранодиорита*); Бен Невис.

А — титанит *темнокоричневый*, Крагеро, Норвегия.

Б — титанит бледножелто-коричневый; Крагеро, Норвегия.

В — титанит темнокоричневый; Эганвилл, Онтарио.

Г — титанит желтовато-зеленый; *Швейцария*.

8 — *циркон* грубозернистый из аппинитового диорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.

ванадием и оловом. Все эти титаниты содержат олово. Олово найдено в титаните Офтедалем [51], и в предельных случаях, таких, как титанит из оловоносного пегматита, описанного Рамдором [55], его содержание может достигать 10%. Поэтому кажется вероятным, что олово должно присутствовать и в титанитах из каледонских пород. Так, олово было определено в количестве до 50 частей на миллион в небольшом количестве титанита, отобранном вручную непосредственно из породы.

Циркон. Только 1 образец циркона был отделен в количестве, достаточном для количественного спектрографического анализа, а именно из крупнозернистого аппинитового диорита комплекса Гарабал-Хилл — Глен-Файн (табл. 18, колонка 8). Большой интерес представляет отрицательный характер результатов. Ванадий и марганец присутствуют в умеренном количестве, имеется немного хрома, меди, молибдена и стронция, но содержание остальных рассеянных элементов ниже предела чувствительности метода. Отсутствие иттрия и лантана интересно в том отношении, что иттрий и церий спектрографически определены в цирконах из гранитов (Морган и Ауэр [46]), тогда как разновидности циркона из гранитных пегматитов богаты редкими землями.

Апатиты. Апатиты из различных пород сведены в табл. 19. Мы не обладали достаточным количеством материала для количественного определения всех элементов. Поэтому интенсивность линий некоторых элементов отмечена лишь крестиками. Апатиты, очевидно, не присутствуют в ранних бесполевошпатовых аккумулятивных породах, но их присутствие отмечено в ранних полевошпатовых аккумулятивных породах и в более поздних аппинитовых породах. Они присутствуют во всех породах, лежащих на линии ликвидуса развивающейся магмы.

Первые три апатита взяты из аккумулятивных пород и содержат большое количество иттрия, от умеренного до высокого, лантана и стронция и очень мало бария. Они содержат некоторое количество марганца и только следы меди, исключая апатит из габбро (анализ 1), в котором последний элемент сравнительно распространен. Это единственный апатит, имеющий серый цвет из-за присутствия мелких темных включений, в которых чаще концентрируется медь, чем в самом апатите. В апатитах из тоналитов и гранодиоритов (анализы 4—6, 9) лантан более обилен, иттрия много меньше, стронция немного меньше, а содержание бария остается очень низким. Наконец, в апатитах из адамеллитов (анализы 7 и 10) содержание иттрия становится более значительным, несколько повышается содержание бария, но содержание лантана, а также стронция несколько понижается. Числа для циркония заключены в скобки, так как присутствие этого элемента обусловлено примесью циркона в апатите.

Таким образом, переходя от ранних апатитов к поздним, мы наблюдаем сначала понижение количества иттрия, а затем заметное его увеличение, содержание лантана переходит через максимум и затем падает, количество стронция понижается более или менее равномерно, содержание бария остается постоянным и только в поздней стадии повышается. Содержание марганца несколько увеличивается в поздних апатитах; ванадий встречается спорадически в виде следов в нескольких апатитах, главным образом промежуточного времени выделения.

Если распространение этих элементов определяется исключительно электростатическим зарядом и ионным радиусом, можно было бы ожидать обогащения поздних апатитов стронцием (Нолль [50]) и ранних иттрием, а лантан мог бы концентрироваться в тех и других в зависимости от того, что играет главную роль — электростатический заряд или ионный радиус. Тот факт, что они ведут себя диаметрально

Таблица 19

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В АПАТИТАХ КАЛЕДОНСКИХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

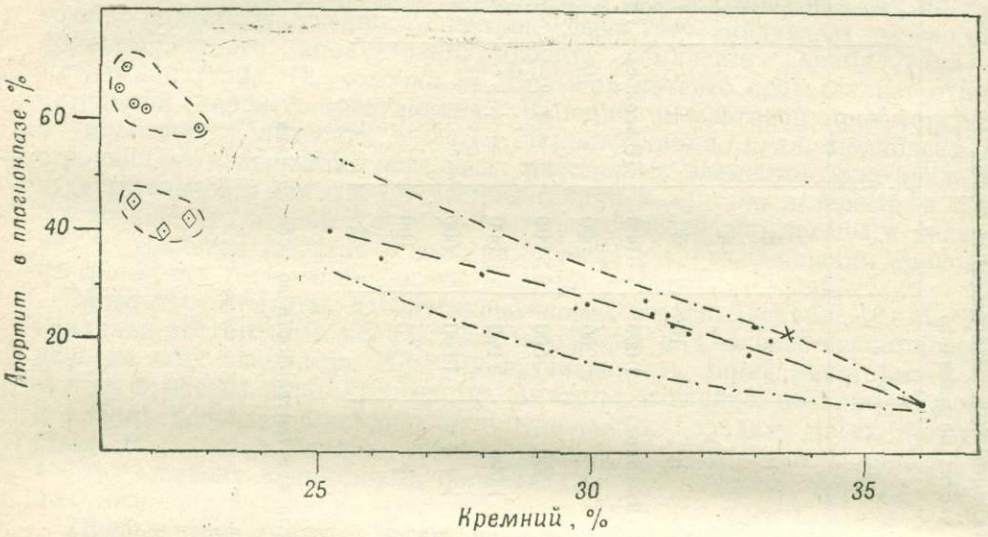
(все значения даны в частях на миллион)

Элемент	Ионный радиус, Å	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V^{3+}	0,65	*	*	10	10	10	*	*	+	*	*
Li^{1+}	0,78	1	*	*	—	—	*	*	—	3	*
Cu^{2+}	0,83	200	30	10	10	10	10	*	+	*	*
Zr^{4+}	0,89	(50)	*	(Высокое)	(Высокое)	(Высокое)	1 000	3 000	(Высокое)	(Высокое)	(Высокое)
Mn^{2+}	0,91	500	300	++	—	++	200	500	—	500	500
Y^{3+}	1,06	5 000	1 000	3 000	600	500	500	5 000	+++	700	5 000
La^{3+}	1,22	1 000	800	2 000	3 000	1 000	2 000	300	+++	3 000	200
Sr^{2+}	1,27	2 000	800	+++	—	+++	1 000	500	—	500	500
Ba^{2+}	1,43	5	5	+	—	+	5	100	—	*	20

Содержание Be, Ge, Ga, Cr, Ni, Co, Sc, Mo, Ag, Tl, Rb ниже предела чувствительности *во всех случаях.*

1—из крупнозернистого габбро; комплекс Гарабал-Хилл—Глен-Файн.
2—из крупнозернистого аппинитового диорита; комплекс Гарабал-Хилл—*Глен-Файн.*
3—из среднезернистого аппинитового диорита; комплекс *Гарабал-Хилл—Глен-Файн.*
4—из порфирового гранодиорита; комплекс *Гарабал-Хилл—Глен-Файн.*
5—из тоналита; комплекс *Морвен-Строншен.*
6—из гранодиорита; *комплекс Морвен-Строншен.*
7—из „гранита" (адамеллита); комплекс Морвен-Строншен.
8—из пироксенового слюдяного диорита; Аррочарский комплекс.
9—из порфирового внешнего „гранита" (гранодиорита); Бен Невис.
10—из мусковитово-биотитового адамеллита; Мой, Инвернесшир.

противоположно, может объяснить переход лантана через максимум; поведение иттрия и стронция не может быть объяснено таким путем. Это, повидимому, случай, при котором играет роль имеющаяся концентрация стронция. Хотя апатит начинает рано кристаллизоваться в данной породе, он характеризуется широким диапазоном кристаллизации, продолжающейся до появления полевых шпатов. В более поздних породах



Фиг. 8. Состав плагиоклазов каледонских глубинных пород. Средняя кривая показывает вычисленный средний состав плагиоклаза различных пород, лежащих на линии ликвидуса развивающейся магмы; крайние кривые дают приблизительные пределы зональности; крестом отмечен состав плагиоклаза мусковитово-биотитового адамеллита Моя; кружочки — плагиоклазы ранних аккумулятивных пород; ромбы — плагиоклаз роговообманковых аккумулятивных пород.

содержание калиевого полевого шпата все более увеличивается, он содержит значительное количество стронция и мало кальция. Вследствие этого отношение Sr/Ca уменьшается в кальциевых минералах, образующихся в той же породе. Иттрий ведет себя так, как и следовало ожидать — он накапливается в поздних апатитах. Концентрация иттрия здесь может быть связана с тем, что такие минералы, как титанит (а также роговая обманка и пироксен, которые иногда содержат иттрий), не присутствуют в значительном количестве, вследствие чего весь имеющийся в наличии иттрий может концентрироваться в апатите.

Плагиоклазы. Плагиоклазы в каледонских глубинных породах имеют состав от $Ab_{30}An_{70}$ до $Ab_{93}An_7$. Плагиоклазы пород, лежащих на предполагаемой линии ликвидуса развивающейся материнской магмы, нормально зональны, тогда как большинство плагиоклазов ранних аккумулятивных пород обычно показывает слабую зональность или ее отсутствие. Вычисленные средние составы и приблизительное изменение состава, связанное с зональностью ряда плагиоклазов из пород, лежащих на линии ликвидуса развивающейся магмы, показаны на фиг. 8, где нанесено содержание кремния в породах, в которых находятся плагиоклазы. Средний состав полевых шпатов характеризуется почти линейной зависимостью от содержания кремния в породе, за исключением плагиоклаза из мусковитово-биотитового адамеллита Моя, в то время как зональность прогрессивно уменьшается, так как средний состав плагиоклаза обогащается альбитом.

Плагиоклазы аккумулятивных пород не обнаруживают этой связи с содержанием кремния в породе. Они делятся на две группы: а) плагиоклазы, сравнительно богатые анортитовой молекулой и относящиеся к ранним пироксеновым аккумулятивным типам; б) плагиоклазы, менее обогащенные анортитовой молекулой и относящиеся к более поздним роговообманковым аккумулятивным типам. Средний состав плагиоклаза в пироксеново-слюдяном диорите предполагаемой материнской магмы около $Ab_{60}An_{40}$, и первый плагиоклаз, выпадающий из этого расплава, очевидно будет иметь состав $Ab_{25}An_{75}$ (Боуэн [5, фиг. 1]). Наиболее основной плагиоклаз, обнаруженный в аккумулятивных породах, имеет состав $Ab_{30}An_{70}$, который можно объяснить выпадением плагиоклаза из магмы в раннюю стадию, соответствующую по составу пироксеново-слюдяному диориту.

В некоторых из этих плагиоклазов были определены рассеянные элементы (*табл. 20*). Значения для главных составляющих, показанные в скобках, были получены путем подсчета среднего состава полевого шпата. Содержание галлия повышается в плагиоклазах более кислых пород, хотя содержание алюминия в этом же направлении понижается; другими словами, отношение Ga/Al выше в поздних плагиоклазах. Марганец концентрируется в ранних полевых шпатах в виде Mn^{2+}, замещающего Ca^{2+} или Na^{1+}. Мы допускаем, что он замещает Na^{1+} и даем отношение Mn/Na^{1+} в нижней части таблицы. Содержание стронция высоко во всех промежуточных и ранних плагиоклазах, но падает до некоторой степени в поздних. Содержание кальция, конечно, также падает в этом направлении, и отношение Sr/Ca повышается от ранних к поздним полевым шпатам, как и следовало ожидать, ввиду большего ионного радиуса стронция. Возможно, что это отношение уменьшается в позднейших полевых шпатах. Это несомненно в двух исследованных случаях (анализы 8 и 9), но для полной уверенности нужны более точные и многочисленные данные. Подобное изменение отношения Sr/Ca неудивительно, если принять во внимание, что калиевый полевой шпат в соответствующих породах может захватывать большое количество имеющегося стронция и относительно небольшое количество кальция.

Поведение бария более неравномерно; его количество очень низко в поздних и ранних полевых шпатах и более высоко в промежуточных, но плагиоклаз из крупнозернистого габбро является исключением (анализ 2). В большинстве полевых шпатов присутствуют немного лантана, несомненно, замещающего кальций, и следы свинца, возможно, замещающего калий, который всегда присутствует в небольшом количестве в плагиоклазе.

Большинство анализированных плагиоклазов содержит малые количества хрома, ванадия, меди, никеля и кобальта. Возможно, что ванадий и, может быть, хром замещают алюминий в полевошпатовой структуре, но это неприемлемо для других элементов. Они не имеют соответствующих ионных радиусов, чтобы замещать Ca^{2+} или Na^{1+}. Более того, они в основном отсутствуют в калиевых полевых шпатах (табл. 21). Исследование плагиоклазов показало, что они содержат мельчайшие темные полосочки и включения рудного минерала, и вышеупомянутые элементы концентрируются именно в последнем. Калиевый полевой шпат таких включений не содержит.

Все плагиоклазы, в которых в значительном количестве присутствует рубидий, несколько серицитизированы, и, как отмечалось выше, рубидий приурочен к этой вторичной белой слюде. За одним исключением, содержание лития в анализированных полевых шпатах грубо пропорционально содержанию рубидия, и, вероятно, литий также концентрируется

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПЛАГИОКЛАЗАХ КАЛЕДОНСКИХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД
(все значения даны в частях на миллион)

Таблица 20

Элементы, отношения содержаний элементов	Ионный радиус, Å	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Чувствительность
Al^{3+}	0,57	($160{,}10^3$)	($157{,}10^3$)	($144{,}10^3$)	($138{,}10^3$)	($135{,}10^3$)	($126{,}10^3$)	($126{,}10^3$)	($121{,}10^3$)	($123{,}10^3$)	
Na^{1+}	0,98	($327{,}10^2$)	($360{,}10^2$)	($482{,}10^2$)	($542{,}10^2$)	($571{,}10^2$)	($657{,}10^2$)	($657{,}10^2$)	($702{,}10^2$)	($686{,}10^2$)	
Ca^{2+}	1,06	($904{,}10^2$)	($850{,}10^2$)	($646{,}10^2$)	($547{,}10^2$)	($504{,}10^2$)	($361{,}10^2$)	($361{,}10^2$)	($288{,}10^2$)	($314{,}10^2$)	
Ga^{3+}	0,62	20	20	20	30	35	40	40	50	25	1
Cr^{3+}	0,64	10	10	8	*	15	*	7	5	5	2
V^{3+}	0,65	15	15	20	20	30	15	10	10	10	5
Li^{1+}	0,78	10	7	15	3	7	3	1	10	10	1
Ni^{2+}	0,78	*	10	10	*	20	*	*	5?	*	2
Co^{2+}	0,82	*	30	25	15	*	*	*	*	*	2
Cu^{2+}	0,83	—	30	80	—	30	—	—	—	—	10
Zr^{4+}	0,89	*	(40)	(400)	(15)	(30)	*	*	(100)	(30)	10
Mn^{2+}	0,91	200	200	400	80	150	50	*	40	100	10
La^{3+}	1,22	*	10	50	10	100	10	10	*	10	10
Sr^{2+}	1,27	3 000	3 000	3 000	3 000	3 000	3 000	3 000	1 500	2 000	10
Pb^{2+}	1,32	*	10	*	10	15	10	10	10	10	10
Ba^{2+}	1,43	400	1 500	800	200	1 500	1 200	1 000	400	600	5
Rb^{1+}	1,49	*	200	350	*	80	10	*	200	200	10
Средний состав плагиоклаза		An 63	An 59	An 45	An 38	An 35	An 25	An 25	An 20	An 22	
Ga · 1 000/Al		0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	
Mn · 1 000/Na		6	6	8	1,5	2,6	0,8	—	0,6	1,4	
Sr · 1 000/Ca		33	35	46	55	60	83	83	52	64	

Содержание Y, Ag, Mo, Be, Tl, Ge, Sc ниже предела чувствительности во всех случаях.

1—из гиперстенового габбро; комплекс Гарабал-Хилл—Глен-Файн.
2—из крупнозернистого габбро; комплекс Гарабал-Хилл—Глен-Файн.
3—из среднезернистого аппинитового диорита; комплекс Гарабал-Хилл—Глен-Файн.
4—из пироксеново-слюдяного диорита; Аррочарский комплекс.
5—из пироксеново-слюдяного диорита (более кислый тип); комплекс Морвен-Строншен, Карн-Чоиская интрузия
6—из тоналита; комплекс Морвен-Строншен.
7—из гранодиорита; комплекс Морвен Строншен.
8—из „гранита" (адамеллита); комплекс Морвен-Строншен.
9—из мусковитово-биотитового адамеллита, Мой, Инвернессшир.

во вторичной слюде и не является первичной составной частью плагиоклаза.

Калиевые полевые шпаты. В табл. 21 даны результаты определения рассеянных элементов в калиевых полевых шпатах. Содержания натрия и калия найдены по цифрам весовых определений их окислов; содержания алюминия вычислены по натрию и калию (показаны в скобках). В табл. 21 даны также составы полевых шпатов в виде ортоклазовых и альбитовых молекул; там же приведены углы оптических осей анализированных полевых шпатов. За двумя исключениями (анализы 8 и 9), валовой состав калиевого полевого шпата показывает сравнительно малые отклонения в пределах ряда. Однако ранний калиевый полевой шпат (например, анализ 11) несколько богаче натрием, чем поздний. Все они слабо микропертитовые, и большинство из них являются микроклинами с плохо выраженной решетчатой структурой в скрещенных николях. Углы оптических осей ортоклазов соответствуют углам альбита, согласно кривой Спенсера для «настоящих микропертитов» (Спенсер [58, фиг. 19]). Углы оптических осей микроклинов, исследованных Спенсером, показывают значительное отклонение при нанесении процентного состава натриевого полевого шпата (Спенсер [58, фиг. 4, стр. 461]), и это здесь подтверждается. Кроме того, оба эти полевых шпата и образцы Спенсера имеют меньшие углы оптических осей, чем большинство микроклинов.

Фенокристаллический калиевый полевой шпат много богаче альбитовой молекулой, чем калиевый полевой шпат из порфирового гранодиорита комплекса Гарабал-Хилл — Глен-Файн; фенокристаллический калиевый полевой шпат несколько богаче альбитовой молекулой, чем полевой шпат в более кислом адамеллите из комплекса Морвен-Строншен, и немного менее богат альбитовой молекулой, чем основная масса калиевого полевого шпата еще более кислого адамеллита Моя.

Вернемся теперь к рассеянным элементам. Содержание галлия мало изменяется, исключая полевой шпат поздней стадии из аплита (анализ 4), где его содержание увеличивается. Количество стронция уменьшается в позднем полевом шпате (анализы 7, 9, 10) и практически исчезает в полевом шпате из аплита. Барий ведет себя так же, но интересно отметить его концентрацию в фенокристах, которые по составу отличаются от основной массы калиевого полевого шпата породы (анализы 3А и 7А, табл. 21). Стронций, таким образом, не концентрируется. Содержание марганца, оставаясь очень низким, тем не менее, показывает некоторую концентрацию в наиболее ранних калиевых полевых шпатах (анализ 11); поведение свинца и рубидия непостоянно.

Как стронций, так и барий ведут себя, как и следовало ожидать, имея в виду их большой электростатический заряд. По сравнению с калием они должны концентрироваться в поздних полевых шпатах. Это подтверждается для калиевых полевых шпатов из пород комплексов Гарабал-Хилл — Глен-Файн, Морвен-Строншен и пород Бен-Невиса. Полевой шпат из мойского адамеллита характеризуется низким содержанием рубидия, принимая во внимание кислый характер породы. Эта порода показывает слабое согласование между содержанием рубидия, подсчитанного и найденного в самой породе (см. табл. 8), причем цифры для рубидия в полевом шпате, вероятно, занижены. Однако рубидий присутствует в калиевом полевом шпате из грубозернистого пироксеново-слюдяного диорита интрузии Карн-Чоис в сравнительно большом количестве, если принять во внимание основной характер породы. Но эта порода гетероморфна по отношению к нормальным роговообманково-биотитовым типам пород и содержит сравнительно мало биотита, который включает

Таблица 21

РАССЕЯННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В КАЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТАХ КАЛЕДОНСКИХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД
(все значения даны в частях на миллион)

Элемент	Ионный радиус, Å	1	2	3	3A	4	5	6	7	7A	8	9	10	10A	11	Чувствительность
Al^{3+}	0,57	$(932,10^2)$	$(940,10^2)$	$(926,10^2)$	$(956,10^2)$	$(956,10^2)$	$(937,10^2)$	$(956,10^2)$	$(923,10^2)$	$(958,10^2)$	$(934,10^2)$	$(929,10^2)$	$(950,10^2)$	$(942,10^2)$	$(916,10^2)$	
Na^{1+}	0,98	$122,10^2$	$137,10^2$	$94,10^2$	$171,10^2$	$127,10^2$	$94,10^2$	$117,10^3$	$85,10^2$	$121,10^2$	$206,10^2$	$205,10^2$	$115,10^2$	$96,10^2$	$186,10^2$	
K^{1+}	1,33	$109,10^3$	$111,10^3$	$119,10^3$	$103,10^3$	$117,10^3$	$116,10^3$	$114,10^3$	$117,10^3$	$115,10^3$	$97,10^3$	$97,10^3$	$114,10^3$	$116,10^3$	$102,10^3$	
Ga^{3+}	0,62	15	15	15	15	30	15	20	15	20	20	20	10	10	15	1
V^{3+}	0,65	*	*	10	*	*	*	*	10	*	*	*	*	5	5	5
Li^{1+}	0,78	*	*	*	*	*	*	*	8	*	*	*	*	*	3	1
Ni^{2+}	0,78	*	*	*	*	*	*	*	5	*	*	*	*	*	*	2
Mn^{2+}	0,91	10	20	20	10	20	10	*	30	10	10	5	10	*	70	10
Sr^{2+}	1,27	2 000	1 000	2 000	2 000	50	2 000	2 000	1 000	1 000	2 000	800	1 500	1 000	2 000	10
Pb^{2+}	1,32	100	50	30	50	80	12	10	15	10	10	10	30	30	10	10
Ba^{2+}	1,43	5 000	2 000	5 000	8 000	50	5 000	4 000	3 000	5 000	3 000	3 000	5 000	5 000	5 000	5
Rb^{1+}	1,49	400	400	500	400	2 000	60	140	600	600	400	600	200	200	800	20
Or		85	84	89	79	85	88	86	89	86	75	75	86	88	77	
Ab		15	16	11	21	15	12	14	11	14	25	25	14	12	23	
2V, °		67,5	61,5	61,5[1]	67,5	76	60,5	63,5	63,5[1]	71	61,5	63,5	58,5[1]	56,5	57	
Микроклин или ортоклаз		м	м	м	м	м	м	м	м	м	ор	ор	ор	ор	ор	
Na · 100/K		11	12	8	17	11	8	10	7	11	21	21	10	8	18	
Ga · 1 000/Al		0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	
Sr · 1 000/K		18	9	17	19	0,4	17	18	9	9	22	8	13	9	20	
Pb · 1 000/K		0,9	0,4	0,3	0,5	0,7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	
Ba · 1 000/K		46	18	42	78	0,4	43	35	26	43	31	31	44	43	49	
Rb · 1 000/K		4	4	5	4	17	0,5	1	5	5	4	6	2	2	8	

Содержание Co, Zr, La, Y, Ag, Mo, Be, Tl, Ge, Cr, Sc ниже предела чувствительности во всех случаях.

* — результаты только для полевого шпата „основной массы".
м — микроклин; ор — ортоклаз.
1 — из среднезернистого гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
2 — из среднезернистого гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
3 — калиевый полевой шпат из порфирового гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
3A — калиевый полевой шпат (фенокристы) из порфирового гранодиорита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн
4 — из аплита; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн.
5 — из тоналита; комплекс Морвен-Строншен.
6 — из гранодиорита; комплекс Морвен-Строншен.
7 — калиевый полевой шпат из „гранита" (адамеллита); комплекс Морвен-Строншен.
7A — фенокристы калиевого полевого шпата из „гранита" (адамеллита); комплекс Морвен-Строншен.
8 — из порфирового внешнего „гранита" (гранодиорита); Бен Невис.
9 — из внутреннего „гранита" (адамеллита); Бен Невис.
10 — калиевый полевой шпат из адамеллита; Мой; Инвернессшир.
10A — фенокристы калиевого полевого шпата из адамеллита; Мой, Инвернессшир.
11 — из крупнозернистого пироксеново-слюдяного диорита; интрузия Карн-Чоис.

Значения для Na и K определены химическим анализом.

большую часть рубидия. При этих условиях основная масса рубидия концентрируется в калиевом полевом шпате.

Калиевые полевые шпаты из порфирового внешнего «гранита» и внутреннего «гранита» Бен-Невиса (анализы 8 и 9) до сих пор не рассматривались. Калиевые полевые шпаты в обоих случаях богаче альбитовой молекулой по сравнению с полевым шпатом из соответствующих пород других комплексов. Калиевый полевой шпат из порфиритового внешнего «гранита» сравним с фенокристаллами из порфиритового гранодиорита комплекса Гарабал-Хилл как в отношении содержания альбита, так и редких элементов, исключая низкое содержание бария. Внутренний «гранит» является более кислой породой, и в соответствии с этим находится содержание различных редких элементов в полевом шпате; можно предполагать что полевой шпат этого гранита менее богат альбитовой молекулой. Чем объяснить, что оба полевых шпата богаче, чем обычно, альбитовой молекулой и почему как поздний, так и ранний полевой шпат одинаково богаты этим компонентом? Ответ на эти вопросы нужно искать в тех условиях, при которых породы кристаллизовались. Породы Бен-Невиса, очевидно, застывали под более тонким покровом, чем большинство рассмотренных нами пород. Порфировый внешний «гранит» имеет определенное количество мелкозернистой основной массы между большими кристаллами основных минералов, тогда как внутренний «гранит», сам по себе мелкозернистый и с резкими границами, очевидно, охлаждался быстрее, чем внешний «гранит». При этих условиях калиевые полевые шпаты могут быть богаче натрием, чем обычно вследствие недостатка времени для реакции и достижения равновесия; это применимо для полевого шпата внутреннего «гранита» даже в большей степени, чем к полевому шпату внешнего «гранита». Эта же картина имеет место, если мы сравним состав калиевого полевого шпата гранитных пород с калиевыми полевыми шпатами соответствующих лав. Так, средний состав 28 полевых шпатов гранитных пород следующий: $Or_{71}Ab_{26}An_3$; тогда как средний состав 15 соответствующих лав: $Or_{59}Ab_{38}An_3$.

Анализированные образцы, по которым вычислен средний состав, являются фенокристаллическими полевыми шпатами, и общий состав калиевого полевого шпата обоих интрузивных пород и лав будет менее богат альбитовой молекулой. Представляется, однако, вероятным, что калиевый полевой шпат большинства каледонских глубинных пород несколько богаче обычного ортоклазовой молекулой. Это связано с широким проникновением гидротермальных растворов, богатых натрием, воздействующих на части главных интрузий, дайки (Кинг [38]) и даже вмещающие их породы (Бейли и Моф [4]).

На диаграмме фиг. 9 суммирован материал, данный в заключительных разделах статьи. Приведены среднее содержание рассеянных элементов в различных минералах и, по возможности, различия между ранними и поздними членами данных видов.

ВЫВОДЫ

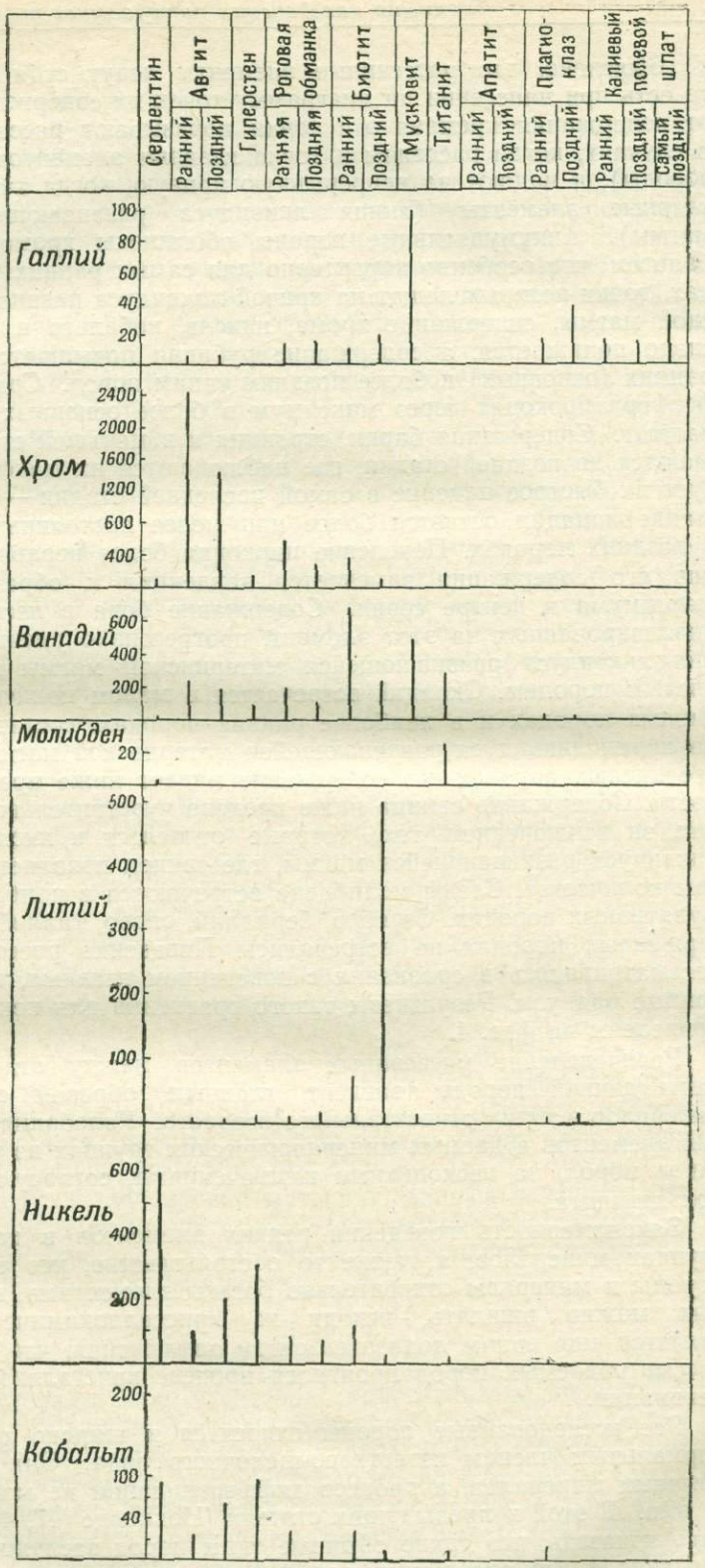
Нокколдс [47] сделал вывод, что теория кристаллизационной дифференциации вполне может объяснить происхождение каледонских и девонских известково-щелочных пород западной и юго-западной Шотландии. Он считал, что более детальная работа по химизму и истории кристаллизации минералов этих пород, а также изучение рассеянных элементов пород и минералов доставят дальнейшие факты для выяснения их происхождения. Настоящее сообщение излагает результаты такого исследования.

Выяснено, что рассеянные элементы ведут себя подобно главным, то есть при нанесении на диаграмму точек их содержания в зависимости от содержания кремния эти точки показывают рассеянное размещение в случаях, когда рассеяны и точки главных элементов (аккумулятивные породы), и падают на непрерывную кривую, когда так же ведут себя и главные элементы (линия ликвидуса развивающейся материнской магмы). Аккумулятивные породы обогащены хромом, никелем и кобальтом, что особенно характерно для самых ранних их типов. В породах, точки которых лежат на кривой ликвидуса развивающейся материнской магмы, содержание хрома, никеля, кобальта и марганца прогрессивно понижается, а содержание рубидия повышается с переходом от ранних (основных) к более поздним типам пород. Содержания галлия и фосфора проходят через максимум в более основных породах, а затем падают. Содержания бария, стронция и в меньшей степени лития повышаются до поздней стадии, где наблюдаются их максимумы, затем следует их быстрое падение в самой последней стадии — в аплитах. Содержание ванадия остается более или менее постоянным, но понижается в поздних породах. Поведение циркония более неравномерно, в изменении его содержания замечается тенденция к образованию плоского максимума в центре серии. Содержание бора в нескольких образцах, анализированных на этот элемент, прогрессивно уменьшается вдоль линии ликвидуса развивающейся материнской магмы к поздним, более кислым породам. Скандий встречается в малом количестве в аккумулятивных породах и в наиболее ранних породах, составы которых лежат на линии ликвидуса развивающейся материнской магмы. В поздних, более кислых породах его содержание падает ниже предела чувствительности. Содержание свинца ниже предела чувствительности во всех породах, за исключением тех, которые относятся к кислому концу линии ликвидуса развивающейся магмы, где свинец появляется в незначительном количестве. Следы молибдена встречаются в наиболее ранних аккумулятивных породах. Серебро, бериллий, олово, таллий и германий в изверженных породах не встречались. Поведение рассеянных элементов рассматривалось в сравнении с поведением главных, имеющих сходные ионные радиусы. Результаты такого сравнения для некоторых элементов приведены на фиг. 4.

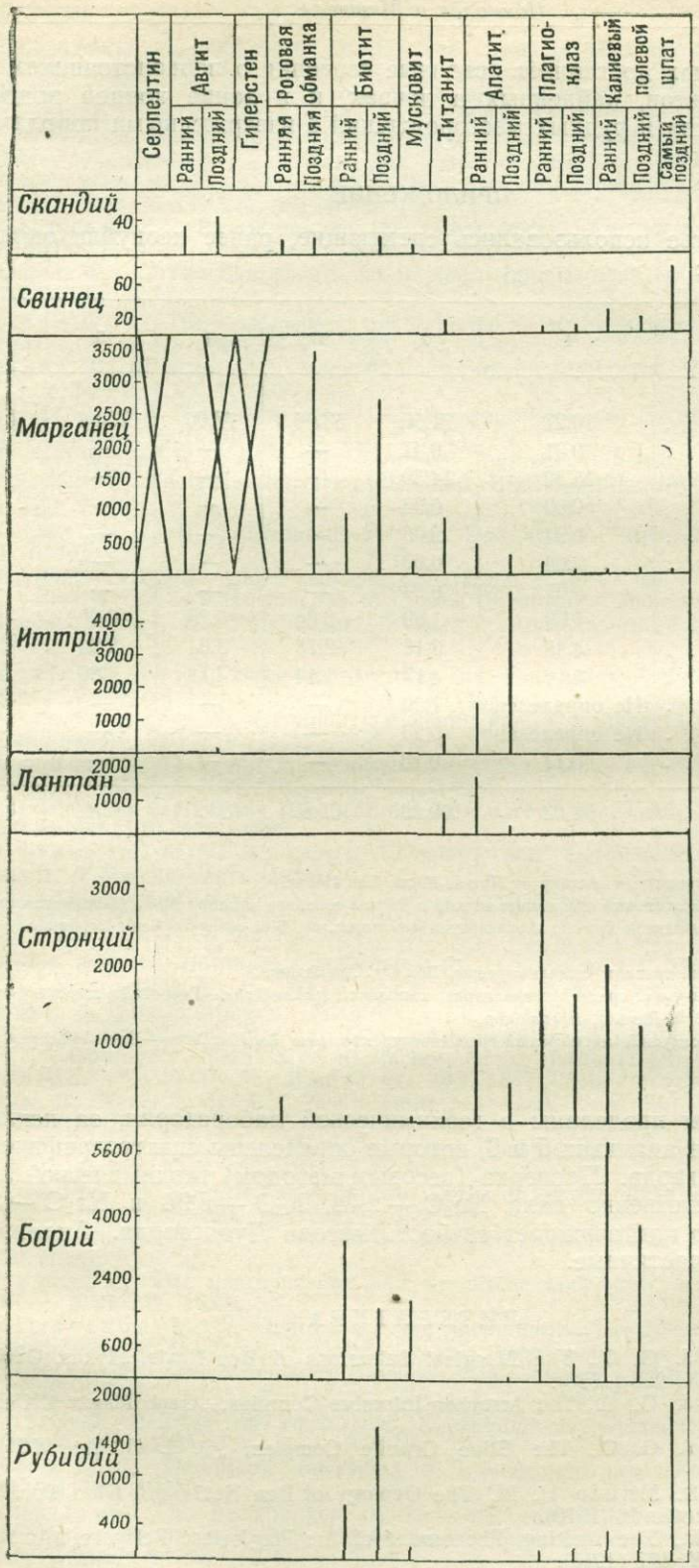
Распределение рассеянных элементов между отдельными минералами данной породы зависит главным образом от типа решетки минералов и от их относительного возраста. Колебания содержаний редких элементов в данных минералогических группах из ранних и поздних типов пород, за несколькими исключениями, согласуются с правилами Гольдшмидта.

Закономерность поведения редких элементов в породах и данных группах минералов, а также то обстоятельство, что ранние и поздние породы и минералы относительно богаты элементами, присутствия которых можно ожидать, исходя из кристаллохимических положений, является еще одним доказательством заключения, что при образовании рассматриваемых пород проявился процесс кристаллизационной дифференциации.

Все исследованные породы относятся к широко распространенным нормальным членам известково-щелочного ряда. Они не содержат необычных минералов, а процесс дифференциации не может наблюдаться in situ. В этой и предыдущих статьях (Нокколдс [47, 48, 49]), мы пытались показать, что такие обычные типы пород заслуживают детального изучения и что оно может дать много материалов для объяснения их происхождения. Более того, изучение рассеянных элементов в породах



Фиг. 9. Диаграмма среднего состава редких элементов в различных минералах каледонских глубинных пород Западной Шотландии.
Все значения даны в частях на миллион.



и в их минералах доставляет основные сведения о первоисточниках рассеянных элементов, найденных в почвах, и в конце концов подводит к объяснению связи рудных месторождений с изверженными породами.

ПРИЛОЖЕНИЕ

В этой статье использовались следующие, ранее неопубликованные, анализы пород:

Элементы	1	2	3	4	5	6
SiO_2	70,27	71,50	53,06	77,06	75,84	75,93
TiO_2	0,31	0,41	—	—	—	—
Al_2O_3	15,52	14,30	—	—	—	—
Fe_2O_3	0,90	0,34	—	—	—	—
FeO	0,94	2,06	—	—	—	—
MnO	0,04	0,03	—	—	—	—
MgO	0,67	0,84	—	—	—	—
CaO	1,60	1,89	8,64	0,73	0,90	0,46
Na_2O	4,45	3,16	2,78	3,64	2,84	3,05
K_2O	4,16	4,17	1,14	4,78	5,85	5,70
H_2O^+	Не определено	1,00	—	—	—	—
H_2O^-	Не определено	0,23	—	—	—	—
P_2O_5	0,17	0,16	—	—	—	—
	99,03	100,09	(65,62)	(86,21)	(85,44)	(85,14)

1 — внутренний „гранит"; к востоку от Лох-ан-Мила, Бен Невис.

2 — мусковитово-биотитовый адамеллит; карьер в 2,5 *км* севернее станции Мой, Инвернессшир.

3 — пироксеново-слюдяной диорит; Аррочарский комплекс, в 675 *м* севернее Бейн Нарнейна, Аргиллшир.

4 — аплит, секущий тоналит; старые карьеры, Лоч Оу, Аргиллшир.

5 — аплит (283), секущий средний гранодиорит; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн, к востоку от Шист Кэпа, восточнее Лох-Бейн-Дамэна, Аргиллшир.

6 — аплит (561), секущий порфировый гранодиорит; комплекс Гарабал-Хилл — Глен-Файн, река Файн, Аргиллшир.

Все анализы проделаны в геохимической лаборатории, за исключением щелочей в анализах 5 и 6, которые определены спектрографическим методом Лундегарда. Проверка (весовым методом) геохимической лаборатории соответственно дала Na_2O — 2,74, K_2O — 5,94 и Na_2O — 2,93, K_2O — 5,89, что подтверждает точность метода Лундегарда. Анализы 3, 4, 5, 6 только частичные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson J. G. C., The Marginal Intrusions of Ben Nevis, „Trans. Geol. Soc. Glasgow", **XIX**, 225 (1935).
2. Anderson J. G. C., The Arrochar Intrusive Complex, „Geol. Mag.," **LXXII**, 263 (1935).
3. Anderson J. G. C., The Etive Granite Complex, „Q. J. G. S.", **XCIII**, 487 (1937).
4. Bailey E. B. Maufe H. B., The Geology of Ben Nevis and Glen Coe, „Mem. Geol. Surv. Scotland" (1916).
5. Bowen N. L., The Melting Phenomena of the Plagioclase Felspars, „Am. Journ. Sci." (4), **XXV**, 577 (1913).
6. Bowen N. L., The Evolution of the Igneous Rocks, Princeton, 1928.

7. Brammall A., Harwood H. F., The Dartmoor Granites their Genetic Relationships, „Q. J. G. S.", **LXXXVIII**, 171 (1932).
8. Bray J. M., Distribution of Minor Chemical Elements in Tertiary Dike Rocks of the Front Range, Colorado, „Am. Min.", **XXVII**, 425 (1942).
9. Bray J. M., Spectroscopic Distribution of Minor Elements in Igneous Rocks from Jamestown, Colorado, „Bull, Geol. Soc. America", **LIII**, 765 (1942).
10. Chapman R. W., Williams C. R., Evolution of the White Mountain Magma Series, „Am. Min.", **XX**, 502 (1935).
11. Clarke F. W., Researches on the Lithia Micas, „Am. Journ. Sci.", (3), **XXXII**, 353 (1886).
12. Deer W. A., The Cairnsmore of Carsphairn Igneous Complex, „Q. J. G. S.", **XCI**, 47 (1935).
13. Deer W. A., The Composition and Paragenesis of the Biotites of the Carsphairn Igneous Complex, „Min. Mag.", **XXV**, 495 (1937).
14. Deer W. A., Note on a Pegmatitic Hornblende from the Carsphairn Complex, „Geol. Mag.", **LXXIV**, 359 (1937).
15. Deer W. A., The Composition and Paragenesis of the Hornblendes of the Glen Tilt Complex, Perthshire", Min. Mag.", **XXV**, 56 (1938).
16. Deer W. A., Wager L. R., Two new Pyroxenes included in the System Clinoenstatite, Clinoferrosilite, Diopside, and Hedenbergite, „Min. Mag.", **XXV**, 15, (1938).
17. Edwards A. B., Differentiation of the Dolerites of Tasmania II, „Journ. Geol", **L**, 579 (1942).
18. Engelhardt W., Die Geochemie des Barium, „Chemie der Erde", **X**, 187 (1936).
19. Evans R. C., An Introduction to Crystal Chemistry, Cambridge, 1939.
20. Ferguson J. B., *Molybdenum in Rocks*, „Amer. Journ. Sci." (4), **XXVII**, 399 (1914).
21. Finley F. L., The Nepheline Syenites and Pegmatites of Mount Royal, Montreal, Que., „Canadian Journ. Research", **II**, 231 (1930).
22. Freudenberg W., *Titanbiotit (Wodanit) vom Katzenbuckel*, „Mitt. d. Bad. geol. Landesanst", **VIII**, 319 (1921).
23. Goldshcmidt V. M., Grochemische Verteilungsgesetze der Elemente, **I**, „Vidensk. Skrift." I. Math-Nat. Kl., Kristiania, No. 3 (1923).
24. Goldschmidt V. M., Drei Vorträge über Geochemie, Geol. „Fören. Stoockholm Förhandl.", **LVI**, 385 (1934).
25. Goldschmidt V. M., Crystal Chemistry and Geochemistry, „Chemical Products," **I** March — April (1944).
26. Goldschmidt V. M., Thomassen L., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, **III**, „Vidensk. Skrift." I. Math — Nat. Kl., Kristiania, No. 5 (1924).
27. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Galliums, „Nach. d. Gesell. d. Wiss., Göttingen," Math-Phys. Kl., fachgruppe 4, **I**, 165 (1931).
28. Goldschmidt V. M., Peters Cl., Zur Geochemie des Scandiums, „Nach. d. Gesell. d. Wiss., Cöttingen," Math.-Phys. Kl., fachgruppe 4, **I**, 257 (1931).
29. Goldschmidt V. M., Zur Geochemie des Bors, I, „Nach. d. Wiss., Gesell. d. Wiss., Göttingen", Math.-Phys. Kl., fachgruppe, 4, **II**, 402 (1932).
30. Goldschmidt V. M., Bauer H., Witte H., Zur Geochemie der Alkalimetalle, **II**, „Nach. d. Gesell. d. Wiss., Göttingen Math.-Phys. Kl.", fachgruppe 4, n. s., I, 39 (1934).
31. Harcourt G. A., The Minor Chemical Constituents of Some Igneous Rocks „Journ. Geol.", **XLII**, 585 (1934).
32. Harris J. W., The Intrusive Igneous Rocks of the Dundee District, „Trans. Edinburgh Geol. Soc.", **XII**, 54 (1928).
33. Henry N. F. M., Some data on the Iron-rich Hypersthenes, „Min. Mag.", **XXIV**. 221 (1935).
34. Hevesy G. Die geochemische und kosmische Haüfigkeit des Bleis, „Forts. der Min.", **XVI**, 147 (1932).
35. Hillebrand W. T., *Distribution and Quantitative Occurence* of Vanadium and Molybdenum in Rocks of the United States, „Amer. Journ. Sci." (4), **VI**, 209 (1898).
36. Holgate N., The Portencorkie Complex Wigtownshire, „Geol. Mag.", **LXXX**, 171 (1943).
37. Jakob J., Beiträge zur chemischen Konstitution der Glimmer, IX, „Zeit. Kryst.", **LXXIX**, 367 (1931).
38. King B. C., The Minor Intrusions of Kircudbrightshire, „Proc. Geol. Assoc.", **XLVIII**, 282 (1937).
39. Kunitz W., Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalisch — optischen Eigenschaften innerhalb der Glimmergruppe, „Neues Jahr. f. Min.", **L**, 365 (1924).

40. Боровик С. А. и Миропольский Л. М., Результаты спектрального анализа кремнистых минералов из пермских отложений Татарии, „Доклады АН СССР", н. с., XIV, 334 (1944).
41. Larsen E. S., Irving J., Gonyer F. A., and Larsen E. S., Petrologic Results of a Study of the Minerals from the Tertiary Volcanic Rocks of the San Juan Region, Colorado, „Amer. Min.", **XXII**, 889, 3 rd ed. (1937).
42. Lundegardh P. H., Distribution of Vanadium, Chromium, Cobalt and Nickel in Eruptive Rocks, „Nature", **CLV**, 753 (1945).
43. MacGregor A. G., Kennedy W. Q., The Morven-Strotian Granite, „Summ. Prog. Geol. Surv., for 1931", part 2, 105 (1932).
44. MacGregor M., The Western Part of the Criffel-Dalbeattie Igneous Complex, „Q. J. G. S", **XCIII**, 457 (1937).
45. Mitchell R. L., The Spectrographic Determination of Trace Elements in Soils. I. The Cathode Layer Arc, „Journ. Soc. Chem. Industry.", **LIX**, 210 (1940).
46. Morgan J. H., Auer M. L., Optical, Spectrographic and Radioactivity Studies of Zircon, „Amer. Journ. Sci.", **CCXXXIX**, 305 (1941).
47. Nockolds S. R., The Garabal Hill — Glen Fine Igneous Complex, „Q. J. G. S.", **XCVI**, 451 (1941).
48. Nockolds S. R., The Order of Crystallization of the Minerals in some Caledonian Plutonic and Hypabyssal Rocks, „Geol. Mag.", **LXXXIII**, 206 (1946).
49. Nockolds S. R., The Granitic Cotectic Curve, „Geol. Mag.," **LXXXIV**, 19 (1947).
50. Noll W., Geochemie des Strontiums, „Chemie der Erde", **VIII**, 506 (1934).
51. Oftedal I., On the Occurence of Tin in Norwegian Minerals, „Norsk. Geol. Tidsskrift", **XIX**, 314 (1939).
52. Oftedal I., Vanadium in dem apatitvorkommen von Odegarden im Bamble, „Norsk. Geol. Tidsskrift", **XIX**, 340 (1939).
53. Oftedal I., Scandium in Biotite as a Geologic Thermometer, „Norsk. Geol. Tidsskrift", **XXIII**, 202 (1943).
54. Phemister J., MacGregor A. G., Note on Datolite and Other Minerals in a Contact-altered Limestone at Chapel Quarry, near Kirkcaldy, Fife, „Min. Mag.", **XXVI**, 275 (1942).
55. Ramdohr P., Ein Zinnvorkommen im Marmor bei Arandis, Deutsch Südwestafrika, „Neues Jahr. f. Min. etc.", **LXX**, Abt. A, 1 (1936).
56. Sandell E. B., Goldich S. S., The Rarer Metallic Constituents of Some American Igneous Rocks, II, „Journ. Geol.", **LI**, 167 (1943).
57. Schröder Fr., Spectrographische Untersuchungen an Gesteinen und Mineralien des Katzenbuckels im Odenwald, „Neues Jahr. f. Min. etc.", **LXIII**, Abt. A, 215 (1932).
58. Spencer E., The Potach-Soda-Felspars. I. Thermal Stability, „Min. Mag., **XXIV**, 453 (1937).
59. Strock L. W., Zur Geochemie des Lithiums, „Nach. d. Gesell. d. Wiss., Göttingen", Math.-Phys. Kl., fachgruppe 4, n. s. **I**, 171 (1936).
60. Taylor W. H., The Structure of Sanidine and other Felspars, „Zeits. Kryst.", **LXXXV**, 425 (1932).
61. Taylor W. H., Darbyshire J. A., Strunz H., An X-ray Investigation of the Felspars, „Zeits. Kryst.", **LXXXVII**, 464 (1934).
62. Vogt J. H. L., Nickel in Igneous Rocks, „Econ. Geol.", **XVIII**, 307 (1923).
63. Volk G. W., Optical and Chemical Studies of Muscovite, „Amer. Min.", **XXIV**, 255 (1939).
64. Волкова М. И., Мелентьев Б. Н., Химический состав хибинских апатитов, „Доклады АН СССР", **XXV** (1939).
65. Wager L. R., Deer W. A., Geological Investigations in East Greenland, Part III. The Petrology of the Skaergaard Intrusion Kangerdlugssuaq, East Greenland, „Medd. om Gronland," CY, No 4 (1939).
66. Wager L. R., Mitchell R. L., Preliminary Observations on the Distribution of Trace Elements in the Rocks of the Skaergaard Intrusion, Greenland, „Min. Mag.", **XXVI**, 283 (1943).
67. Wager L. R., Mitchell R. L., Distribution of Vanadium, Chromium, Cobalt and Nickel in Eruptive Rocks, „Nature", **CLVI**, 207 (1945).
68. Walker F. W., The Igneous Geology of Ardsheal Hill, Argyllshire, „Trans. Roy. Soc. Edin.", **LV**, 147 (1927).
69. Warren B. E., The Crystal Structure and Chemical Composition of the Monoclinic Amphiboles, „Zeits. Kryst.", **LXXII**, 493 (1930).
70. Williamson W. O., The Composite Gneiss and Contaminated Granodiorite of Glen Shee, Perthshire, „Q. J. G. S,", **XCI**, 382 (1935).
71. Zachariasen W. H., The Crystal Structure of Titanite, „Zeits. Kryst.", **LXXIII**, 7 (1930).

Дж. А. ШИМЕР

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ ГРАНИТОВ И ПЕГМАТИТОВ НОВОЙ АНГЛИИ[1]

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В ряде гранитов и пегматитов из Новой Англии и в отдельных минералах этих пород спектрографическим путем было определено содержание второстепенных элементов.

Для каждого гранита обнаружена ясно выраженная и специфическая для него гамма второстепенных элементов, чем данный гранит отличается от других.

Почти неизменно в гранитах и гранитных минералах обнаруживалось большее разнообразие в содержании второстепенных элементов, чем в родственных им пегматитах или пегматитовых минералах[2]; если один и тот же элемент был найден как в граните, так и в пегматите, то почти всегда его содержание в граните было выше.

Отмечается связь следующих пар элементов: барий и стронций, ванадий и хром. Связь барий-стронций была отмечена во всех минералах или образцах пород; связь же ванадий-хром была отмечена только в гранитах.

В биотите из гранитов обнаружена бóльшая часть второстепенных элементов.

Результаты исследования указывают на генетическую, так же как и пространственную связь между гранитами и пегматитами.

В двуслюдяных гранитах большинство второстепенных элементов в основном сконцентрировалось в биотитах; только барий, скандий, натрий и стронций концентрировались в мусковитах.

ВВЕДЕНИЕ

Изучавшиеся породы были представлены главным образом гранитами, несколько образцов относилось к кварцевым монцонитам. Термин «второстепенный элемент» здесь применяется к элементу, присутствующему в количестве, меньшем чем 1%. Анализы и сопоставления были сделаны для породы в целом и для наиболее важных породообразующих минералов, таких, как кварц, полевой шпат, мусковит и биотит. Все белые слюды были объединены под названием мусковит, а черные — под названием биотит. Никаких попыток выделения из пород отдельных типов полевых шпатов сделано не было. Процентное содержание в породах различных типов полевых шпатов в каждом граните определялось путем количественно-минералогических подсчетов. Большинство гранитов приближалось к мелкозернистым, и некоторые образцы выделенных минералов не могли быть освобождены от включений или сростков с другими минералами. Все образцы минералов, отобранных из пегматитов, были свободны от включений. Кварц содержал меньше второстепенных элементов, чем полевые шпаты или слюды, но если, как обычно, в кварцевых зернах имелись включения или сростки мелких частиц полевого шпата или слюды, то анализы таких зерен не давали правильных результатов для кварца как такового. В связи с этим анализы кварца не приводятся.

---

[1] John A. Shimer, Spectrographic analysis of New England granites and pegmatites, „Bull. Geol. Soc. America" 54, No. 8, 1049—1066 (1943).

[2] Явление автолизиии или самоочистки, описанное А. Е. Ферсманом. — *Прим. ред.*

Графическое изображение результатов для белой и черной слюды дает характерную диаграмму для каждого из этих минералов. Например, цирконий может присутствовать в биотите в виде включений мелких кристалликов циркона, а другие второстепенные элементы могут присутствовать либо в виде кристаллических включений, либо в твердом растворе, но во всех случаях состав второстепенных элементов и их соотношения в биотите вполне характерны.

Чтобы выяснить соотношения, характеризующие пространственную связь между гранитами и пегматитами, были отобраны образцы только тех пегматитов, которые фактически находились внутри гранитов или в удалении от их границ, не превышающем нескольких метров.

По этой причине, а также вследствие необходимости получения достаточно свежих пород бóльшая часть образцов была отобрана из гранитных карьеров. Все образцы относятся к Новой Англии, включая штаты Мэн, Нью-Гемпшир, Вермонт, Массачусетс и Коннектикут.

Для ознакомления с существующими теориями о происхождении пегматитов и их классификациями см. работы Хесса [9], Ландеса [12], Шеллера [14] и Ферсмана [5]. Хороший для своего времени обзор идей о происхождении пегматитов дал Кемп [11] [1].

В работу включены следующие данные:

1) качественные анализы гранитов, гранитных слюд и их графические изображения;

2) количественные анализы полевых шпатов из гранитов и пегматитов.

За последние 20 лет было выполнено много работ по спектральному анализу минералов и пород, особенно за границей. Подробная библиография здесь не приводится, но в связи с настоящим исследованием интересны указанные ниже статьи.

Гольдшмидт рассмотрел распределение второстепенных элементов в пегматитах различных геологических провинций [7] и принципы распределения химических элементов в минералах и породах с кристаллохимической точки зрения [8].

Ван Аубель [16] нашел, что распределение второстепенных акцессорных элементов в некоторых образцах танталониобатов, самарскита и эвксенита из шлихов области Бельгийского Конго колеблется в зависимости от того, из каких рек и ручьев взяты образцы.

МЕТОД АНАЛИЗА

Качественные анализы были сделаны для большинства образцов пород и минералов, количественные же анализы были произведены только для полевых шпатов из гранитов и пегматитов.

При работе использовался 21-футовый спектрограф Уэдсворта с решеткой, имеющей 30 000 линий в дюйме и 6 дюймов в окружности. Дисперсия этого спектрографа составляет около 2,4 Å на 1 *мм*. Спектр фотографировался на пленке Истмена.

На серии образцов минералов и пород были испытаны методы возбуждения в катодном слое и на аноде, причем метод катодного слоя оказался лучше, так как он дает меньший фон и более интенсивные линии элементов при одном и том же количестве образца и притом требует меньшие его количества.

---

[1] Автор ссылается на одну краткую статью А. Е. Ферсмана, опубликованную еще в 1931 г. Шимер не взял на себя труд ознакомиться с классической монографией А. Е. Ферсмана „Пегматиты", третье издание которой вышло в 1940 г., то есть за три года до опубликования настоящей статьи Шимера. — *Прим. ред.*

Основное различие между методами катодного и анодного слоев таково: при методе катодного слоя нижний электрод, на который помещен образец, является катодом и в спектрограф направляется свет только от него. При анодном возбуждении нижний электрод является анодом и в спектрограф направляется свет от центральной части дуги.

Качественные анализы были сделаны с частичным количественным учетом, что показано ниже. Вместо того чтобы только отмечать присутствие или отсутствие элемента, была сделана оценка относительной плотности линий данного элемента по сравнению с плотностью той же линии в другом спектре. Так как плотность является мерой количества, то, судя по плотности, можно сказать, что образец № 1 имеет, например, больше того или иного элемента, чем образец № 2, и меньше, чем образец № 3. Однако это не дает возможности определить абсолютные количества. Повторные снимки одного и того же образца на одной пластинке обычно хорошо совпадают.

Количественные анализы были сделаны методом внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта оказался пригодным кремний, присутствующий во всех образцах.

В табл. 1 указаны длины волн линий элементов, использовавшиеся при исследованиях.

Таблица 1

ЛИНИИ ЭЛЕМЕНТОВ, ИСПОЛЬЗОВАВШИХСЯ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННЫХ И КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Элемент	Символ	Длина волны Å	Элемент	Символ	Длина волны Å
Алюминий	Al	3961,5	Натрий	Na	3302,9 и 3302,3
Барий	Ba	4554,0			
Кальций	Ca	4226,8	Никель	Ni	3414,8
Кобальт	Co	3453,5	Скандий	Sc	4246,8
Хром	Cr	4254,3	Кремний	Si	2987,6 (внутренний стандарт)
Медь	Cu	3247,6 и 3274,0			
Железо	Fe	4404,8	Стронций	Sr	4607,3
Галлий	Ga	4172,0	Титан	Ti	3361,2
Калий	K	4044,2	Ванадий	V	4379,2
Лантан	La	4333,8	Иттрий	Y	4102,4
Магний	Mg	2852,1	Цинк	Zn	3345,5
Марганец	Mn	4034,5	Цирконий	Zr	3392,0

Для ознакомления с техникой количественного спектрального анализа см. работы Броде [2] и Штрока [15] (метод катодного слоя), Брея [1], описавшего общие приемы, применявшиеся в настоящей работе, а также работы Меджерса, Кейса и Стимсона [13], давшие хорошее руководство для изучения методов количественного спектрального анализа. Наконец, Фиш [6] и Тонгерен [17] описали методы спектроскопического анализа минералов и привели результаты многих своих анализов.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Основные положения

Все качественные данные частично являются количественными, поскольку относительные количества данного элемента сравнимы в различных образцах. Сравнивать можно только образцы, спектры которых

сняты на одной пластинке; для выяснения разнообразия соотношений различные комбинации групп образцов снимаются на разных пластинках.

Установлено два главных соотношения: 1) одинаковые типы пород из разных месторождений при сравнении обнаруживают местные особенности; 2) одноименные минералы из гранита и пегматита одного и того же месторождения дают возможность определять относительные количества второстепенных элементов в этих двух различных типах пород.

Для иллюстрации первого соотношения были получены три серии данных. Для всех месторождений были сделаны анализы образцов: гранитов, слюд из гранитов и слюд из пегматитов.

Две серии данных были получены для иллюстрации второго соотношения: полевые шпаты из гранитов сравнивались с полевыми шпатами пегматитов и слюды гранитов сравнивались со слюдами пегматитов.

Как указывалось, была сделана попытка сравнить кварц гранитов и пегматитов, но в гранитах он был «загрязнен» другими веществами до такой степени, что результаты имели небольшое значение.

Данные относительно местных изменений в одном и том же минерале или породе представлены особого рода диаграммами, помещенными на контурную карту Новой Англии (фиг. 1—4).

Для данных, касающихся различий в содержании второстепенных элементов между гранитами и пегматитами, такая карта не приводится.

Некоторые результаты, конечно, хорошо известны, но они включены для полноты картины и как дальнейшее подтверждение их правильности.

При составлении карт были избраны 12 элементов, которые почти всегда присутствовали в образцах и содержание которых показало большие колебания.

В целях лучшей сопоставимости для каждого минерала и породы были взяты одни и те же элементы независимо от того, являются ли они второстепенными или главными.

Диаграммы, нанесенные на карты, состоят каждая из лучевых линий, причем каждый луч отображает определенный элемент, а длина луча соответствует относительному содержанию этого элемента, которое может быть сравниваемо с содержанием того же элемента для других пунктов.

Сравнение относительных количеств элементов между различными карьерами может быть сделано только в том случае, если рассматривается один и тот же элемент. Сравнение длин линий двух разных элементов смысла не имеет независимо от того, рассматривается один или несколько различных образцов.

Пространственные соотношения

Граниты. В образцах гранитов были отмечены следующие второстепенные и главные элементы: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Na, Sc, Si, Sr, Ti, V, Y и Zr.

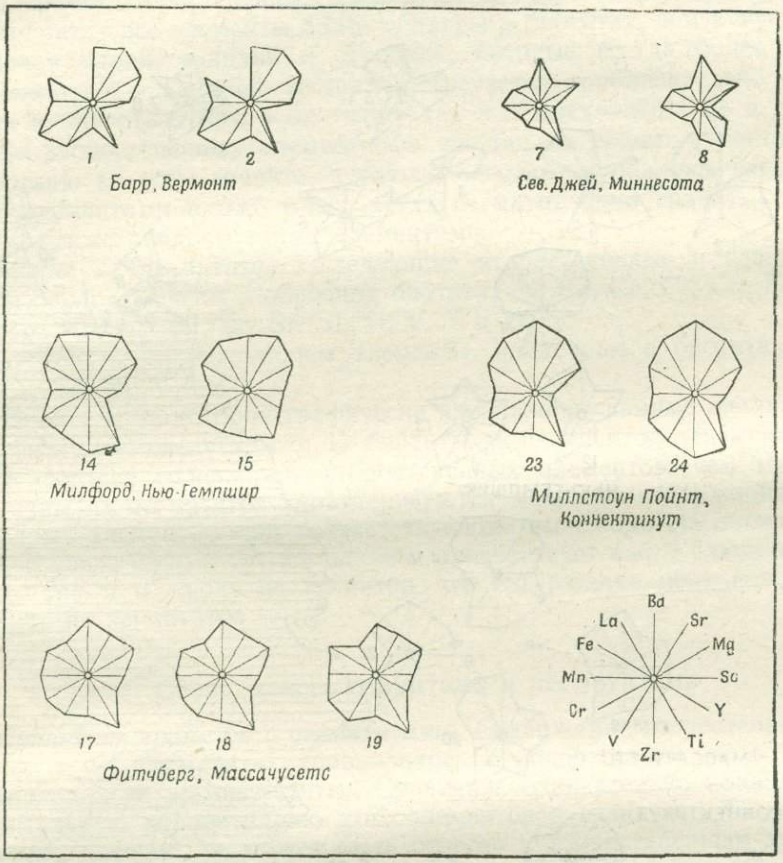
Образцы, относящиеся к одному и тому же карьеру, были объединены в группы, а именно: 1 и 2; 7 и 8; 14 и 15; 17, 18 и 19; 23 и 24.

Анализы перечисленных образцов графически изображены на фиг. 1.

Образцы из каждого карьера отбирались на расстояния 30—70 *м* друг от друга, и диаграммы ясно показывают, что каждый гранит характеризуется вполне определенным, присущим ему распределением редких элементов. Составы всех анализированных образцов гранитов с указанием мест взятия последних изображены в виде лучевых диаграмм на карте фиг. 2.

Результаты спектрографических анализов некоторых изверженных пород из Передового хребта Колорадо (Брей [1]) [1] также указывают на возможность дифференциации гранитов с помощью спектрографических исследований.

Определяя второстепенные элементы, Брей установил различия между изверженными породами из округа Джемстаун в Передовом хребте



Фиг. 1. Количественные анализы гранитов. Видно сходство диаграмм, изображающих анализы различных образцов из одного и того же карьера.

Колорадо. Каждая порода имеет характерный состав и содержание второстепенных элементов.

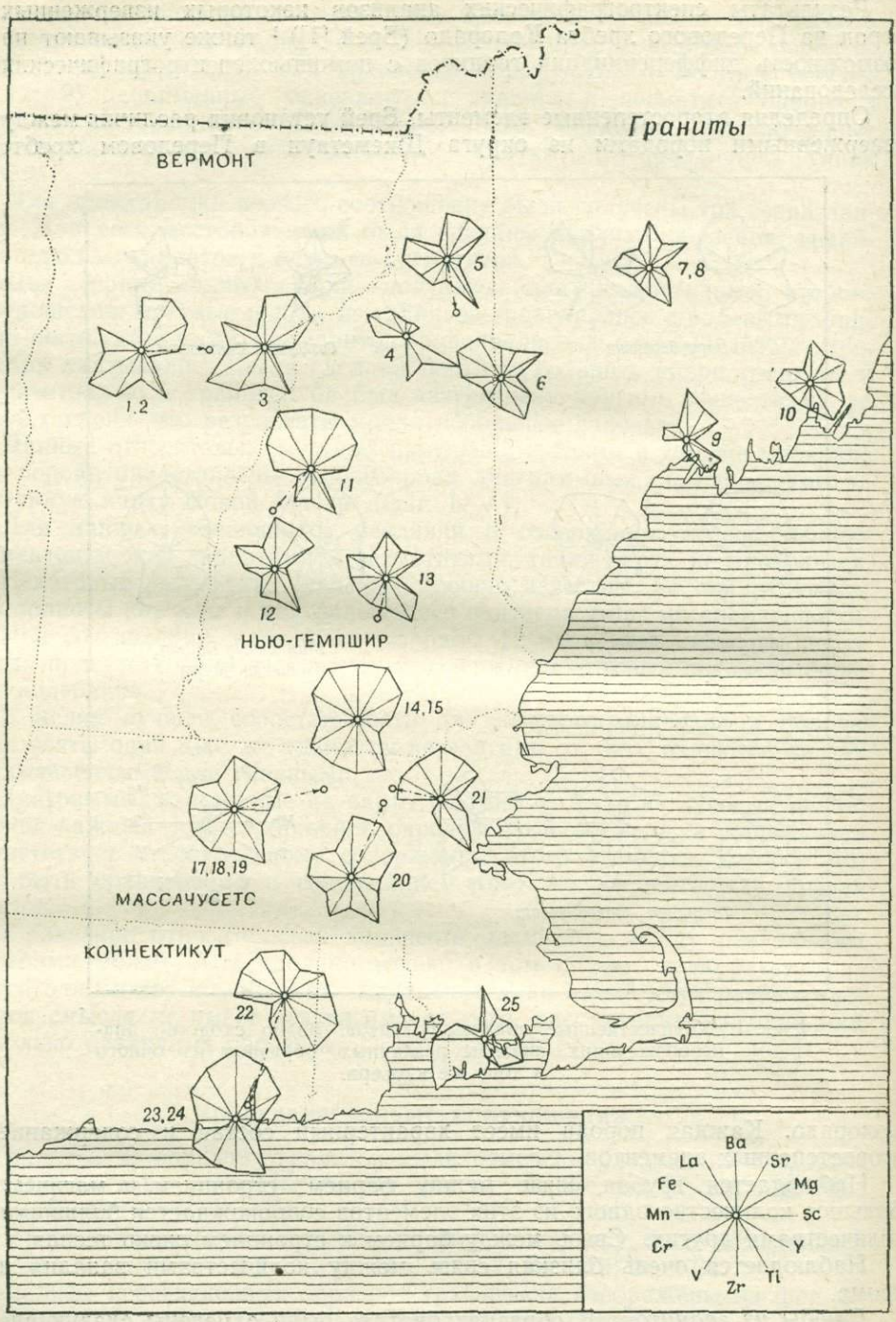
Наблюдается грубая связь между барием, стронцием и магнием. Большое количество одного из этих элементов сопровождается большими количествами других. Связь между барием и стронцием очень тесная.

Наблюдается очень близкая связь между количествами ванадия и хрома.

Слюды из гранитов. В образцах биотита были отмечены следующие второстепенные и главные элементы: Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, Sc, Si, Sr, Ti, V, Y, Zn и Zr.

Образцы мусковита содержали все элементы, найденные в образцах биотита, исключая Co, Ni и Zn.

[1] См. эту статью Брея в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*



Фиг. 2. Карта качественных спектрографических анализов гранитов. Длины радиусов графиков дают относительные количества данного элемента в разных местах.

Анализы образцов из одного и того же карьера совпадают вполне удовлетворительно, что становится особенно наглядным при рассмотрении различий между составами слюд из разных карьеров.

На фиг. 3 графически изображены составы слюд и места взятия соответствующих образцов пород.

Из фиг. 3 видно, что: 1) биотиты обладают в общем более высоким содержанием второстепенных элементов, чем мусковиты; 2) в двуслюдяных гранитах все элементы более обильны в биотитах, чем в мусковитах, исключая барий, скандий и стронций, которые всегда более обильны в мусковитах, и ванадий, который встречается приблизительно в одинаковых количествах как в биотитах, так и в мусковитах; 3) в основном обилие второстепенных элементов в слюдах из гранитов соответствует их обилию во всем граните, а слюды пегматитов обильны второстепенными элементами только тогда, когда пегматит сечет гранит, слюды которого также обильны этими элементами.

Слюды из пегматитов. Следующие второстепенные и главные элементы были отмечены в образцах биотита: Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, Sc, Sr, Si, Ti, V, Y и Zr.

Мусковиты содержали все элементы, найденные в биотитах, исключая Cr, La, Ni, V и Zr.

Из фиг. 4, на которой графически изображены данные анализов слюд из пегматитов, следует, что: 1) биотиты из пегматитов неизменно имеют более высокое содержание второстепенных элементов, чем мусковиты; 2) слюды из пегматитов характеризуются меньшим содержанием второстепенных элементов, чем соответствующие им слюды из смежного гранита, и когда один и тот же элемент присутствует как в слюде из пегматитов, так и в слюде из гранитов, его содержание неизменно меньше в слюде из пегматитов.

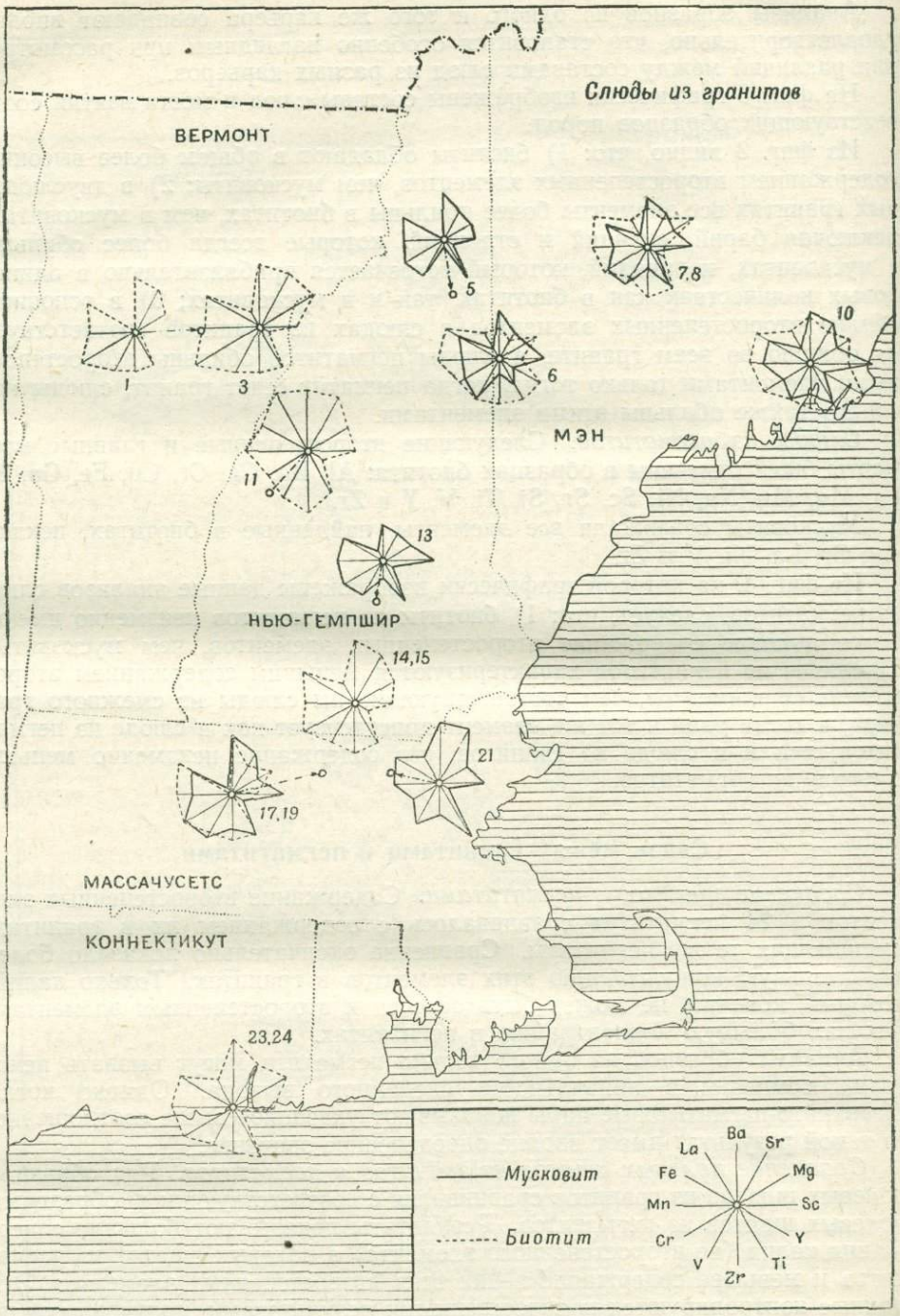
Связь между гранитами и пегматитами

Сравнение гранитов с пегматитами. Содержание второстепенных элементов в 24 пегматитах сравнивалось с содержанием их в гранитах, вмещающих те же пегматиты. Сравнение окончательно показало более значительную концентрацию этих элементов в гранитах. Только калий, который, конечно, не может быть отнесен к второстепенным элементам, показал бóльшую концентрацию в пегматитах.

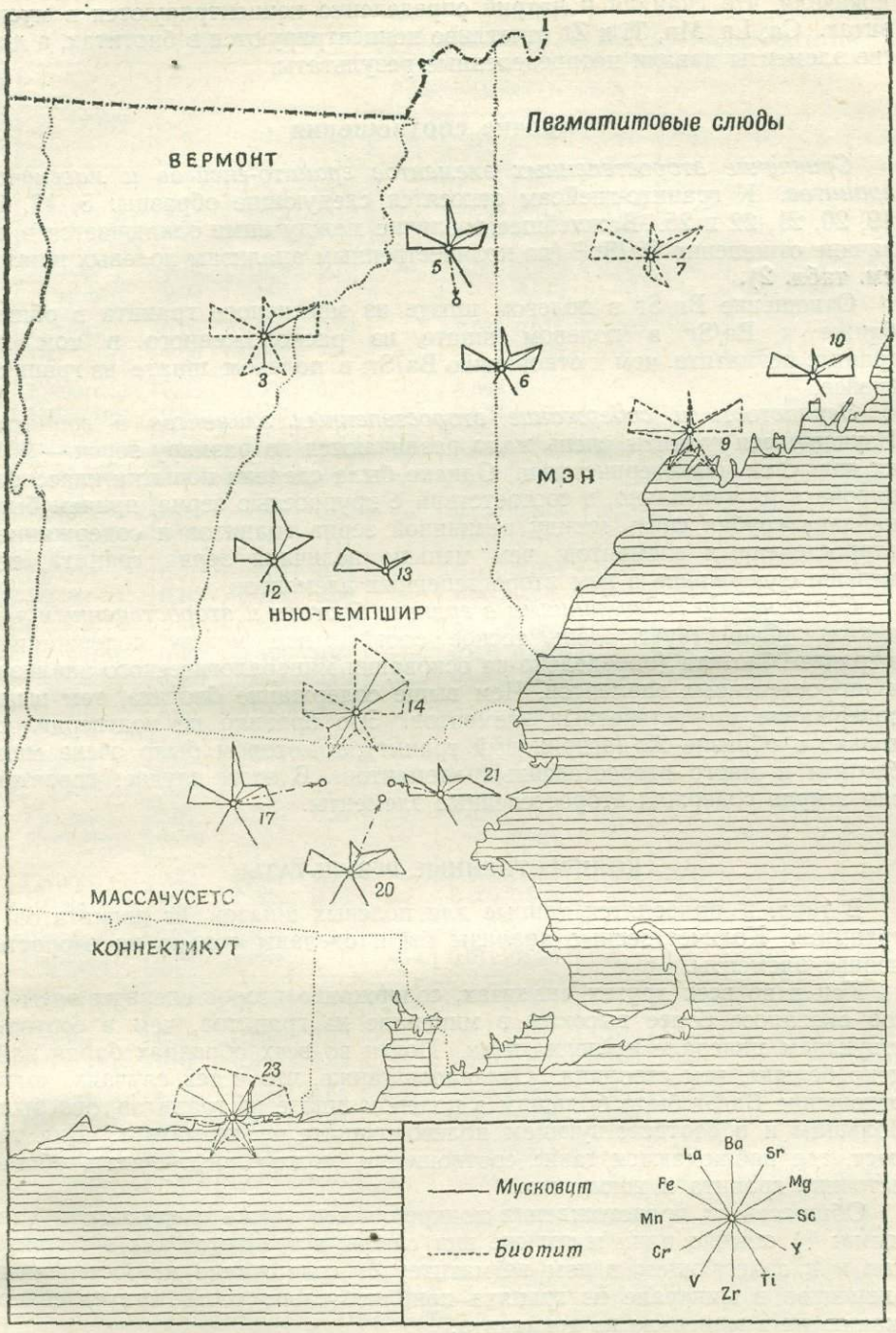
Анализы образцов из одного только пегматита могут вызвать некоторые сомнения в правильности сделанного вывода. Однако когда 24 гранито-пегматитовые пары показывают указанное выше соотношение, то такой результат имеет вполне определенное значение.

Сравнение полевых шпатов из гранитов и пегматитов. Ряд образцов полевых шпатов из гранитов сравнивался с соответствующими образцами полевых шпатов из пегматитов. Результаты показывают большие содержания калия (не второстепенного элемента) в полевых шпатах из пегматитов и меньшее содержание в них всех второстепенных элементов. Эти данные контролируются количественными результатами, полученными по полевым шпатам, а также данными, полученными от сравнения гранитов с пегматитами.

Сравнение слюд из гранитов со слюдами из пегматитов. В основном содержание второстепенных элементов в слюдах из гранитов выше, чем в соответствующих слюдах из пегматитов, причем биотиты содержат больше этих элементов, чем мусковиты. Для случаев, когда в одном граните или пегматите присутствуют оба типа слюд, анализы последних



Фиг. 3. Карта качественных спектрографических анализов слюд из гранитов. Длины радиусов графиков дают относительные количества данного элемента *в разных образцах.*



Фиг. 4. Карта качественных спектрографических анализов слюд из пегматитов. Длины радиусов дают относительные количества рассматриваемого элемента.

показали, что скандий и натрий определенно концентрируются в мусковитах. Ca, La, Mn, Ti и Zr отчетливо концентрируются в биотитах, а другие элементы давали неопределенные результаты.

Прочие соотношения

Сравнение второстепенных элементов гранито-гнейсов и массивных гранитов. К гранито-гнейсам относятся следующие образцы: 5, 17, 18, 19, 20, 21, 22 и 25. Важнейшее различие между ними заключается в величине отношения Ba/Sr [1] (по количественным анализам полевых шпатов см. табл. 2).

Отношение Ba/Sr в полевом шпате из массивного гранита в общем ближе к Ba/Sr в полевом шпате из расположенного в том же граните пегматита, чем к отношению Ba/Sr в полевом шпате из гранито-гнейса.

Зернистость и содержание второстепенных элементов в гранитах. Изучавшиеся граниты очень мало различаются по размеру зерен — 90% их являются мелкозернистыми. Однако была сделана попытка классифицировать их визуально, в соответствии с крупностью зерна, причем была найдена грубая связь между величиной зерна гранитов и содержанием второстепенных элементов: чем меньше величина зерна гранита, тем меньше содержание в нем второстепенных элементов.

Связь между содержаниями в граните биотита и второстепенных элементов. Существует очень тесное соответствие между содержанием в граните биотита (определено на основании минералогического анализа) и второстепенных элементов. Чем выше содержание биотита, тем выше содержание второстепенных элементов. Это правило не подтвердилось только в образце 22 (эгириновый гранит), в котором было очень мало биотита и много второстепенных элементов. В этом случае, вероятно, сам эгирин содержал второстепенные элементы.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 2 приводятся данные для полевых шпатов из пегматитов и гранитов. Количественные анализы были сделаны только на второстепенные элементы.

Как и во всех других анализах, содержание второстепенных элементов оказалось более высоким в минерале из гранитов, чем в соответствующем минерале из пегматитов. Почти во всех образцах бария найдено больше, чем стронция. Оказалось также, что в тех случаях, когда отношение Ba/Sr было бóльшим в полевом шпате из гранитов, оно было бóльшим и в соответствующем полевом шпате из пегматита. Для тех мест, где наблюдаются такие соотношения, можно предполагать общий источник гранита и пегматита.

Общность их происхождения подкрепляется также следующими данными: 1) обычно один и тот же вид слюды встречается как в граните, так и в залегающем в нем пегматите; 2) содержание второстепенных элементов в минерале из гранита приблизительно соответствует содержанию их в минерале из пегматита.

В одних местах эти критерии общности происхождения выражены лучше, чем в других.

[1] А. П. Виноградов в своих геохимических исследованиях придает большое значение изменению отношения Ba/Sr, а также Cs/Rb, Hf/Zr и т. д., считая, что отклонение от обычного отношения является своеобразным геохимическим индикатором.— *Прим. ред.*

Таблица 2

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АНАЛИЗЫ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ ИЗ ГРАНИТОВ И ИХ ПЕГМАТИТОВ

№ образца	Порода	Элементы и их содержания (в %)										
		Ba	Ga	Fe	La	Mn	Sr	Ti	V	Y	Zr	Ba/Sr
1	Гранит . .	0,21	0,003	0,13	—	0,009	0,12	0,026	—	—	—	1,7
	Пегматит .	0,03	0,004	0,15	—	0,003	0,03	0,025	—	—	—	1,0
3	Гранит . .	0,11	0,006	0,12	—	0,002	0,082	0,029	—	—	0,021	1,3
	Пегматит .	0,02	0,005	0,07	—	—	0,012	—	—	—	—	1,7
5	Гранит . .	0,06	0,002	0,19	—	0,006	0,011	0,032	—	—	—	5,5
	Пегматит .	0,06	0,002	—	—	—	0,005	—	—	—	—	12,0
6	Гранит . .	0,05	0,004	0,06	—	0,004	0,005	—	—	—	—	10,0
	Пегматит .	0,04	0,004	0,03	—	0,003	0,005	—	—	—	—	8,0
7	Гранит . .	0,03	0,003	0,08	0,02	0,002	0,006	0,011	—	0,01	0,02	5,0
	Пегматит .	0,02	0,003	0,03	—	0,001	0,009	—	—	—	—	2,2
8	Гранит . .	0,04	0,004	0,08	—	0,003	0,008	0,002	—	—	—	5,0
	Пегматит .	0,01	0,003	0,05	—	0,003	0,004	—	—	—	—	2,5
9	Гранит . .	0,01	0,003	0,24	—	0,002	0,004	0,006	—	—	—	2,5
	Пегматит .	0,10	0,004	0,06	—	0,002	0,015	—	—	—	—	6,7
10	Гранит . .	0,01	0,002	0,10	—	0,004	0,003	—	—	0,01	—	3,3
	Пегматит .	0,001	0,008	0,07	—	0,027	0,0004	—	—	—	—	2,5
	Пегматит .	0,001	0,006	0,19	—	0,020	0,0003	—	—	—	—	3,3
11	Гранит . .	0,30	0,004	0,11	—	0,004	0,072	0,004	—	—	—	4,2
12	Гранит . .	0,06	0,004	0,18	—	0,005	0,026	0,033	—	—	—	2,3
	Пегматит .	0,10	0,004	—	—	0,004	0,035	—	—	—	—	2,9
13	Гранит . .	0,05	0,005	0,21	—	0,020	0,026	0,037	—	—	—	1,9
	Пегматит .	0,001	0,005	—	—	—	0,001	—	—	—	—	1,0
14	Гранит . .	0,22	0,004	0,19	—	0,005	0,100	0,092	0,001	—	—	2,2
	Пегматит .	0,15	0,005	0,13	—	0,004	0,058	—	—	0,01	—	2,6
15	Гранит . .	0,17	0,006	0,14	0,05	0,005	0,053	0,017	—	—	0,04	3,2
	Пегматит .	0,25	0,007	0,16	—	0,011	0,098	—	—	0,04	—	2,6
16	Гранит . .	0,28	0,005	0,10	—	—	0,12	—	—	—	—	2,3
17	Гранит . .	0,23	0,005	0,22	—	—	0,057	0,074	—	—	—	4,0
	Пегматит .	0,04	0,004	0,04	—	0,003	0,005	0,005	—	—	—	8,0
19	Гранит . .	0,20	0,005	0,06	0,01	0,002	0,028	0,023	—	—	—	7,1
	Пегматит .	0,04	0,003	0,04	—	0,001	0,026	0,003	—	—	—	1,5
20	Гранит . .	0,15	0,001	0,20	—	0,002	0,047	—	—	—	—	3,2
	Пегматит .	0,003	0,002	0,05	—	0,003	0,005	—	—	—	—	0,6
21	Гранит . .	0,0001	0,005	0,12	—	0,004	0,001	0,008	—	—	—	0,1
	Пегматит .	0,04	0,003	0,07	—	—	0,007	—	—	—	—	5,7
22	Гранит . .	0,02	0,006	0,88	—	—	0,001	0,016	—	—	0,05	20,0
	Пегматит .	0,05	0,005	0,29	—	—	0,004	—	—	—	—	12,5
23	Гранит . .	0,30	0,004	0,64	0,05	0,010	0,086	0,076	—	—	0,02	3,5
	Пегматит .	0,05	0,011	0,11	0,02	0,003	0,023	0,012	—	—	—	2,2
24	Гранит . .	0,28	0,002	0,19	0,04	0,004	0,072	0,014	—	—	0,04	3,9
	Пегматит .	0,002	0,009	0,19	—	0,003	0,058	0,010	—	—	—	0,4
25	Гранит . .	0,04	0,004	0,14	—	0,020	0,001+	0,008	—	—	—	40,0
	Пегматит .	0,01	0,007	0,07	—	0,002	0,001−	—	—	—	—	10,0

Брей [1] нашел, что в гранитах Передового хребта из округа Джемстаун (Колорадо) отношение Ba/Sr в пегматитах меньше, чем в гранитах. Он приписывает это тому, что атом стронция меньше атома бария и что при низких температурах, при которых образовались пегматиты, стронций способен легче войти в более упорядоченную решетку низкотемпературного полевого шпата.

Из 20 анализов, полученных нами для пар образцов, 14 анализов подтверждают вышеуказанные закономерности.

КРАТКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

За исключением нескольких случаев, которые особо отмечены, все граниты тонкозернисты. В пегматитах размеры кристаллов редко превышают 2,5—3 *см*.

Таблица 3

КОЛИЧЕСТВЕННО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГРАНИТОВ

№ образца [1]	Минералы и их содержания (в %)									
	кварц	ортоклаз	плагиоклаз (олигоклаз)	мусковит	биотит	гранат	эгирин	апатит	сфен	рудные минералы
1	14,1	23,2	50,5	2,9	8,9	—	—	Следы	—	Следы
3	54,5	13,8	19,4	1,6	10,6	—	—	»	Следы	—
4	41,5	31,6	24,5 [2])	2,2	Следы	—	—	»	—	—
5	26,5	30,7	32,5	8,4	1,8	—	—	»	—	—
6	27,5	28,1	36,4	3,6	4,0	—	—	»	—	Следы
7	42,1	18,8	31,2	4,0	4,0	—	—	»	—	—
9	41,8	14,4	41,9	0,4	1,3	—	—	—	—	—
10	35,4	28,2	30,7 [2])	3,3	2,3	—	—	Следы	Следы	—
11	31,3	40,3	26,4	—	1,8	—	—	»	—	Следы
12	42,1	15,2	31,6	7,2	3,4	—	—	»	—	—
13	39,7	23,6	28,6 [2])	4,8	3,1	—	—	»	—	Следы
14	37,1	29,6	24,1	0,6	8,3	—	—	»	—	»
18	30,8	33,5	27,4	3,3	4,8	—	—	»	—	»
20	26,1	12,0	53,3	3,1	4,8	—	—	»	—	»
21	36,9	33,1	21,0 [2])	6,6	1,5	Следы	—	—	—	»
22	47,6	32,2	16,7 [3])	—	—	—	2,5	Следы	—	»
24	21,2	48,2	23,2	—	5,6	—	—	»	—	»
25	54,8	37,0	3,3 [2])	4,2	0,2	—	—	—	—	—

[1] *Соответствует номеру образца в табл. 2.*

[2] Андезин-олигоклаз.

[3] *Андезин.*

Все номера образцов, кроме особо отмеченных, относятся к паре пегматит-гранит, причем гранит во всех случаях отобран на расстоянии от 65 *см* до 1 *м* от пегматита.

Количественно-минералогические подсчеты были произведены автором. Их результаты показаны в табл. 3.

Ниже указывается место взятия каждого образца с краткими дополнительными характеристиками пород [1].

[1] Описания большей части карьеров, из которых собраны изучавшиеся образцы, см. у Дейла [3, 4].

Образец № 1 — карьер Пири, южная часть области Барре, Вермонт. В этой области пегматитов немного; в карьере Пири их больше. Биотитовый гранит.

Образец № 2 — тот же карьер. Образцы гранита из отвалов. Плагиоклаз в граните сильно серицитизирован.

Образец № 3 — карьер Бенци, Гротон, Вермонт, примерно в 2 *км* к югу от города. Очень мало пегматитов. Биотитовый гранит. Пегматит имеет 14,5 *см* в ширину, границы его резкие.

Образец № 4 — Фабиан, Нью-Гемпшир, русло реки Аммоносук. Гранит среднезернистый, выходит на поверхность. Интрузивные залежи в среднем мощностью около 60 *см*. Ортоклаз частично каолинизирован.

Образец № 5 — Рандольф, Нью-Гемпшир, высокая точка на дороге Долли Копп. Образцы взяты внутри выхода гранита, на расстоянии около 30 *м* от контакта его с кристаллическими сланцами. Двуслюдяной гранито-гнейс, полого падающий, мощность изменчива.

Образец № 6 — карьер Игл Грэй, Фрайберг, Мэн. У северо-восточного подножья холма Старкс, в 2 *км* южнее Фрайбурга. Мусковитово-биотитовый гранит. Пегматит мощностью около 30 *см* с резко выраженными стенками жилы.

Образец № 7 — карьер корпорации «Мэн и Нью-Гемпшир гранит», Северный Джей, Мэн. Биотитово-мусковитовый гранит (массивный). Гранит местами гнейсовидный. Пегматит мощностью около 60 *см* с резко выраженными стенками и крутым падением.

Образец № 8 — тот же карьер. Пегматит из гнейсовой полосы, которая проходит через массивный гранит. Полоса мощностью около 10 *м* с крутым падением и состоит из гнейсовидного гранита и пегматитовых полос того же прорастания, что и вся полоса гранито-гнейса. Образец гранита взят из массивной разности за пределами полосы.

Образец № 9 — Бруневик, Мэн. Карьер на расстоянии менее 5 *км* от центра города, на побочной дороге, проходящей параллельно главной, в 400—1 600 *м* к югу от нее. На расстоянии 400 *м* от карьера находятся выходы кристаллических сланцев. Биотитовый гранит, крупнозернистый. Пегматит, залегание пологое, контакты очень резкие. Плагиоклаз гранита сильно серицитизирован.

Образец № 10 — карьер Уолдеборо, Мэн. Находится на главной дороге, в 1,5—2 *км* севернее города. Мусковитово-биотитовый гранит. Пегматит около 10 *см* мощности, с крутым падением и резкими контактами.

Образец № 11 — Энфильд, Нью-Гемпшир. В 5,5 *км* севернее города и в 50 *м* восточнее дороги. Пегматитов нет. Гранит пересекается аплитовыми дайками. Биотитовый гранит.

Образец № 12 — карьер Перри-Сунэпи, Нью-Гемпшир. Мусковитово-биотитовый гранит. Много пегматитов мощностью до 30 *см*, резкие контакты, мощность единообразна.

Образец № 13 — карьер Свенсон, Нью-Гемпшир. Мусковитово-биотитовый гранит. Одна жилка пегматита мощностью около 7 *см*, очень прямая и выдержанная по мощности на всем протяжении обнажения (около 60 *м*).

Образец № 14 — карьер Янг, Милфорд, Нью-Гемпшир, на дороге 101А, в 2,7 *км* юго-восточнее города и в 160 *м* юго-восточнее дороги. Темный гранит. Массивный гранит покрывается гранито-гнейсом, в котором наблюдается много пегматитовых полос и который, повидимому, сопровождает последние в массивном граните. Образцы взяты на расстоянии около 15 *м* от контакта гнейса и гранита. Разветвляющаяся 5-сантиметровая жила пегматита сечет массивный гранит.

Образец № 15 — тот же карьер. Гранит массивный, отделен горизонтально залегающим пегматитом от вышележащих гнейсов. Местами встречается пирит, особенно в пегматите.

Образец № 16 — тот же карьер. Пегматит из гнейса, в 1,5 *м* от контакта с массивным гранитом.

Образец № 17 — карьер Мак-Колиф, Фитчбург, Массачусетс, западный склон холма Роллстон. Особенно богат пегматитами, которые содержат турмалин. Мусковитово-биотитовый гранито-гнейс. Пегматит имеет изменчивую мощность (30—60 *см*), сравнительно резкие контакты, местами содержит турмалин и ограничен полосой, обогащенной мусковитом (о пегматитах Фитчбурга см. Хитчена [10]).

Образец № 18 — тот же карьер. Мусковитово-биотитовый гранито-гнейс, взят на расстоянии 60 *м* от образца № 17.

Образец № 19 — тот же карьер. Пегматит мощностью 5 *см* с пятнами слюды, ориентированными по направлению гнейсоватости гранита, и расположению многочисленных включений в последнем кристаллических сланцев.

Образец № 20 — карьер Харрис, в 800 *м* севернее станции Северный Актон, Массачусетс. Пегматитов очень мало. Одна жила пегматита мощностью 30 *см*, с крутыми стенками. Мусковитово-биотитовый гранито-гнейс.

Образец № 21 — карьер Флетчер на южном склоне холма Снейк Медоу, Вестфорд, Массачусетс. Мусковитово-биотитовый гранито-гнейс. Много мелких даек тонкозернистого гранита, аплита и пегматита. Жилка пегматита мощностью около 5 *см*, с резкими контактами. Кварца сравнительно немного. Плагиоклаз гранита сильно серицитизирован.

Образец № 22 — карьер Скотт, деревня Квакерхилл, в 5 *км* севернее Нью-Лондона. Заброшенный карьер на главной дороге южнее деревни. Эгириновый гранито-гнейс. Пегматитовых жил мало, с резкими контактами.

Образец № 23 — карьеры Миллстона, Миллстон Пойнт, Коннектикут. Образцы взяты на расстоянии нескольких десятков метров от границы гранитного массива. Гранит покрывается гнейсом, остатки которого встречаются в граните. Гранит биотитовый. Пегматит, мощностью 7,5 *см*, с очень крутыми стенками, тянется на протяжении около 60 *м* (обнажен частично).

Образец № 24 — тот же карьер. Взят на расстоянии 1,5 *м* от образца № 23. Гранит тот же. Пегматит, резко отличается от гранита, который входит в одну пару с № 23, постепенно переходит в гранит и встречается в виде пятен то сильно утоняющихся, то раздувающихся.

Образец № 25 — карьер Сулливен, Рокдейл, Массачусетс, находится в 3 *км* северо-восточнее Нью-Бедфорда. Биотитово-мусковитовый гранито-гнейс. Пегматитовая жилка мощностью 5 *см*, сильно разветвляющаяся, с резкими контактами, состоит в основном из дымчатого кварца и розового полевого шпата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bray J. M., Spectrographic distribution of minor elements in igneous rocks from Jamestown, Colorado, „Geol. Soc. Am., Bull.", **53**, 765—814 (1942).
2. Brode W. R., Chemical spectroscopy, John Wiley, 494 (1939).
3. Dale T. N., Supplementary notes on the commercial granites of Massachusetts, „U. S. Geol. Survey, Bull.", **470**, 240—288 (1911).
4. Dale T. N., The commercial granites of New England, „U. S. Geol. Survey, Bull.", **738**, 488 (1923).
5. Fersmann A., Über die Geochemisch-Genetische Klassifikation der Granitpegmatite, „Tschermak's Miner. und Petr. Mitt.", **41**, 64—83 (1931).

6. Fitch A. A., Spectrum analysis in Mineralogy, „Adam Hilger Ltd.“, 52 (1930).
7. Goldschmidt V. M., Elemente und Minerale pegmatischer Gesteine „Ges. Wiss. zu Göttingen“ Math.-Phys. Kl. Nachr., **3**, 370—378 (1933).
8. Goldschmidt V. M., The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks, „Jour. Chem. Soc.“, London, 661 (1937).
9. Hess F. L., The Natural history of the pegmatites, „Eng. Min. Jour.“, **120**, 289—298 (1925).
10. Hitchen C. S., The pegmatites of Fitchburg, Mass., „Am. Mineral.,“ **20**, 1—24 (1935).
11. Kemp J. F., The pegmatites, „Econ. Geol.“, **19**, 697—723 (1924).
12. Landes K. K., Origin and classification of pegmatites, „Am. Mineral., **18**, 33—56, 95—103 (1933).
13. Meggers W. F., Kiess C. C., Stimson F. J., Practical spectrographic analysis, „Bur. Stand. Sci. Papers“, **18**, 235—256 (1922—1923).
14. Schaller W. T., Pegmatites in Ore deposits of the Western States, Lindgren Volume, 144—151, 1933.
15. Strock L. W., Spectrum analysis with the carbon arc cathode layer, Adam Hilger, Ltd., **56**, 1936.
16. Van Aubel R., Sur quelques minerais tantalo — columbifères du Kivu, „Soc. Géol. Belgique, Ann.“, **58**, pub. rel. Congo Belge, C38 — 41 (1935).
17. Tongeren W., Contributions to the knowledge of the chemical composition of the earth's crust in the East Indian Archipelago, Pt. 1. The spectrographic determination of the elements according to arc methods in the range of 3600—5000 A; Pt. 2, On the occurence of rarer elements in the Netherlands East Indies, Amsterdam, 181, 1938.

Э. Б. САНДЕЛЛ

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ВОЛЬФРАМА В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ[1]

Наши современные знания о содержании вольфрама в изверженных породах основываются главным образом на результатах исследований Хевеши и Хобби [1]. Они применяли рентгено-спектральный метод, производя предварительную химическую концентрацию элемента.

Хевеши и Хобби определили таким путем содержание вольфрама в 69 частей на миллион в смеси из 282 образцов центрально-европейских пород каледонского и варисцийского возраста (Хевеши [2]), 83 части на миллион в образце гранита из Шварцвальда и 24 части на миллион в смеси из 67 образцов габбро и норитов. Они приводят также содержание молибдена для этих образцов.

Некоторые данные о содержании вольфрама в породах, аналогичные данным Хевеши и Хобби, приводят И. и В. Ноддак [3] в связи с изучением геохимии рения. По их данным, содержание вольфрама в гранитах Гарца, Норвегии и Анд соответственно составляет 4, 30 и 20 частей на миллион, в лаве Везувия и базальте Кайзерштула — 20 частей, в базальте из Швеции — 5 частей и в кимберлите — 3 части.

Кроме того, содержание вольфрама и молибдена было установлено для многих минералов.

В статье И. и В. Ноддак не дается детального описания метода концентрации и определения вольфрама и других элементов, но, повидимому, окончательное определение во всех случаях производилось с помощью рентгеновской спектрографии. Установлено, что в этом случае ошибка будет в общем не более $\pm 25\%$.

Приведенные данные о содержании вольфрама в изверженных породах выше, чем можно было бы ожидать, и поэтому следовало бы проверить их другим методом, на ряде смешанных образцов. Кроме того, проверка содержания вольфрама необходима еще и потому, что цифры Хевеши и Хобби для содержания молибдена в изверженных породах не соответствуют значениям, определенным для ряда американских пород, в которых среднее содержание этого элемента колебалось от 2,5 до 15 частей на миллион (Санделл и Голдич [4]) [2].

МЕТОД АНАЛИЗА

Метод определения вольфрама в силикатных породах был уже подробно описан (Санделл [5]). Кратко этот метод заключается в следующем. Образец (навеска от 0,8 до 1 *г*) разлагается плавиковой, серной и азотной кислотами. Железо, титан и некоторые другие элементы удаляются двойным осаждением избытком едкого натра. Затем осаждается

[1] E. B. Sandell, Abundance of tungsten in igneous rocks „Am. J. of. Sci.", 244, No. 9 (1946).

[2] См. эту статью в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

молибден в виде сульфида, причем в качестве соосадителя применяется сульфид сурьмы.

Вольфрам определяется колориметрически в остаточном растворе, к которому добавляются тиоцианат, избыток соляной кислоты и двухлористое олово для образования желтого тиоцианатового комплекса вольфрама низшей валентности, который экстрагируется эфиром. Окраска эфирной вытяжки сравнивается со стандартами, находящимися в маленьких пробирках одинакового диаметра (площадь сечения около 1 $см^2$). Этим методом можно определить 0,5 части вольфрама на миллион частей с достаточной степенью вероятности, если навеска равна 1 *г*.

Метод был проверен на образцах естественных и синтетических пород, к которым добавлялись известные количества вольфрама. Лучшие результаты были получены для таких силикатных пород, в которых процент железа и титана низок. С увеличением содержания этих двух элементов восстановление вольфрама прогрессивно уменьшается.

Хорошие результаты (восстановление вольфрама примерно 80%) получаются, когда порода содержит 6% окислов железа, 0,9% TiO_2, 3% MgO, 5—6% CaO и 0,25% P_2O_5. Если образец содержит 13% окислов железа и 1,75% TiO_2, то извлекается только половина добавленного вольфрама (несколько частей на миллион). Остаток вольфрама теряется, осаждаясь вместе с едким натром и особенно гидроокислами титана и железа. Поэтому данный метод нельзя применять к типичным основным породам, за исключением тех случаев, когда удовлетворяет грубое определение содержания вольфрама.

В общем метод применим только в тех случаях, когда содержание SiO_2 в породах превышает 60%.

В изверженных породах нет ни одного элемента, за исключением ванадия, который мог бы дать в условиях определения ту же окраску, что и вольфрам. Ванадий дает цвет примерно в $^1/_{300}$ силы цвета такого же количества вольфрама.

Другими словами, в образце с 0,015% V (0,022% V_2O_3) будет определено кажущееся содержание вольфрама 0,5 части на миллион. В силикатных породах, для которых этот метод должен применяться, содержание ванадия будет еще меньшим и его влиянием можно пренебречь. Даже в средних породах с содержанием SiO_2 больше чем 60% вряд ли содержание ванадия будет большим. Если же явится необходимость, содержание ванадия может быть определено простым колориметрическим методом, и требуемое его количество может быть добавлено в колориметрические стандарты, которыми пользуются для определения вольфрама.

ОБРАЗЦЫ

Большинство анализированных образцов представляли собой смеси из интрузивных пород. Смеси были изготовлены на основе содержания SiO_2. Для того чтобы выяснить региональные особенности в распределении вольфрама, некоторые смеси с одинаковым содержанием SiO_2 *(в среднем около 72%) были составлены из гранитов Канады, штата* Нью-Йорк, Миннесоты и Африки. Результаты анализов этих смесей приведены в табл. 1.

Пять гранитных пород из района Льяно (Техас) и риолит из округа Кук (Миннесота) были проанализированы раздельно (табл. 2).

Содержание вольфрама было установлено с точностью до 0,1 части на миллион, но следует иметь в виду, что при сравнении цветов всегда возможна ошибка в 0,2—0,3 части на миллион. К этому следует добавить

Таблица 1

ВОЛЬФРАМ В СОСТАВНЫХ ПРОБАХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Содержание SiO_2, от—до, %	Среднее содержание SiO_2, %	Порода	Число образцов *	Район местонахождения породы	Содержание вольфрама (в частях на миллион)
81,5—75,1	74,4	Гранит [1]	20	Разные районы [2]	2,0
77,4—71,5	74,1	Разные породы [3]	9	Калифорния	1,4
76,8—68,2	73,1	Гранит	5	Техас, район Льяно	1,8 [4]
74,3—70,6	72,6	„	7	Канада	1,4
73,9—70,0	72,0	„	9	Африка	1,3
73,3—70,7	72,0	„	6	Нью-Йорк	1,0
			5	Миннесота	1,1
69,6—65,5	68,4	Разные породы [5]	14	Разные районы [6]	1,3
66,4—64,8	65,6	Кварцевый монцонит	2	Калифорния	1,6
65,7—52,7	62,0	Диорит	7	Орегон и Калифорния	1,2
64,1—56,0	60,3	Сиенит	6	Нью-Йорк и Миннесота	1,9 [7]

[1] Фактически 18 гранитов, 1 кварцевый порфир и 1 монцонит.

[2] Канада—3, Нью-Йорк—5, Техас—3, из неизвестных районов США и Канады—8.

[3] 4 гранита, 2 кварцевых монцонита, 1 монцонит, 2 гранодиорита.

[4] Среднее из отдельных определений, приведенных в табл. 2; анализ же смешанного образца дал 2 части на миллион.

[5] 6 гранитов, 1 гранит-порфир, 2 фельзит-порфира, 1 порфир, 1 кварцевый монцонит, 1 гранодиорит, 1 диорит, 2 дацита.

[6] Канада—2, Нью-Йорк—1, Техас—2, Монтана—2, Вайоминг—1, Калифорния—2, из неизвестных районов США и Канады—4.

[7] Без *поправки на ванадий, который может присутствовать в значительных количествах*, так что действительное значение для вольфрама может быть несколько ниже.

* Общее число образцов равнялось 90. Это значительно меньше, чем в цитированной выше работе Хевеши и Хобби (282+1+67 = 350 образцов).—*Прим. ред.*

и систематические ошибки метода. Для пород, содержащих более 70% SiO_2, результаты довольно верны, судя по цифрам определения вольфрама, добавленного в образцы в определенном количестве, но, как уже указывалось, значения могут быть немного занижены в менее кислых образцах. Основные породы, которые содержат заведомо малые количества вольфрама, данным методом не анализировались.

Таблица 2

ВОЛЬФРАМ В ГРАНИТАХ РАЙОНА ЛЬЯНО (ТЕХАС) И В РИОЛИТЕ (МИННЕСОТА)

Порода	Местонахождение	SiO_2, %	W В частях на миллион
Гранит	Медвежья гора	76,8	2,4
Гранит-порфир (льянит)		75,2	2,6
Гранит	Гранитная гора	73,0	1,6
„	Кассадей	72,2	1,5
„	Гора Таун	68,2	1,1
Риолит	Округ Кук	Не определено	2,4

ВЫВОДЫ

Полученные результаты указывают на среднее содержание вольфрама примерно в 1,5 части на миллион для кислых и средних изверженных пород, содержащих от 80 до 60% SiO_2.

Обычно количество вольфрама в изверженных породах растет с увеличением содержания SiO_2. Эта тенденция совершенно ясна в случае техасских гранитов, которые имеют обычное происхождение. Параллелизм менее правилен, чем можно было бы ожидать, но все-таки заметен в смесях.

Представляется естественным коррелировать вольфрам как кислый элемент с кремнием в изверженных породах. Ионный радиус шестивалентного вольфрама мал (возможно, несколько менее 0,5 Å). За исключением Si, все главные элементы магмы имеют бóльшие размеры ионных радиусов; радиус же Si равен 0,39 Å (следующий по размерам ион Al имеет, по Гольдшмидту, радиус 0,57 Å). Вследствие небольшой разницы в радиусах вольфрама и кремния можно предположить, что вольфрам не имеет тенденции отделяться вместе с рано кристаллизующимися силикатами и поэтому концентрируется в остаточном магматическом расплаве [1]. Однако концентрация вольфрама в кислых породах является слишком большой.

Настоящий метод, к сожалению, не дает возможности определить вольфрамовый коэффициент, по которому можно было отличать кислые породы от основных [2]. Следует отметить, что Хевеши и Хобби определили, что в основных породах (габбро и норитах) количество вольфрама примерно в 3 раза меньше, чем в кислых.

Поведение вольфрама аналогично поведению молибдена [3], поскольку можно судить по довольно малочисленным данным. Этого и следовало ожидать ввиду близости размеров ионных радиусов шестивалентного вольфрама и молибдена. Для детального изучения распределения вольфрама в кислых породах необходим лучший метод, чем имеющиеся в настоящее время спектральный и химический методы.

Никаких региональных изменений в содержании вольфрама по изученным породам вывести нельзя. Никаких указаний на разницу в содержании вольфрама в докембрийских и более поздних кислых породах нет, и имеющиеся данные недостаточны для окончательных выводов на этот счет.

Полученные результаты позволяют грубо установить содержание вольфрама в верхней части литосферы. Максимальное содержание немного превышает 1,5 части на миллион в кислых и средних породах. Несмотря на небольшое количество анализов, близость величины содержания вольфрама в породах из разных районов подтверждает предположение о том, что верхняя граница содержания этого элемента недалека от приведенного значения.

[1] Объяснение накопления вольфрама в кислых породах мезокристаллизации и отсутствие его в породах протокристаллизации только при помощи ионных радиусов, игнорируя физико-химические свойства элементов, нам представляется схоластическим и неверным. — *Прим. ред.*

[2] Обогащение вольфрамом кислых пород по сравнению с основными—факт общеизвестный из геологической практики, и приходится сожалеть, что метод, использованный автором, не позволяет обнаружить этих различий. — *Прим. ред.*

[3] W и Mo действительно часто встречаются вместе, но нельзя говорить о том, что поведение молибдена, образующего сульфид — молибденит, аналогично поведению вольфрама, для которого сульфид — тунгстенит WS_2 является редкостью и который встречается почти исключительно в виде вольфраматов — вольфрамита и шеелита.— *Прим. ред.*

Было бы удивительно, если бы какие-либо изверженные породы показали значения в 10 частей на миллион или даже 5 частей на миллион. Между величиной содержания вольфрама в изверженных породах (по Хевеши и Хобби) — 69 частей на миллион и приведенными здесь данными для пород кислого ряда (от 60 до 80% SiO_2) наблюдается большое несоответствие. Нижняя граница относительных количеств вольфрама в литосфере не может быть точно установлена на основе результатов настоящей работы.

Если считать, что в породах с содержанием SiO_2 меньше 60% вольфрам отсутствует и что такие породы составляют не менее половины литосферы, среднее содержание вольфрама будет 0,75 части на миллион. Но некоторое количество вольфрама может находиться и в менее кислых породах, в результате чего среднее содержание вольфрама в верхней части литосферы может быть несколько бо́льшим.

На основе полученных результатов мы можем принять 1 часть на миллион как наиболее близкое значение для содержания вольфрама в изверженных породах в целом. Если это значение недалеко от истины, вольфрам является одним из наименее распространенных элементов земной коры. Он менее обилен, чем бериллий (6 частей на миллион), скандий (5 частей на миллион), мышьяк (5 частей на миллион), цезий (7 частей на миллион), большинство редких земель, если числа для этих элементов существенно верны (Гольдшмидт [7]). На вопрос о том, какой элемент более распространен в изверженных породах — вольфрам или молибден, в настоящее время ответить нельзя. Анализы сравнительно небольшого числа образцов из разных районов США показывают среднее содержание молибдена в кислых и ультракислых породах в 2,3 части на миллион (Санделл и Голдич [4]).

Эта цифра может оказаться завышенной. Во всяком случае, относительные количества вольфрама и молибдена не очень сильно различаются в верхней части литосферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hevesy G., Hobbie R., Die Ermittlung des Molybdän und Wolframgehaltes Gesteinen. „Z. anorg. allgem. Chem.", **212**, 134 (1933).
2. Hevesy G., Chemical Analysis by X-rays and Its Applications, McGraw-Hill Book Co., 270, 1932.
3. Noddack I. and W. Noddack, Die Geochemie des Rheniums, „Z. physik. Chem.", A154, 207 (1931).
4. Sandell E. B., Goldich S. S., The rarer metallic constituents of some American igneous rocks, II, „J. Geol.", 51, 168 (1943).
5. Sandell E. B., Determination of tungsten in silicate rocks, „Ind. Eng. Chem., Anal.", 18, 163 (1946).
6. Goldich S. S., Evolution of the central Texas granites, „J. Geol.", **49**, 697 (1941).
7. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX, Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atomarten, „Skrifter Norske Vid. Akad. i Oslo" I. Mat. Natur. Kl., No. 4, 99 (1937).

Э. Б. САНДЕЛЛ

СОДЕРЖАНИЕ ГАЛЛИЯ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ [1]

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Анализ составных образцов показывает, что весовое отношение Ga/Al колеблется от $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ или немного меньше в основных породах, до $3 \cdot 10^{-4}$ в гранитах, богатых кремнеземом. Имеются некоторые указания на то, что галлий в минералах может замещать окисное железо. В верхних частях литосферы количество галлия оценивается в 15 частей на миллион [2].

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее полное исследование геохимии галлия было сделано Гольдшмидтом и Петерсом [1], которые экспериментально установили тесную связь этого элемента с алюминием в силикатах и показали, что отношение галлия к алюминию повышается в поздних дифференциатах. В последующей статье Гольдшмидт и его сотрудники [2] привели ряд диаграмм содержания галлия в гранитах, габбро, сланцах и грейзенах Германии. Позже данные по содержанию галлия в породах приводились ван Тонгереном [3], Ранкама [4], Вагером и Митчеллом [5] [3], Сахама [6 [4], 7] и др. Нокколдс и Митчелл [8] [5] в статье, заслуживающей внимания, сообщают о содержании галлия в минералах каледонских изверженных пород и в самих породах западной Шотландии.

Эрметса [9] изучал распространение галлия в финских минералах, главным образом в силикатах. Присутствие галлия в минералах изучали и другие исследователи, в особенности русские.

В настоящей работе сделана попытка уточнить значение отношения галлий/алюминий в изверженных породах и получить данные по распространению галлия в обычных породах. С этой целью были взяты образцы, предварительно анализированные на главные составляющие.

Пересчеты были сделаны как для составных проб (табл. 1), так и для отдельных образцов (табл. 2).

МЕТОД АНАЛИЗА

Предшествующие исследователи определяли рассеянную концентрацию галлия методом оптической спектрографии. Настоящие результаты

---

[1] E. B. Sandell, The gallium content of igneous rocks, „Am. J. Sci.," 247, 1, 40—48 (1949).

[2] Наши представления о содержании галлия в земной коре претерпели существенные изменения в процессе изучения этого вопроса.

Так, первоначально Фогт (1898), Кларк и Вашингтон (1924) считали содержание галлия равным $n \cdot 10^{-9}\%$; Вернадский (1930) и Берг (1930) принимали цифру в $n \cdot 10^{-7}\%$.

После исследований Гольдшмидта и др. (1931) цифра содержания галлия возросла до $0{,}001\%$ [кларк галлия по Ферсману (1933) равен 0,0015]. Этого числа придерживается Виноградов (1949), Ранкама и Сахама (1950). Как видим, это же число указывает и Сандедл. — *Прим. ред.*

[3] См. эту работу в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

[4] То же.

[5] То же.

получены особым методом, который заключается в извлечении хлорида галлия этиловым эфиром из солянокислого раствора, полученного в результате разложения образца. Затем производится флюориметрическое определение галлия в виде 8-гидроксихинолята в растворе хлороформа (Санделл [10]). Обычно берется навеска в 0,2 или 0,25 *г* образца и для определения употребляют 0,4 количества раствора. Минимально в образце может быть определена таким методом одна часть галлия на миллион. Если количество образца ограничено, анализ можно провести даже с 0,05 *г* минерала. Флюориметрическое определение производится путем визуального сравнения со стандартом. Точность сравнения составляет 10%. Контрольные определения известных содержаний галлия описанным методом дали в среднем более 90% от действительного содержания галлия в образцах с содержанием галлия от 5 до 50 частей на миллион. Чтобы возместить тенденцию в сторону понижения результатов, полученные в результате анализа данные умножаются на коэффициент 1,1.

В табл. 1 и 2 приводятся эти исправленные значения.

ВЫВОДЫ

Отношение галлий/алюминий. Весовые отношения Ga/Al были определены для образцов, приведенных в табл. 1 и 2, с учетом того, что распространение галлия контролируется главным образом алюминием. Колебания в содержании Al_2O_3 и отношение Ga/Al в зависимости от содержания SiO_2 показаны на фиг. 1. Из фиг. 1 следует, что Ga/Al повышается, когда дифференциация идет в направлении пород, богатых кремнеземом или щелочами. В основных породах и анортозитах это отношение имеет величину $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ или немного меньшую, а в гранитах, богатых кремнеземом, показание повышается до $3 \cdot 10^{-4}$. Между этими двумя крайними значениями находятся значения для средних пород и гранитов с относительно небольшим содержанием кремнезема; отношение Ga/Al изменчиво для пород с очень низким содержанием алюминия, так как относительная ошибка при определении очень малого количества галлия сильно возрастает, но очевидно, что величина отношения будет колебаться около 1 или $1{,}5 \cdot 10^{-4}$.

Для гранитов и анортозитов, в которых галлий присутствует главным образом в полевых шпатах, отношение Ga/Al тесно связано с возможностью вхождения галлия в кристаллическую решетку полевых шпатов. Когда в минерале содержится относительно много окисного железа, то вполне возможно, что галлий может частично замещать и железо и алюминий. Эмпирические ионные радиусы Гольдшмидта для Al, Ga и Fe^{3+} равны соответственно 0,57, 0,62 и 0,67. Очевидно, что размеры иона трехвалентного железа и галлия достаточно близки, чтобы можно было допустить их смешанную кристаллизацию. Факт замещения окисного железа галлием доказать трудно вследствие узкого предела, в котором изменяется отношение Ga/Al, возможных относительно больших ошибок в определении галлия, общего преобладания алюминия над окисным железом в изверженных породах, а также вследствие возможности окисления закисного железа в окисное. Тем не менее в некоторых породах основного ряда, необычно обогащенных галлием, отношение Ga/Al значительно выше, чем в кислых породах. Так, диабаз из Гранд Марэ, Миннесота (см. табл. 2) имеет отношение Ga/Al — $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ (среднее из двух хорошо согласующихся определений галлия); оно равно или несколько выше отношения для обычных гранитов. Эта порода богата окисным железом (7,4% Fe_2O_3),

Таблица 1

СОДЕРЖАНИЯ ГАЛЛИЯ В СОСТАВНЫХ ПРОБАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Содержание SiO_2, от—до, %	Среднее содержание SiO_2, %	Среднее содержание Al_2O_3, %	Тип породы и число образцов в составной пробе	Район местонахождения	Содержание Ga, части на миллион	Ga/Al·10^{-4}
80,6—76,3	77,7	11,6	Гранит (12)	США	18,5 17,5 16,5	2,9
81,5—75,1	77,0	11,7	Гранит (8)	США и Канада	18,5	3,0
77,4—71,5	74,1	13,75	Гранит и т. д. (9)[1]	Калифорния	15	2,1
76,8—68,2	73,1	13,7	Гранит (5)	Техас (район Льяно) .	17,5 17 17,0	2,3
74,3—70,6	72,6	14,2	Гранит (7)	Канада	16,5	2,2
73,9—70,0	72,3	14,5	Гранит (9)	Африка	14,5 15 16	2,1
69,6—65,5	68,4	15,3	Гранит и т. д. (14)[2]	Разные районы[3] . . .	15,5	1,9
65,7—52,7	62,0	15,9	Диорит (7)	Орегон и Калифорния .	15	1,8
57,7—44,4	50,0	15,7	Основные породы (24)[4]	Разные районы[5]	13,5 11 12 11,5	1,4
51,3—45,7	47,6	18,8	Габбро-диорит (4)	Калифорния	17	1,7
50,4—46,0	47,4	16,8	Базальт	Мичиган[6]	17,5	2,0
54,7—33,4	42,8	1,7	Ультрабазиты (6)[7]	Разные районы[8] . . .	1,5	1,5±
53,2—48,3	50,7	28,7	Анортозит (3)[9]	Миннесота и Монтана	20	1,3
64,1—56,0	60,3	17,5	*Сиенит (6)*	Нью-Йорк и Миннесота[9]	21 22 22	2,4
57,9—49,6	53,1	18,3	Фонолит (4)	Африка	22	2,3

[1] 4 гранита, 2 кварцевых монцонита, 1 монцонит, 2 гранодиорита.

[2] 6 гранитов, 1 гранит-порфир, 1 фельзит-порфир, 1 порфир, 1 кварцевый монцонит, 1 гранодиорит 1 диорит, 2 дацита.

[3] Канада—2, Нью-Йорк — 1, Техас—2, Монтана—2, Вайоминг—1, Калифорния—2, из неустановленных районов США и Канады—4.

[4] 9 габбро, 1 норит, 4 диабаза, 8 базальтов, 1 перидотит, 1 пироксенит.

[5] Восточные и западные США—13, Ньюфаундленд—1, Африка—1, Антарктика—3, Индия—1, неустановленные районы (очевидно, США)—5.

[6] Средняя весовая проба из разных частей гринстонского лавового потока.

[7] 1 перидотит, 1 дунит, 1 гарцбургит, 1 бронзит, 1 пироксенит.

[8] Ньюфаундленд—3, США—2.

[9] Среднее из трех анортозитов. Индивидуальные содержания даны в табл. 2.

Таблица 2

ГАЛЛИЙ В ПРОБАХ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

Порода, местонахождение, литературный источник	Al_2O_3, %	Fe_2O_3, %	Ga, части на миллион	$Ga/Al \cdot 10^{-4}$
Риолит; округ Кук, Миннесота (Санделл и Голдич [11][1], табл. 3, № 1) . . .	13[2]	—	16	2,5 ±
Пантеллерит	8,9	7,3	41	8,7
Диорит, Литл Фоллс, Миннесота (Санделл и Голдич [11], табл. 3, № 17) .	17,5	3,7	16,5	1,8
Диабаз; Гранд Марэ, Миннесота (Санделл и Голдич [11], табл. 3, № 9) . .	14,5	7,4	19	2,4
Диабаз; округ Лейк, Миннесота (Санделл и Голдич [11] табл. 3, № 14) . .	21,0	3,3	15,5	1,4
Гарцбургит	5,0	4,0	4	1,5
Перидотит	3,0	0,7	2	1+
Дунит	0,4	0,8	<1	—
Авгитовый сиенит	15,1	6,0	25	3,1
Шонкинит	8,5	7,7	23	5
Анортозит, Монтана	28,9	0,6	19	1,3
Анортозит; Сплит Рок, Миннесота . .	30,7	0,2	20	1,2
Анортозит; штат Нью-Йорк	26,6	0,4	21	1,5

[1] См. эту работу в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*
[2] Приблизительное значение; данные старых анализов различных образцов из тех же районов.

Эраметса [9] допускал возможность замещения окисного железа галлием, но не подтвердил этого спектрографически вследствие совпадения линий обоих металлов в присутствии большого количества железа. Изучение содержания галлия в нефелиновых пегматитах показало, что оно повышается с увеличением содержания алюминия в светлых минералах и с увеличением суммы алюминия и железа — в темных.

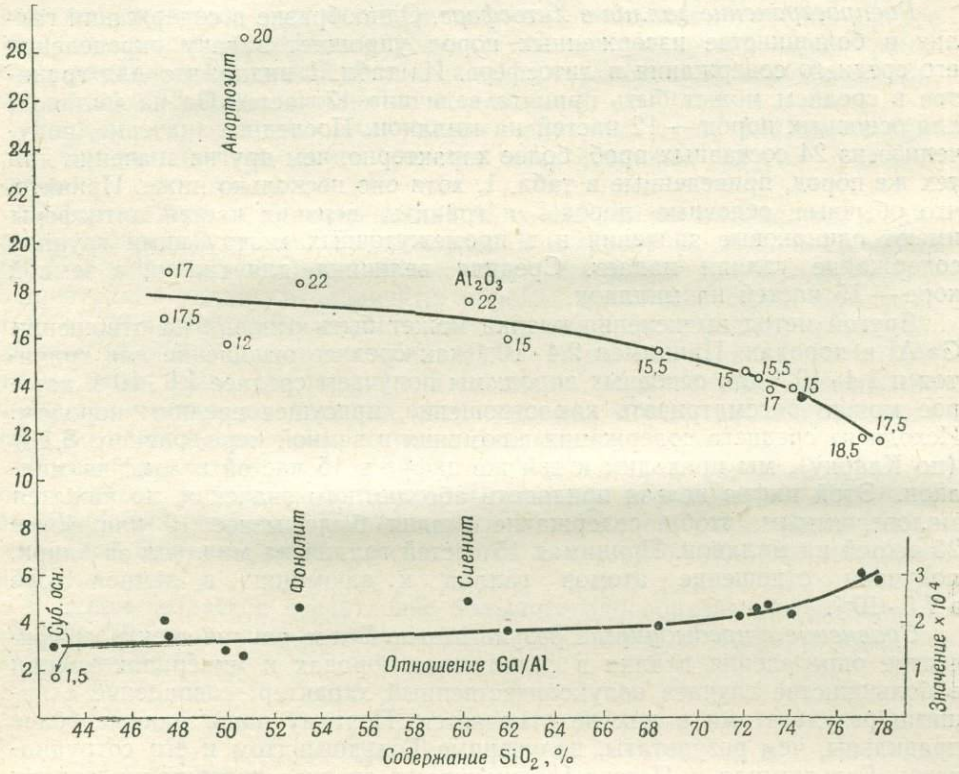
Ионные радиусы трехвалентного хрома и четырехвалентного титана (0,64 Å, по Гольдшмидту) так близки к ионному радиусу галлия, что вхождение галлия в минералы этих элементов представляется вполне возможным. Гольдшмидт и Петерс [1] нашли от 5 до 10 частей галлия на миллион в хромитах и 10 частей на миллион — в двух образцах титаномагнетита. Содержание алюминия в этих образцах не установлено, и не известно, повышено ли в них содержание галлия по сравнению с алюминием. В обычных изверженных породах эти возможные замещения могут играть лишь подчиненную роль. Нокколдс и Митчелл [8][1] определили небольшое количество галлия в ранних титанитах и указали на его отсутствие в поздних.

Склонность галлия к концентрации в щелочных породах, как отмечал Гольдшмидт для нефелинитов, иллюстрируется высоким содержанием галлия в пантеллерите (см. табл. 2). Отношение Ga/Al в этой породе почти равно 10^{-3}. Даже отношение $Ga/(Al + Fe^{3+})$ ненормально высоко. Вероятно как галлий, так и железо относительно накапливались по сравнению с алюминием благодаря большим ионным радиусам.

Нокколдс и Митчелл нашли, что отношение Ga/Al в исследованных породах (в основном в габбро, диоритах и гранодиоритах) примерно со-

[1] См. эту работу в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

ставляет $2{,}10^{-4}$. Эта цифра несколько выше полученной нами, хотя они и отмечают, что отношение во всех сериях остается практически постоянным. Тем не менее эти авторы указывают, что величина отношения Ga/Al больше в поздних роговых обманках и биотитах, чем в ранних. Наибольшее значение этого отношения в роговых обманках найдено в 2 образцах, выделенных из тоналита и гранодиорита, для которых получены



Фиг. 1. Колебания в содержании Al_2O_3 и отношения Ga/Al в зависимости от содержания SiO_2 для групп пород.

Числа указывают содержание галлия в частях на миллион в составных пробах.

величины соответственно $7{,}10^{-4}$ и $8{,}10^{-4}$. Щелочные амфиболы, выделенные из гранита Нью-Гемпшира (Санделл и Голдич [11], табл. 9) в количестве 5% содержат 19 частей галлия на миллион. Содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 в этих амфиболах равны соответственно 2,5 и 7,5%. Отношение Ga/Al $1{,}4 \cdot 10^{-3}$. Сами граниты не были анализированы, но кажется невероятным, чтобы отношение Ga/Al в них было больше чем $3 \cdot 10^{-4}$, которое является средним для гранитов с высоким содержанием кремнезема.

Нокколдс и Митчелл определили, что отношение Ga/Al в ранних плагиоклазах ниже, чем в поздних. Найденные ими величины отношений для трех плагиоклазов, выделенных из двух габбро и аплинитового диорита (An равно 63,59 и 45), немногим больше, чем $1 \cdot 10^{-4}$. В пределах экспериментальной ошибки они сходны с цифрами, полученными для анортозитов в наших анализах (см. табл. 2). Для плагиоклазов более кислых пород эти авторы дают величину Ga/Al $3 \cdot 10^{-4}$. Интересно

[1] См. эту работу в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

отметить, что отношение почти неизменно ниже в калиевых полевых шпатах по сравнению с плагиоклазами (в среднем около $2 \cdot 10^{-4}$). Шимер [12][1] дает для галлия в полевых шпатах из гранитов Новой Англии цифру порядка 40 частей на миллион (от 10 до 60 частей на миллион). Это содержание галлия, переведенное на отношение Ga/Al, несколько выше, чем приводимое Нокколдсом и Митчеллом для полевых шпатов каледонских пород.

Распространение галлия в литосфере. Однообразие в содержании галлия в большинстве изверженных пород упрощает задачу определения его среднего содержания в литосфере. Из табл. 1 видно, что для гранитов в среднем может быть принята величина 17 частей Ga на миллион, для основных пород — 12 частей на миллион. Последнее значение, полученное из 24 составных проб, более характерно, чем другие значения для тех же пород, приведенные в табл. 1, хотя оно несколько ниже. Принято, что обычные основные породы и граниты верхних частей литосферы имеют одинаковые значения и в промежуточных между ними группах содержание галлия падает. Средняя величина для галлия в земной коре — 15 частей на миллион.

Другой метод вычисления кларка может быть основан на отношении Ga/Al в породах. Принимая $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ как среднее отношение для гранитов и $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ для основных пород, мы получаем среднее $1{,}9 \cdot 10^{-4}$, которое можно рассматривать как отношение, присущее средним породам. Исходя из среднего содержания алюминия в земной коре, равного 8,1% (по Кларку), мы приходим к той же цифре в 15 частей галлия на миллион. Этой цифре нельзя придавать абсолютного значения, но кажется маловероятным, чтобы содержание галлия было менее 10 или более 20 частей на миллион. Принимая 15 частей галлия на миллион за кларк, получаем отношение атомов галлия к алюминию в земной коре в $7{,}5 \cdot 10^{-5}$.

Сравнение с предыдущими результатами. Более ранние спектрографические определения галлия в силикатных породах и минералах носили в большинстве случаев полуколичественный характер; совпадение с нашими результатами в них не отмечается. Поэтому наши данные более правильны, чем результаты, полученные Гольдшмидтом и его сотрудниками. Гольдшмидт и Петерс [1] оценивают среднее содержание галлия для гранитов примерно в 20 частей на миллион (30 частей Ga_2O_3 на миллион), для основных плагиоклазовых пород — менее чем 10 частей на миллион (10 частей Ga_2O_3 на миллион). В последней статье (Гольдшмидт [2]) для 14 гранитов Германии в среднем приводится цифра в 14 частей галлия на миллион и несколько меньше чем 10 частей на миллион (10 частей Ga_2O_3 на миллион) для 11 габбро Германии. Для среднего содержания галлия в литосфере Гольдшмидт [13] приводит цифру в 15 частей на миллион, то есть аналогичную приведенной выше.

Ван Тонгереном [3] для 49 гранитов Индонезии мезозойского возраста было найдено среднее содержание галлия в 50 частей на миллион с отдельными значениями от 50 до 374 частей на миллион, но в большинстве случаев — от 20 до 75 частей на миллион. Для габбро этого района было определено среднее содержание галлия в 40 частей на миллион (50 частей Ga_2O_3 на миллион). Эти цифры значительно выше, чем для американских пород. Раикама [14]) придерживается мнения, что между докембрийскими и более молодыми гранитами имеются различия в содержании галлия.

[1] См. эту статью в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

В статье о редких элементах в породах южной финской Лапландии Сахама [6] [1] приводит среднее содержание галлия, равное 75 частям на миллион для гранитов и 20—25 частей на миллион (30 частей Ga_2O_3 на миллион) для габбро и долеритов. Эти спектрографические определения основаны на визуальном сравнении линий интенсивности, причем Сахама отмечает, что названные цифры передают только порядок величины и что возможна ошибка в 2 или 3 раза. Более того, дальнейшими работами он установил, что истинное значение содержаний галлия скорее ниже, чем выше приведенных результатов. В стандартной смеси гранитов — рапакиви Восточной Фенно-скандии — Сахама [7] определил приблизительно 75 частей галлия на миллион.

Ранкама [4] получил для галлия величины, очень близкие к данным Сахама по его более ранним исследованиям других финских пород.

Вагер и Митчелл [5] [1] определили 25 частей галлия на миллион в оливиново-габбровой магме Скаергаардской интрузии Восточной Гренландии. Эта цифра основана на анализе молодых фаций краевого контакта. Концентрация галлия в различных породах пластовых серий варьирует от 10 до 20 частей на миллион, в соответствии с содержанием алюминия. Среднее значение для отношения Ga/Al несколько выше $2 \cdot 10^{-4}$. Для галлия была приведена цифра в 5 частей на миллион. Эти значения не очень отличаются от таковых для основных пород, анализированных нами, но наши данные обычно несколько выше.

В своей последней работе Нокколдс и Митчелл [8] [1] определили содержание галлия в породах Западной Шотландии (в основном в габбро и гранодиоритах) порядка 15—20 частей на миллион, очень редко выше или ниже. Эти результаты согласуются с соответствующими цифрами табл. 1.

В целом создается впечатление большого однообразия в содержании галлия в обычных изверженных породах независимо от возраста и места расположения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldschmidt V. M., Peters C., Zur Geochemie des Galliums, „Nach. Ges. Wiss. Göttingen", Math.-Phys. Kl., **IV**, 1, 165 (1931).
2. Goldschmidt V. M., Hauptmann H., Peters C., Über die Berücksichtung seltener Elemente bei Gesteins-Analysen. „Naturwissensch.", **21**, 363 (1933).
3. Van Tongeren W., Contributions to the knowledge of the chemical composition for the earth's crust in the East Indian Archipelago, Pt. I. The spectrographic determination of the elements according to arc methods in the range of 3600—5000 A, P II. On the occurence of rarer elements in the Netherlands East Indiea, Amsterdam, 1938.
4. Rankama K., On the composition of the residue from silica in rock analysis, „Compt. rend. soc. geol. Finlande", No. 14.
5. Wager L. R., Mitchell R. L., Preliminary observations on the distribution of trace elements in the rocks of the Skaergaard intrusion, Greenland, „Mineral. Mag.", **26**, 283 (1943).
6. Sahama T. G., Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch Lappland, „Bull. comm. geol. Finlande", No. 135 (1945).
7. Sahama T. G., On the chemistry of the East Fennoscandian Rapakivi granites, „Compt. rend. soc. geol., Finlande", No. 18 (1945).
8. Nockolds S. R., Mitchell R. L., The geochemistry of some Caledonian plutonic Rocks. A study on the relationship between the major and trace elements of igneous rocks and their minerals, „Trans. Royal Soc. of Edinburgh", **61**, Part II, 533.

[1] См. эту статью в настоящем сборнике. — *Прим. ред.*

9. Erämetsä O., Occurence of gallium in Finnish non-metallic minerals, „Ann. Acad. Sci. Fennicae", A54, No, 9 (1940).
10. Sandell E. B., Determination of gallium in silicate rocks, „Anal. Chem.", **19**, 63 (1947).
11. Sandell E. B., Goldich S. S., The rarer metallic constituents of some American igneous rocks. „J. J. Geol.", **51**, 114 (1943).
12. Shimer J. A., Spectrographic analysis of New England granites and pegmatites, „Bull. Geol. Soc. An.", **54**, 1049 (1943).
13. Goldschmidt V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX. Die Mengenverhältnisse der Elements und der Atomarten, „Skrifter Norske Videnskap.— Akad. i Oslo". I. Mat. Natur. Kl.", No. 4, p. 85.
14. Rankama K., On the geochemical differentiation in the earth's crust, „Bull. comm. geol. Finlande", No. 137 (1946).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

I. ОБЩИЕ РАБОТЫ

В. М. Гольдшмидт. **Геохимические принципы распределения редких элементов** 9

Космическое распределение элементов и космическая эволюция 9
Планетарная эволюция Земли; первичная дифференциация 9
Кристаллизационная дифференциация силикатных магм и ионные радиусы 11
Изоморфные замещения в минералах изверженных пород 11
Выветривание и цикл седиментации; ионный потенциал 14
Окисление и восстановление 15
Литература 16

Х. Хаберландт. **Значение рассеянных элементов в геохимических исследованиях** 17

Литература 34

II. РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МИНЕРАЛАХ

Л. Х. Аренс и У. Р. Либенберг. **Геохимическое исследование редких элементов южноафриканских минералов и пород** 43

Литий в слюдах и полевых шпатах 43
Введение 43
Результаты анализов 43
Обсуждение результатов 45
Факторы, обусловливающие вхождение иона лития в решетку слюды 45
Обогащение литием поздних кристаллов слюды 47
Смесимость молекул мусковита и литиевой слюды 49
Выводы 50

Литература 50

Л. Х. Аренс. **Геохимическое исследование редких элементов южноафриканских минералов и пород** 51

Геохимическая связь между таллием и рубидием в минералах магматического происхождения 51
Краткое содержание 51
Введение 51
Свойства одновалентных таллия и рубидия 52
Основные химические свойства 52
Ионный радиус и изоморфизм 53
Радиоактивность 53
Исследованные минералы 54
Метод анализа 54
Аппаратура 54
Выбор линий анализа 55
Способ возбуждения 55
Изготовление синтетических стандартов 56
Стандартные кривые 57
Точность анализов 59

Поправка на влияние Fe 4202, 03 . . . 59
Результаты анализов . . . 60
Отношение Rb_2O/Tl_2O в общем . . . 60
Отношение Rb_2O/Tl_2O для отдельных районов . . . 69
Возможное приложение постоянства отношения Rb_2O/Tl_2O к проблемам генезиса . . . 73
Распространение таллия и рубидия в различных типах минералов . . 73
Выводы . . . 76
Литература . . . 77

Л. Х. Аренс и У. Р. Либенберг. **Олово и индий в слюдах по данным спектрохимических определений** . . . 78
Краткое содержание . . . 78
Введение . . . 78
Методика анализа . . . 78
Результаты анализов . . . 80
Обсуждение результатов . . . 80
Литература . . . 84

Г. В. Джафф. **Роль иттрия и других редких элементов в группе граната** 85
Краткое содержание . . . 85
Введение . . . 85
Аналитические данные . . . 90
Связь состава гранатов с включающими их породами . . . 91
Второстепенные и рассеянные составляющие гранатов . . . 92
Группа I. Акцессорные элементы в составе гранатов из пегматитов и гранитов . . . 93
Замещение марганца иттрием . . . 98
Группа II. Акцессорные элементы, связанные с гранатами из сланцев . . 103
Группа III. Акцессорные элементы, связанные с гранатами тактитов . . . 103
Выводы . . . 104
Литература . . . 104

III. РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ИЗВЕРЖЕННЫХ И ДРУГИХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Дж. М. Брей. **Распределение второстепенных элементов в изверженных породах района Джемстаун, Колорадо, по данным спектроскопических исследований** . . . 109
Краткое содержание . . . 109
Качественные анализы . . . 109
Количественные анализы . . . 109
Введение . . . 109
Цели и задачи исследования . . . 109
Геология района . . . 110
Общие сведения . . . 110
Докембрийские породы . . . 112
Третичные породы . . . 112
Отбор образцов . . . 113
Дробление и разделение . . . 113
Отделение калиевых полевых шпатов от плагиоклазов . . . 114
Добавление внутреннего стандарта . . . 114
Методы анализа . . . 114
Качественный анализ . . . 115
Количественный анализ . . . 116
Внутренний стандарт . . . 119
Стандартная смесь . . . 120
Стандартные кривые . . . 120
Возможные ошибки . . . 122
Распределение второстепенных элементов в силикатах . . . 122
Структура силикатов . . . 122
Формы нахождения второстепенных элементов в анализированных силикатах . . . 123
Результаты качественных анализов образцов пород . . . 124
Основные замечания . . . 124
Распределение второстепенных элементов в породах . . . 127
Выводы . . . 128
Качественные анализы образцов минералов . . . 130

Общие замечания . . . 130
Распределение второстепенных элементов в минералах . . . 130
Различия в составе второстепенных элементов отдельных минералов 131
Итоги качественных анализов . . . 134
Породы . . . 134
Минералы . . . 138
Количественные анализы минералов . . . 138
Общие замечания . . . 138
Распределение второстепенных элементов соответственно типам минералов . . . 139
Калиевые полевые шпаты . . . 140
Плагиоклазы и основные массы . . . 144
Мусковиты . . . 145
Биотиты . . . 146
Кварц . . . 148
Выводы и заключение . . . 150
Литература . . . 150

Д. М. Брей. **Распространение второстепенных химических элементов в жильных породах третичного возраста Передового хребта в Колорадо** 154

Краткое содержание . . . 154
Введение . . . 154
Геология и петрология . . . 155
Метод анализа . . . 156
Качественные анализы . . . 158
Породы . . . 158
Минералы . . . 160
Количественный анализ . . . 165
Выводы и заключение . . . 167
Литература . . . 168

Л. Р. Вагер и Р. Л. Митчелл. **Предварительные данные о распределении редких элементов в породах интрузии Скаергаард, Гренландия** . . . 169

Введение . . . 169
Методы производства анализов и их результаты . . . 170
Состав первичной скаергаардской магмы . . . 170
Изменения состава и содержания редких элементов в ходе дифференциации . . . 174
Изменения содержания редких элементов в зависимости от ионного радиуса и заряда . . . 177
Выводы . . . 181
Литература . . . 182

Э. Б. Санделл и С. С. Голдич. **Редкие металлы некоторых американских изверженных пород** . . . 183

Краткое содержание . . . 183
Введение . . . 183
Методы анализа . . . 184
Диаграммы . . . 185
Изложение результатов . . . 186
Мичиган . . . 186
Предварительные замечания . . . 186
Обсуждение результатов . . . 186
Миннесота . . . 192
Предварительные замечания . . . 192
Обсуждение результатов . . . 194
Миссури . . . 196
Предварительные замечания . . . 196
Обсуждение результатов . . . 196
Центральный Техас . . . 197
Предварительные замечания . . . 197
Обсуждение результатов . . . 197
Калифорния . . . 198
Предварительные замечания . . . 198
Обсуждение результатов . . . 198

Новая Англия . . . 199
Предварительные замечания . . . 199
Обсуждение результатов . . . 199
Анализ результатов с геохимической точки зрения . . . 201
Общие сведения . . . 201
Обзор элементов . . . 202
Молибден . . . 202
Бериллий . . . 203
Свинец . . . 204
Цинк . . . 205
Кадмий . . . 208
Медь . . . 209
Никель . . . 210
Кобальт . . . 214
Распространение редких элементов в земной коре . . . 214
Геологические проблемы . . . 217
Типы изверженных пород и минерализация . . . 217
Обзор фактических данных . . . 217
Распределение металлов . . . 221
Магматические процессы . . . 223
Выводы . . . 224
Литература . . . 226

Т. Г. Сахама. **Рассеянные элементы в породах южной финской Лапландии** . . . 228

Введение . . . 228
Геологический очерк (обзор) . . . 230
Географическое и геологическое положение области . . . 230
Стратиграфия . . . 233
Тунтса-Савукоская формация . . . 235
Гнейсо-граниты и гранито-гнейсы . . . 235
Силлиманитовые гнейсы западной Лапландии . . . 235
Лаппонийские кварциты и сланцы . . . 236
Основные вулканиты Лаппонийской формации . . . 236
Яшмо-кварциты Лаппонийской формации . . . 237
Кумпу-Ораниемская формация . . . 237
Карбонатные породы . . . 238
Гранулитовая формация . . . 238
Гетта-граниты и молодые граниты . . . 239
Сиенитовый ряд западной Лапландии . . . 239
Габбро и долериты . . . 239
Ультраосновные глубинные породы . . . 240
Средняя химическая характеристика некоторых южнолапландских пород . . . 240
Анализированные пробы . . . 240
Методика спектрального анализа . . . 243
Таблицы результатов анализов . . . 245
Дополнения к общей геохимии рассеянных элементов по данным наблюдений в южной финской Лапландии . . . 245
Титан . . . 245
Цирконий . . . 259
Марганец . . . 261
Барий и стронций . . . 262
Редкие земли . . . 265
Галлий . . . 268
Бериллий . . . 268
Бор . . . 269
Рубидий и цезий . . . 280
Литий . . . 283
Хром . . . 284
Ванадий . . . 287
Никель и кобальт . . . 288
Свинец . . . 290
Германий . . . 290
Обзор акцессорных элементов в породах южной финской Лапландии . . . 290
Литература . . . 292

С. Р. Нокколдс и Р. Л. Митчелл. **Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород: исследование связи между основными и рассеянными элементами изверженных пород и их минералов** 295
Введение 295
Рассеянные элементы в породах 299
Распределение рассеянных элементов в минералах отдельных пород . . . 315
Минералогические группы 334
Выводы 360
Приложение 364
Литература 364

Дж. А. Шимер. **Спектрографические анализы гранитов и пегматитов Новой Англии** 367
Краткое содержание 367
Введение 367
Метод анализа 368
Качественные результаты 369
Основные положения 369
Пространственные соотношения 370
Связь между гранитами и пегматитами 373
Прочие соотношения 376
Количественные результаты 376
Краткое минералогическое описание образцов 378
Литература 380

Э. Б. Санделл. **Распространенность вольфрама в изверженных породах** 382
Метод анализа 382
Образцы 383
Выводы 385
Литература 386

Э. Б. Санделл. **Содержание галлия в изверженных породах** 387
Краткое содержание 387
Введение 387
Метод анализа 387
Выводы 388
Литература 393

Редактор *А. И. ПЕРЕЛЬМАН*
Переплет художника *М. Г. Ровенского*
Технический редактор *Б. М. Ильин*

Сдано в производство 9/VIII 1952 г.
Подписано к печати 7/X 1952 г.
А06960. Бумага 70×108¹/₁₆ — 12,8 бум. л.
35,1 печ. л., в т/ч 4 вкл.
Уч. издат. л. 34,4. Изд. № 5/1325.
Цена 26 р. 25 к. по прейскуранту 1952 г.
Зак. № 3666.

4-я типография им. Евг. Соколовой
Главполиграфиздата
при Совете Министров СССР.
Ленинград, Измайловский пр., 29.



5570