



И. Д. ЦАРОВСКИЙ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАФНИЯ
И ЕГО ОТНОШЕНИЕ
К ЦИРКОНИЮ

ИЗДАТЕЛЬСТВО МИНПРОС
УКРАИНОКОНСЕР
1956

22 $\frac{49c}{I}$ y

Приложение
к Б. № 4с
число 18/3-62г.

869.2
546.8

СЕКРЕТНО

Экз. № **23**

И. Д. ЦАРОВСКИЙ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ГАФНИЯ И ЕГО ОТНОШЕНИЕ
К ЦИРКОНИЮ

5467

(ПО МАТЕРИАЛАМ УССР)



Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета
Академии наук Украинской ССР

Отв. ред. Е. С. Бурксер.

ВВЕДЕНИЕ

Существующие представления о закономерностях геохимического поведения гафния основаны на старых работах Г. Гевеши 25-30-летней давности и поэтому они нуждаются в пересмотре и дополнениях. Содержание настоящей работы отражает более определенный взгляд на условия распределения гафния, поскольку ее выполнение основывалось на установлении связи месторождений с конкретной геологической обстановкой. Именно благодаря такому подходу, обработанный материал по Украинской ССР позволил сделать определенные выводы о характере концентрации и рассеяния гафния в зависимости от изменения условий образования минералов, содержащих цирконий, и этим наметить возможные пути изыскания сырьевой базы гафния.

Гафний является обезличенным элементом по той причине, что он не образует самостоятельных минералов. В связи с этим оказалось, что специальная геохимия гафния сравнительно менее изучена. Будучи химическим аналогом циркония, этот элемент значительно менее распространен. Хотя условия его нахождения постоянно подчинены более часто встречающемуся в породах цирконию, все же нам удалось наметить ряд геохимических особенностей гафния, с которыми связаны явления перераспределения и смещения у отношения $\text{Hf}:\text{Zr}$, как в сторону относительного повышения содержания гафния, так и в сторону понижения его содержания. Этим далее развивается положение, установленное еще Г. Гевеши, что, несмотря на известную близость химических свойств $\text{Hf}-\text{Zr}$ пары элементов, их отношение не является абсолютно устойчивым. Представление, вошедшее даже в некоторые учебники геохимии, что $\text{Hf}:\text{Zr}$ является постоянным, сохраняющимся «при всех условиях» [34], лишено фактического основания. В настоящей работе приводятся данные, свидетельствующие о том, что наряду с постоянным (исходно-несмещенным *) типом отношения $\text{Hf}:\text{Zr}$, в природных условиях распространен еще и другой тип отношения — диф-

* См. стр. 29—51.

ференциальный, значительно отклоняющийся от принятой для литосферы Г. Гевеши исходной величины $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}} = 1:50$. Появление

второго типа обусловлено внесением усложнений с течением геологического времени в существовавшую простую схему отношения для трудноразделяемых пар элементов. Можно определенно утверждать, что в историческом разрезе наблюдается тенденция к разделению таких элементов, как TR, Hf—Zr и Nb—Ta. В настоящем случае представилась возможность только проследить как по мере перехода от исходно-несмещенного типа Hf:Zr к дифференциальному, в зависимости от геологических условий, менялось это отношение. Анализ фактических данных привел нас к представлению о двух линиях перераспределения Hf (восходящая и нисходящая линии), которые связываются с двумя противоположными по своему характеру генетическими процессами. Повидимому, общим положением должна являться связь повышения гафниеносности циркониевых минералов с увеличением кислотности пород; максимальной остается концентрация гафния в гранитных пегматитах, установленная впервые Г. Гевеши. Другое направление получает гафниеносность этих минералов при явлениях гибридизации и щелочном метасоматозе, которым постоянно сопутствует относительное уменьшение гафния. Примером того, как далеко может распространяться сепарация циркониевых минералов от гафния служит Анновское месторождение (Кривой Рог) с минимально известным Hf:Zr.

Материал, собранный по СССР, позволяет констатировать крайние пределы содержания гафния — 0,02—15%*, что свидетельствует в пользу существующего факта естественного изменения отношения, которое в общем определяется 750-кратной разницей в концентрации гафния для цирконовых месторождений СССР различного генетического типа (гранитные пегматиты и щелочные метасоматиты). Но при этом, очевидно, сохраняется положение, что при ассимиляционных и метасоматических процессах смещение у отношения Hf:Zr все же не доходит до полного отделения Hf от Zr и поэтому все источники сырья гафния оказываются связанными с промышленными месторождениями циркония.

Кроме того, имеются сведения о нахождении гафния в скандиевом минерале тортвейтите, который до сих пор остается редкой минералогической находкой. В последнее время появилось указание на присутствие гафния в ортите [70]. Установление гафния в фосфоритах без циркония [20] заслуживает проверки и специального изучения. Вряд ли фосфориты могут оказаться объектом самостоятельной добычи гафния, хотя сам по себе факт наличия гафния в фосфоритах с геохимической точки зрения нуждается в особом внимании. Сохраняется прежнее положение, что главная часть гафния, в виде примеси, почти исключительно входит в циркониевые

* Весовые проценты здесь, как и в дальнейшем, относятся к сумме (ZrO₂ + HfO₂) принятой за 100.

минералы и поэтому наиболее обычной является связь гафния с цирконием.

Известная совершенная маскировка гафния в циркониевых минералах была причиной того, что гафний был открыт Г. Гевеши и Костером значительно позже, чем цирконий (в 1923 г.). Вскоре после открытия этого элемента, А. Е. Ферсман откликнулся на это исключительное событие заметкой «Новый элемент — гафний в СССР», в которой еще тогда (1925 г.) писал, что промышленность «не может согласиться на ту сотню килограммов альвита с 15% содержанием гафния, которая была добыта после больших трудов в пегматитовой жиле Танген в Южной Норвегии» [40]. Из этого следует, что вопрос о сырьевой базе гафния возник сразу же после открытия гафния. Тогда же А. Е. Ферсман указал, что в СССР имеются две области распространения циркониевых минералов, содержащих гафний (Кольский полуостров и Ильменские горы Южного Урала).

После опубликования первой заметки в СССР о гафнии прошло тридцать лет. За это время произошли значительные сдвиги в промышленном освоении циркониевых руд в Советском Союзе. Вполне четко вырисовывались области промышленного применения циркониевого сырья. Появилась потребность в обезжелезненном цирконе, двуокиси циркония и металлическом цирконии. Спрос на циркониевое сырье, свободное от гафния, послужил толчком для разработки технологии получения циркония, практически без гафния. Из литературных источников известно, например, что в США за 4 года (с 1947 по 1951 г.) на опытных установках было добыто всего около 12 кг двуокиси гафния с содержанием HfO_2 98—99%, которые получены были попутно в качестве побочного продукта из циркониевой руды [54]. Последние экономические данные о стоимости в США циркония, свободного от гафния, характеризуют значительный сдвиг в попутном извлечении гафния из циркониевых руд. Ранее кристаллический слиток циркония, свободный от гафния, стоил 2220 дол. килограмм. В последнее время (1953 г.) килограмм ZrO_2 свободный от гафния (менее 0,05%) стоит 11 дол. К этому следует только прибавить расходы на восстановление металлического циркония из двуокиси [30]. В свете таких данных, определяющих возможность получения гафния попутно из циркониевых руд, абсолютный процент его содержания теряет свою первоначальную остроту. Решение проблемы изыскания гафниевого сырья должно быть сведено в основном к оценке циркониевых руд с точки зрения их гафниеносности и выяснения общих закономерностей концентрации гафния в зависимости от изменения генетических условий формирования месторождений циркона. При такой постановке вопроса циркониевые месторождения могут оцениваться как комплексные, а представленная в них циркониевая руда должна рассматриваться как вторичная руда на гафний. Очевидно, в качестве критерия гафниеносности следует принять отношение $\text{Hf}:\text{Zr}$, которое можно выразить через коэффициент K_{HfO_2} . Сама методика количественного определения гафния спектральным путем (искровой метод) требует предварительного химического разложения циркона

с выделением циркония и гафния в виде суммы окислов. K_{HfO_2} выражает процент содержания HfO_2 относительно $\Sigma \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, принимаемой за 100. В дальнейшем изложении этот коэффициент будет приводиться в качестве характеристики гафниеносности. Относительная гафниеносность является другой характеристикой, для которой за единицу принято содержание гафния, определенное для пород с исходно-несмещенным $\text{Hf}:\text{Zr}$ ($K_{\text{HfO}_2} = 2,08$).

Материалом для настоящей работы послужил гафниеносный циркон, выделенный из изверженных пород кристаллического щита УССР. Это было обусловлено прежде всего тем, что в последние 15—20 лет Украинская ССР выдвинулась, как специальная циркониевая провинция, в составе которой известен ряд месторождений цирконя (коренные и россыпные). На территории Украинской ССР, начиная с 1939 г., развернута эксплуатация Ждановского месторождения циркона (Приазовье). В настоящее время там ведутся большие работы по добыче и переработке циркониевых руд, связанных с формированием древней коры выветривания. Ставится вопрос о комплексном использовании этих руд с извлечением не только циркония, но и ниобия. В связи с этим на протяжении ряда лет в районе Приазовья осуществляются совместные работы треста № 1 Министерства цветной металлургии СССР с Институтом геологических наук АН УССР [48]. Имеются данные, которые характеризуют новое коренное циркониевое месторождение в районе Кривого Рога (Анновка) с промышленными запасами двуоксида циркония. С Ждановским коренным месторождением циркона связаны также погребенные россыпи Октябрьского щелочного массива и прилегающей к нему территории. Запасы этих россыпей в известной части уже разведаны и подсчитаны Восточноукраинской экспедицией треста № 1 [52]. По другим россыпным месторождениям циркона подсчитаны запасы по Джарылгацкому району (Черноморское побережье) Западноукраинской экспедицией треста № 1. В настоящее время выявлено крупное Самотканское комплексное рутило-цирконо-ильменитовое россыпное месторождение работами Украинского геологического управления (среднее Приднепровье). Все эти данные характеризуют Украинскую ССР, как республику, обладающую солидной сырьевой циркониевой базой, которая может одновременно служить источником извлечения гафния.

Настоящая работа выполнялась в Институте геологических наук АН УССР по заданию Совета Министров СССР от 12.IX 1952 г. (за № 4175—1637/с) в течение 1953—1955 гг. В отличие от ранее опубликованных работ по гафнию исследование гафниеносности осуществлялось в самой тесной связи с изучением геологических условий формирования этих месторождений. Благодаря такому подходу удалось установить некоторые новые моменты в геохимии гафния, к числу которых относятся: а) различный тип отношения $\text{Hf}:\text{Zr}$ (исходно-несмещенный и дифференциальный), б) зависимость коэффициента гафниеносности (при дифференциальном типе $\text{Hf}:\text{Zr}$) от генетического типа минералообразования (повышение

кислотности или щелочности вмещающих пород), в) явления самоочистки циркониевых минералов от гафния при метасоматической рекристаллизации. Указанные положения послужили исходными критериями для выделения нескольких типов циркониевых месторождений, различающихся между собою по степени гафниенности. Значительный интерес представляют циркониевые месторождения метасоматического происхождения, как новый тип месторождений с резко пониженным содержанием гафния. Анновское месторождение служит лучшим подтверждением возможности самоочистки циркониевых минералов от гафния в природных условиях, что при современных требованиях к техническому цирконю, свободному от гафния (в отличие от циркония гафний является нейтронно-активным), не лишено практического значения.

Приведенные в работе фактические материалы основываются на 350 количественных определениях гафния, которые выполнялись в спектральной лаборатории Института геологических наук АН УССР при непосредственном участии инженера-химика О. Ф. Вдовенко. Кроме этого, в химической подготовке образцов принимали участие химики-аналитики М. П. Елисеева и А. И. Казанцева. Работа по отбору мономинералов и оформлению графики выполнена техником-геологом С. П. Лоточковой. Все приведенные в настоящей работе фактические данные по содержанию гафния основываются на исходном материале, который собран был автором непосредственно в поле в течение 1953—1955 гг. В основу методики количественного определения гафния, принятой в спектральной лаборатории Института геологических наук АН УССР, был положен принцип, применявшийся в спектральной лаборатории Украинского филиала Гиредмет, разработанный Э. В. Гусяцкой. Благодаря любезности дирекции филиала и непосредственно Н. Ф. Захария, Институту геологических наук УССР была предоставлена возможность перенять опыт по количественному определению гафния, что имело большое значение для своевременного выполнения настоящей работы. В спектральной лаборатории Института геологических наук АН УССР методика количественного определения гафния была доработана старшим научным сотрудником О. А. Кульской в отношении подготовки проб к анализу, условий режима фотографирования и выбора аналитических пар линий [25].

Цифровые данные содержания гафния, полученные по методу трех эталонов, возможно, не выражают абсолютного содержания гафния в цирконах. Настоящая степень их точности определяется $\pm 10\text{--}15\%$ [25]. В дальнейшем по мере того, как будут разрабатываться более совершенные методики аналитического количественного определения гафния, их абсолютные значения могут несколько уточниться, но не подлежит сомнению, что при этом все же сохранится общая относительная картина распределения гафния, которая представлена в предлагаемой небольшой работе.

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ГЕОХИМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ГАФНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТАХ, И НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О РАСПРОСТРАНЕНИИ ГАФНИЯ В СССР

Современные взгляды на характер и природу распространения гафния по существу основываются на ранних работах Г. Гевеши, которым был установлен ряд положений, определяющих поведение гафния в природных условиях. Сведения, которые приводятся в сравнительно недавно изданной «Геохимии» Ранкама и Сахама [69], основываются на материалах, полученных из того же источника. Приведенные в указанной работе цифры о содержании циркона в изверженных породах, о максимальном количестве гафния в циркониевых минералах, о характере отношения $\text{Hf}:\text{Zr}$, в главной своей части соответствуют тем данным, которые приведены были в свое время еще в работах Г. Гевеши и его сотрудников (1924—1934 гг.). При разработке вопроса геохимического поведения элементов группы титана, Г. Гевеши подчеркнул наиболее близкое сходство пары $\text{Hf}-\text{Zr}$, поведение которой заметно отличается от поведения пар $\text{Ti}-\text{Zr}$ и $\text{Hf}-\text{Th}$. В этом исключительная роль принадлежит фактору кристаллохимического сходства, который в нормальных условиях способствует сохранению устойчивого отношения $\text{Hf}:\text{Zr}$ [10]. Основываясь на эмпирических данных, Г. Гевеши пришел к заключению, что в природе возможны, однако, изменения в отношении $\text{Hf}:\text{Zr}$ в сторону повышения содержания гафния при соответствующих благоприятных условиях. Носителями такого более высокого содержания гафния является циртолит и малакон. Отмечая такой факт, Г. Гевеши нашел, что смещение это относительное и что наши познания о том, как происходит концентрация гафния, совершенно недостаточны. В 1924 г. Г. Гевеши для жидко-газообразного состояния вещества Земли принял отношение $\text{Hf}:\text{Zr} = 1:30$, с крайними значениями его в минералах: в цирконе — 0,01 и в тортвейтите — 1,7 [12]. В другой работе, датированной тем же годом, приводится среднее содержание гафния в цирконе, составляющее 3% [11]. Позже Г. Гевеши в стандартной смеси, приготовленной более, чем из 300 образцов разных изверженных пород, было определено содержание для $\text{Zr} = 1,9 \cdot 10^{-4}$, а для

$\text{Hf} = 3,2 \cdot 10^{-6}$ [10]. На основании этих данных $\text{Hf}:\text{Zr} = 1:60$ принимается им за первичное, которое распространяется на всю область литосферы (1931 г.). Приведенные подробности о том, как менялись представления Г. Гевеши об отношении $\text{Hf}:\text{Zr}$, не являются в какой-то мере излишними, так как служат пояснением имеющихся расхождений по этому вопросу в разных работах. В «Геохимии» Ранкама и Сахама [69] отмечено, со ссылкой на работу Г. Гевеши за 1928 г., что $\text{Zr}:\text{Hf} = 48,9:1$. В то же время у А. А. Саукова [34] указано, что «отношение $\text{Hf}:\text{Zr}$ примерно всюду одинаково (1:30)». Это отвечает, собственно говоря, данным Г. Гевеши за 1924 г. В свою очередь В. М. Гольдшmidt [63], также ссылаясь на Г. Гевеши, считает, что циркониевые минералы в гранитах отличаются содержанием HfO_2 — 2—4%, а в нефелиновых сиенитах — не более 0,5—1,5%.

По данным А. Е. Ферсмана (1933 г.) относительное число атомов по кларкам земной коры $\text{Hf}:\text{Zr} = 1:125$. Это отношение позже было уточнено И. Б. Боровским [4], который по результатам выполненных им анализов 30 образцов приводит близкие цифры ($\text{Hf}:\text{Zr} = 1:121$). На основании результатов, полученных при выполнении настоящей работы, исходное и, повидимому, несмещенное отношение $\text{Hf}:\text{Zr}$ (весовое) в наиболее древних гранитоидных породах близко 1:50 (точнее 47,8), а в пересчете на молекулярное отношение $\text{Hf}:\text{Zr} = 1:125$. Рассчитанное отношение полностью соответствует тому, которое было приведено А. Е. Ферсманом. Повидимому, им были взяты исходные данные Г. Гевеши за 1928 г., принятые также в «Геохимии» Ранкама и Сахама ($\text{Hf}:\text{Zr} = 1:48,9$). При определении кларка гафния земной коры следует исходить из указанного отношения его к цирконии, которое сохраняется постоянным только для наиболее древних пород — архейского возраста (по материалам УССР). В дальнейшем это исходно-несмещенное отношение сменяется дифференциальным типом $\text{Hf}:\text{Zr}$. Противоречит ли такой вывод известным сведениям о характере распределения гафния, полученным в свое время Г. Гевеши? Разработанные им основные положения, определяющие поведение гафния, независимо от геологического времени, сводились к следующему:

1) исключительное сходство гафния и циркония отражается на их поведении. Но так как это все же самостоятельные элементы, то под воздействием условий формирования земной коры происходят изменения в отношении смеси указанной пары элементов;

2) наиболее высокая концентрация гафния наблюдается в ортосиликатах циркония и связана с разновидностями циркона, которые входят в состав пегматитовой ассоциации минералов;

3) богатые гафнием минералы одновременно отличаются повышенным содержанием Th , U и Y , что обычно связывается с явлениями метамиктизации циркониевых минералов*;

* В статье «Химия и геохимия группы титана» (1931 г.) Г. Гевеши отмечает, что Бём и Гангер, однако, не устанавливают наличия такой связи между количеством гафния и степенью метамиктизации циркона.

4) низким содержанием гафния отличаются цирконосиликаты, связанные со щелочными породами, что обусловлено несколько более основным характером гафния в сравнении с цирконием;

5) повышение содержания циркония в окислах (бадделейт) не сопровождается возрастанием в них количества гафния.

Обобщающий вывод, сделанный Г. Гевеши, позволил ему охарактеризовать цирконосодержащие кислые магмы как обогащенные гафнием, а щелочные — обедненные этим элементом. Геохи-

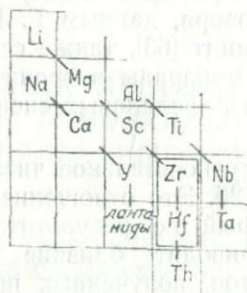


Рис. 1. Диагональные изоморфные ряды (по А. Е. Ферсману)

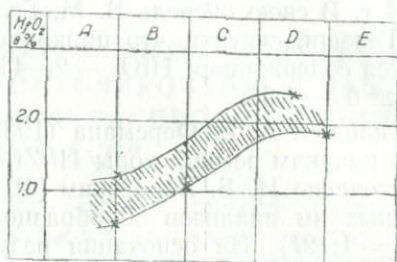


Рис. 2. Геохимия гафния в гранитной магме (по А. Е. Ферсману).

мическая интерпретация этому факту была дана А. Е. Ферсманом (рис. 1 и 2), который отметил, что накопление гафния в соединениях циркония кислых пород связано с тем, что гафний еще более чем цирконий идет в остаточную кристаллизацию и в связи с этим содержание гафния в геофазу «Д» относительно увеличивается. Но это соотношение, по А. Е. Ферсману, долго не сохраняется [43].

В. М. Гольдшмидт, исходя из разработанных им представлений об исключительной роли близости ионных радиусов при концентрации рассеянных элементов, особо подчеркивал совершенство маскировки гафния в более распространенном элементе — цирконии. «Если радиус и тип ионов двух элементов совершенно одинаковы или очень сходны, — писал В. М. Гольдшмидт, — то не происходит никакого разделения; сошлось на пару Zr—Hf, известную по работам Г. Гевеши и Костера» [15, 1937]. Отрицая возможность разделения Hf:Zr, В. М. Гольдшмидт вместе с этим в более поздней работе [63, 1954] указывает на предел изменения соотношения этих элементов в зависимости от состава вмещающих пород, ссылаясь на прежние работы Г. Гевеши.

В прошлом, особенно в предвоенные годы, наши представления о характере распределения гафния в СССР были исключительно скудными. По утверждению И. Б. Боровского [5] до 1937 г. количественные определения гафния в СССР вовсе не производились. К этому времени было известно несколько анализов с содержанием гафния в цирколите Карелии и эвдиалите Кольского полуострова, выполненных Г. Гевеши по образцам, направленным ему А. Е. Ферсманом. Первый десяток определений на гафний был вы-

полнен в 1937 г. в рентгено-химической лаборатории Института геологических наук АН СССР (И. Б. Боровский). Затем Е. Е. Костылевой приводятся несколько более новые данные, характеризующие распространенность гафния в СССР [23, 1939 г.] на основании 24 определений. Эти данные были получены попутно, в связи с изучением геохимии циркония и не являлись исчерпывающими. Е. Е. Костылева в таблице содержания гафния в циркониевых минералах приводит разделение вмещающих пород на две группы — кислые и щелочные; возможность некоторого повышения концентрации гафния в цирконах россыпных месторождений связывается с продуктами разрушения пород гранитного типа. Эти же цифровые данные по гафнию были позже использованы И. Б. Боровским [4, 1946], который пришел к заключению, что установленные изменения в содержании гафния не связаны с абсолютным количеством циркония в минерале, а, вероятно, обусловлены физико-химическими условиями.

Старые сведения о содержании гафния в цирконах УССР относятся только к двум месторождениям. В цирконе, связанном со щелочными породами (мариуполиты) среднее содержание гафния, определенное рентгено-спектральным методом, составляет $\text{HfO}_2 = 0,5\%$ [4 и 23]. Этим же методом определено было в цирколите Елисеевских пегматитов $\text{HfO}_2 = 5\%$ [4 и 23]. Последняя цифра являлась до недавнего времени максимальной для циркониевых минералов Советского Союза.

В связи с изучением сотрудниками ВСЕГЕИ металлогении, связанной с интрузивными породами УССР, появилась статья А. В. Рабиновича [33], которая была опубликована в сборнике «Петрология и минералогия некоторых рудных районов УССР» за 1951 г. Автор отмечает, что гафний обнаружен во всех цирконах и что его содержание колеблется от 0,3 до 10,0%, но не указывает местонахождения цирконов, более богатых гафнием. Поскольку ниже следуют возражения по адресу Г. Гевеши, в связи с отмеченным Г. Гевеши ростом содержания гафния параллельно повышению в циркониевых минералах TR, Th и Nb—Ta, следует полагать, что приведенные в статье А. В. Рабиновича цифры о содержании гафния не относятся к цирконам УССР, а заимствованы им из работ Г. Гевеши. Ниже в той же статье А. В. Рабинович отмечает, что в ряде случаев циркон из интрузивных пород УССР, отличающийся низким значением U и Th, содержит в высокой концентрации гафний (1—3%) и, наоборот, циркониевые минералы, богатые радиоактивными элементами, отличаются совсем незначительным содержанием гафния. Какие-либо конкретные примеры у автора отсутствуют и поэтому нельзя судить, насколько обоснованными являются выводы об отсутствии в цирконах взаимозависимости концентрации гафния и радиоактивных элементов. При оценке отмеченных явлений, повидимому, надо исходить из анализа конкретных фактов, вытекающих из генетических особенностей определенных типов месторождений циркона. Выводы наблюдений над месторождениями циркона пегматитового типа нельзя перенести, например,

на месторождения метасоматического типа, которые могут быть обогащены U при весьма пониженном содержании Hf.

До недавнего времени в наших познаниях о поведении гафния в природе не намечался сдвиг и все наши представления об этом оставались на уровне прежних работ Г. Гевеши (т. е. что более гафниеносными являются кислые породы, щелочные же — менее). Указанным эмпирическим выводом подтверждалось лишь общее геохимическое положение В. М. Гольдшмидта, что возрастание количества гафния в циркониевых минералах развивается параллельно повышению кислотности пород, в которых эти минералы содержатся.

В 1952 г. экспедиция треста № 1 «Минцветмет», ведущая на протяжении ряда лет большие работы на территории Украинской ССР, предприняла опробование циркониевых месторождений на гафний. Одновременно Институтом геологических наук АН УССР начата была исследовательская работа по изысканию сырьевой базы гафния в 1952 году.

Кроме этого, в СССР изучением проблемы гафниеносности занимаются Гиредмет, ЛАМГРЭ и Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского. Методическая часть по спектрографическому количественному определению гафния разрабатывалась в Гиредмете Э. В. Гусяцкой [16]. Л. М. Вишневская, выполнявшая в Гиредмете специальную тематическую работу по опробованию месторождений циркона, не пришла к определенному выводу об условиях концентрации гафния [9]. В свою очередь в ЛАМГРЭ АН СССР в 1954 г. была составлена сводка о распространении циркония и гафния в СССР по фондовым материалам [45]. Институтом геохимии и аналитической химии АН СССР к 1956 г. не изложены в оформленном виде результаты их работ по гафнию. На состоявшемся в Москве междуведомственном совещании по редким элементам (апрель, 1956 г.) был представлен один только доклад, в котором на материале Украинской ССР были освещены условия распределения гафния в коренных месторождениях циркона*. Изложенные в этом докладе выводы приводятся в настоящей работе в развернутом виде и дополняются первичными фактическими данными. Содержание последующих трех разделов и является той фактической основой, которая послужила материалом для составления заключительного раздела.

* Совсем недавно опубликована в печати статья о соотношении гафния и циркония в цирконах изверженных и метасоматических пород (Тугаринов А. И., Вайнштейн Э. Е. и Шевалевский И. Д., «Геохимия», № 4, 1956). Вызывает удивление, что такие крупные специалисты в области геохимии не сочли нужным отметить известные им, до опубликования этой статьи, факты о роли метасоматических процессов в изменении отношения Hf:Zr, с которым они ознакомились в Москве из материалов автора настоящей работы.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ В ГРАНИТОИДНЫХ ПОРОДАХ УССР И ХАРАКТЕР СМЕЩЕНИЯ ОТНОШЕНИЯ $\text{Hf}:\text{Zr}$ В СВЯЗИ СО СМЕНОЙ РЕЖИМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Кристаллическая полоса Украинской ССР занимает площадь до 60 000 км² и поэтому естественно, что в течение сравнительно небольшого срока (1952—1955 г.) исключалась возможность подробного изучения всех циркононосных пород. В связи с этим из общего количества количества массивов изверженных пород были выбраны наиболее характерные, представляющие тот или иной определенный тип горных пород. При этом у исполнителя работы было стремление охватить как молодые, так и более древние массивы кристаллической полосы, с тем, чтобы проследить изменения в распределении циркония и гафния во времени. Постоянно в поле зрения находились пегматиты, сопровождающие указанные глубинные породы.

Ввиду различий в существующих стратиграфических схемах изверженных пород УССР, при оценке их возрастного положения принималось во внимание главным образом отношение пород массива к окружающим породам. На основе такого внешнего геологического признака выполнено расчленение пород на две крупные возрастные группы:

а) массивы кристаллического основания, тесно связанные с окружающими вмещающими породами;

б) массивы разломного типа с выраженной геологической обособленностью.

Такое деление оказалось достаточным для выводов о характере смещения отношения $\text{Hf}:\text{Zr}$ при смене геологических условий формирования пород, характеризующих переход от доплатформенного периода к платформенному. В дальнейшем приведенное деление на две возрастные группы нашло обоснование в изменении морфологии циркона (циркон А для древних пород кристаллического основания и циркон Б—для более юных пород; см. стр. 29) и в повышении коэффициента железистости слюд в породах платформенного типа. Более дробное расчленение пород, ведущее к обязательному составлению стратиграфической схемы, по мнению автора, вы-

ходит за пределы разрабатываемой темы. Тем более, что на таком принципе (геосинклинальный и платформенные циклы) основаны, появившиеся в последнее время стратиграфические разработки и, в частности, в «Геологическом журнале» АН УССР напечатана статья по этому вопросу И. С. Усенко [39].

В обстановке выраженной подвижной зоны образовалась группа древних гранитоидных пород, известная своим господствующим распространением в пределах кристаллической полосы УССР. Появлению этих пород предшествовало образование эффузивно-осадочной толщи, которая в складчатую стадию являлась источником преобразования в гнейсы кварцитов, известняков и метабазитов в амфиболитах [39]. Неравномерно проявленная гранитизация, охватившая в эту древнюю эпоху всю территорию кристаллической полосы, способствовала появлению большого числа пород смешанного типа, которым присвоены были местные географические наименования. Не касаясь дискуссионных вопросов, целесообразности их подразделения на отдельные возрастные комплексы (кременчугский, подольско-чарнокитовый, житомирский и кировоградский) и вопроса о том, в какой степени каждый из них является по времени образования самостоятельным, ограничимся в данном случае только общим выводом, что все указанные типы пород образовались в наиболее древнее, возможно в докриворожское время. Отнесение к этой возрастной группе кировоградских пород основывается на установленных непосредственных данных присутствия обломочного циркона кировоградского типа (морфология циркона и тип отношения в нем $Hf:Zr$) в аркозовых песчаниках нижней свиты криворожской формации. Рассматриваемая древняя группа пород кристаллического основания объединяется по следующим признакам: а) отсутствие массивов с определенно выраженными контактами вследствие проникновения гранитного материала в боковые породы; б) появление унаследованных гнейсовидных текстур и структур замещения. В условиях размещения таких гранитоидных пород постоянно сохраняется одна и та же черта, выражающаяся в наличии обширных полей пород смешанного типа, которые связаны постепенными переходами с так называемыми анатектическими гранитами. В отличие от этих широко распространенных пород, интрузивных только по облику, в пределах УССР сравнительно более ограниченно встречаются изверженные породы, приуроченные к массивам разломного типа (Н. П. Семененко). Эти породы представляют собой продукты, образованные за счет перемещенных переплавленных масс в виде крупных интрузий. К их числу относятся: Коростенский, Корсунский массивы, вероятно, мелкие массивы Ингуло-Ингулецкого водораздела и граносиенитовые массивы Восточного Приазовья.

Следует отметить, что еще Ф. Ю. Левинсон-Лессинг высказывался за разделение пород на так называемые анатектические и интрузивные. В связи с возможностями такого деления Ф. Ю. Левинсон-Лессинг отмечал, что обычно внимание концентрируется на признании метасоматоза, контаминации, мигматизации и анатексиса.

Если такие признаки отсутствуют, породу принимают за нормально магматическую, поэтому нужны дополнительные критерии. «Все же, — писал Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, — имеются основания считать, что при тождестве минералогического состава все-таки *могут быть обнаружены хотя бы мелкие особенности в химизме* (подчеркнуто И. Ц.) и особенности структуры, которые могут быть отличительным признаком этих параинтрузивных и ортоинтрузивных пород» [28]. К числу таких «мелких особенностей химизма» следует очевидно отнести проявление различной степени фракционирования редких и рассеянных элементов, близких между собой по химическим свойствам. В какой бы высокой степени родства такие элементы не были, все же они не являются изотопами и при соответствующем изменении термодинамических условий, должно наступить, если не полное, то хотя бы частичное смещение в отношении трудноразделяемых пар элементов (например, для Nb—Ta, TR и Hf—Zr). Специфический характер выполненной работы позволил определить, в какой мере принятое разделение пород на основе общих геолого-петрографических признаков дополняется признаками геохимическими. Коренные различия в условиях образования пород древней эпохи (подвижная зона) и более юных пород (массивы разломного типа), заложенные в основе резко различной термодинамической обстановки, находят также отражение в характере поведения Hf и Zr. Главным выводом настоящего раздела является установление смены типа отношения Hf:Zr с течением геологического времени, которая заключается в переходе от исходно-несмещенного типа к дифференциальному. Как известно, гафниеносность пород имеет не самостоятельный характер, а находится в определенной связи с цирконием в этих породах, поэтому одновременно с характеристикой изверженных пород приводятся фактические данные о содержании в них циркония. Резко различное содержание циркона в группе наиболее древних пород и более юных является еще одним дополнительным критерием в пользу принятого выше деления на две большие возрастные группы.

Необходимые петрографические сведения, характеризующие цирконосодержащие породы, приводятся частично по материалам автора (юго-восточная часть УССР) и в большей мере связаны с использованием опубликованной литературы других авторов. Часть раздела, касающаяся характеристики цирконов, и количественная сторона содержания в них гафния составлена исключительно по оригинальным материалам, собранным и обработанным исполнителем темы в течение 1952—1955 г.

Общие сведения о древних гранитоидных породах кристаллического основания

Породы древнего этапа охватывают большую разнообразную и, возможно, не совсем одновозрастную группу пород, в составе которой преимущественным распространением пользуются гранитоидные типы. Эти породы составляют основу фундамента кристалличе-

ской полосы УССР. При характеристике рассматриваемой группы пород ограничиваемся кратким описанием только тех разновидностей, с которыми связан был отбор проб и выделение из них мономинералов цирконовой группы. Описание пород выполнено в порядке изменения их кислотности от пород диоритового состава до наиболее кислых членов гранитоидного ряда.

1. «Гранодиоритовые» породы в пределах УССР отличаются широким распространением и встречаются в разных частях кристаллической полосы в виде отдельных, плохо обособленных массивов:

а) порфиоровидные темно-серые диориты р. Сось связаны постепенными переходами с аплито-пегматоидными гранитами. Из общей группы обнажений карьер с. Жаданы был выбран как такой, в котором породы отличаются средней степенью кислотности («диорит»). По представлениям В. Н. Чирвинского образование пород, подобных встречаемым в с. Жаданы, обязано явлениям впадения амфиболо-плагиоклазовых гнейсов под влиянием гранитной интрузии [55]. Присвоение таким породам названия «собиты» было основано на том, что в них гиперстен замещен роговой обманкой.

Осмотр карьера, расположенного непосредственно за северо-восточной окраиной с. Жаданы, показал, что в нем вскрыты порфиоровидные темноокрашенные породы, отличающиеся повышенным содержанием темноцветных минералов с преобладанием биотита над роговой обманкой. В бортах карьера наблюдались меланократовые ксенолиты яйцевидной формы, что указывает на прямое влияние древних амфиболитов на повышение содержания темноцветных минералов в породе. Проба № 507/г, весом в 32 кг, представляет указанную порфиоровидную гибридную породу. Коэффициент кислотности породы ($\alpha = 2,27$) рассчитан по химическому анализу В. Н. Чирвинского (карьер с. Жаданы);

б) тригуриевский тип гранодиорита представлен среднезернистой породой серого цвета, с массивным строением. В состав породы входят: калиевый полевой шпат, плагиоклаз (олигоклаз-андезин или андезин), а из темноцветных минералов, обычно, представлена обыкновенная роговая обманка (часто совместно с биотитом). По Н. И. Безбородько повышение содержания пироксена связано с переходом породы к кварцевому монцониту. В породе, кроме обычных акцессорных минералов, встречается в заметном количестве рутил. Проба № 105/г, весом в 12 кг, была отобрана из карьера, что расположен у места пересечения дорог Житомир — Шепетовка и Бердичев—Новоград-Волынский. Коэффициент кислотности породы ($\alpha = 2,73$) рассчитан по химическому анализу, приведенному Н. И. Безбородько для тригуриевского гранодиорита.

в) гранодиорит шепетовского типа представлен серой среднезернистой слабо порфиоровидной породой. Отнесение этой породы к гранодиориту основано на преобладании в ней плагиоклаза (олигоклаза) над калиевым полевым шпатом. Н. И. Безбородько эти гранодиориты рассматриваются как краевая фациальная разновидность чудново-бердичевских гранитоидов [3]. Обычно, темноцвет-

ная часть минералов представлена в них биотитом. Появление в этой породе роговой обманки связано с влиянием вмещающих пород (ассимиляция роговообманково-плагиоклазовых ксенолитов кровли). Содержание кварца в породе, по Н. И. Безбородько, на основании пересчета химического анализа, составляет 12—18%. Состав аксессуарных минералов: апатит, циркон, магнетит, титанит и эпидот.

Проба № 117/г, с исходным весом 17,2 кг, была отобрана из Судилковского карьера, расположенного вблизи станции Шепетовка ($\alpha = 2,93$);

г) криворожские гранодиориты описаны были Н. И. Безбородько (другими авторами названы «плагиоклазовыми гранитами»). Из этого типа были взяты две пробы по б. Демуриной. Проба № 24/г взята в средней части балки (3—4 км от устья), где обнаружена серая порфириовидная порода с повышенным содержанием темноцветных минералов. Вторая проба (№ 25/г) была взята непосредственно в карьере Савро (верховье б. Демуриной). Рассчитанный для этой породы коэффициент кислотности — $\alpha = 3,26$.

Кроме этого, большая проба плагиогранита, весом в 34 кг, была отобрана из карьера, что у ст. Мудреная (№ 536/г). Коэффициент кислотности породы ($\alpha = 3,24$) получен по данным химического анализа, приведенного Ю. Г. Дубягой;

д) в Крюковском карьере (окрестности г. Кременчуга) было отобрано несколько проб. Из них одна (№ 67/г) представляет серую порфириовидную разность, отличающуюся к тому же гнейсовидным обликком. Вторая разновидность серой породы сравнительно более мелкозернистая, со слабо выраженной порфириовидностью (№ 68/г). Для последней пробы коэффициент кислотности (α) был принят равным 3,49.

2. Чудново-бердичевские гранитоиды характеризуются постоянным наличием следов влияния гнейсовой кровли, что обусловлено широким распространением в нем ксенолитов различной степени ассимиляции. Для этих, в значительной степени гибридных, пород типичны порфириовидный калиевый полевой шпат и часто наблюдаемые алито-пегматитовые выделения. В состав пород входит, наряду с калиевым полевым шпатом, в сравнительно подчиненном количестве — олигоклаз (для Чудново № 21—24). Кварцевый компонент, по Н. И. Безбородько, составляет 12—15%. Характерно появление в гранитоидах (под влиянием вмещающих пород) граната и кордиерита. Темноцветный минерал представлен обычно биотитом.

Пробы из чудново-бердичевских гранитоидов были отобраны в трех пунктах:

а) в старой каменоломне, расположенной на расстоянии 1,5 км от с. Чудново (у дороги, ведущей на железнодорожную станцию) вскрыты неоднородные по составу и текстуре породы, которые по существу являются гибридными. Отсюда их реликтовая полосчатость и сохранение в них отдельных «глыбовых» участков, представляющих непереработанные полностью ксенолиты гнейсовой кровли. Одновременно характерно появление в породе лейкократо-



вых полос или линз аплитовидного облика. В одном из бортов каменоломни установлено пегматоидное выделение, отличающееся присутствием в большом количестве граната и кальцита.

Проба № 104/г из Чудновской каменоломни, весом в 20,5 кг, отобрана на участке, где порода отличается наиболее равномерным распределением биотита. Коэффициент кислотности породы (α), по Н. И. Безбородько, составляет 2,95;

б) за северной окраиной с. Троянов (р. Гнилопять), в связи со строительством гидроэлектростанции, вскрыты среднезернистые гранитоиды, которые выделяются неравномерным распределением биотита. Эта разновидность также обнажена выше плотины (у старой водяной мельницы), где она имеет вид смешанной породы со следами гнейсовидности. В связи с этим, проба № 101/г была взята на участке строящейся плотины. Эта проба, весом в 25 кг, отражает сравнительно более однородный состав гранитоида для данного участка. Но и при этом биотит в породе отличается необычным, пятнистым распределением, что является известным признаком гибридности. Иногда в породе устанавливается частичная мусковитизация биотита;

в) в окрестностях г. Бердичева (карьер в Писках) в старом затопленном карьере, расположенном вблизи правого берега р. Гнилопять, обнаружены серые породы гранитоидного типа, которые отличаются известной однородностью в составе. В них биотит образует редкие линзовидные скопления. Присутствие граната устанавливается постоянно макроскопически. Изредка встречаются в породе пегматоидные прожилковатые выделения. Вес пробы № 103/г составляет 20 кг.

3. *Житомирский тип гранитов* отличается преимущественным распространением в северо-западной части кристаллической полосы УССР, а, главным образом, эти породы распространены в районе г. Житомир и к северо-западу от него (особенно по р. Случь).

а) по р. Случь мелкозернистые светло-серые, биотитовые гранитоиды вскрыты в ряде мелких каменоломен, особенно между с. Барановка и с. Токаревка. Породы эти не отличаются выдержанным постоянным соотношением минеральных компонентов. На отдельных участках встречаются пятнистые скопления биотита, в виде весьма тонких линзочек. Местами ориентированное расположение биотита придает породе слабо выраженный полосчатый облик. Так, в правом склоне р. Случь (в 1,5—2,0 км западнее с. Гутки) полосы эти имеют простирание СВ—70°, падение СЗ ⊥ 50—60°. Среди гранитоидных пород устанавливаются небольшие по мощности недифференцированные пегматитовые жилы (порядка менее 0,5 м). Макроскопически в пегматитах отсутствуют признаки проявления какой-то особой минерализации, кроме апатита; иногда наблюдается турмалин.

Из действующего небольшого карьера по р. Случь (между с. Токаревка и с. Барановка) была отобрана проба № 108/г, представленная серым биотитовым гранитоидом сравнительно однородного состава. Вес пробы 15,3 кг;

б) в крупном карьере с. Полонное также представлены серые биотитовые гранитоиды, которые пересечены редкими жилами пегматита. В этом карьере из забоя отобрана проба № 116/г общим весом в 15,3 кг и ряд образцов из пегматита;

в) в районе с. Кияны (р. Смолка) в небольшой каменоломне представлен такой же серый биотитовый гранитоид. Характеризует породу проба № 119/г; вес пробы 18,4 кг.

За пределами главного поля житомирских гранитоидов устанавливаются сравнительно небольшие участки местонахождения пород этого типа;

г) серые биотитовые граниты с ортитом известны в самой крайней юго-восточной части УССР (Приазовье). В наиболее сохранившемся виде эти граниты представлены в западной части Приазовья (Радоловский массив и массив Салтычья Могила). По площади эти массивы небольших размеров. По данным И. С. Усенко [38] выходы Радоловского массива прослеживаются на расстоянии порядка 0,5 км. В сравнении с ним месторождение Салтычья Могила несколько больших размеров (в поперечнике 1 км).

Проба серого ортитового гранита весом в 30 кг (№ 64/г) была отобрана из главного карьера Салтычья Могила. Коэффициент кислотности породы — $\alpha = 3,22$;

д) в средней части кристаллической полосы УССР, в районе с. Аджамка, мелкозернистые серые гранитоиды вскрыты в каменоломнях местного значения (для колхозных нужд). Указанные каменоломни расположены при въезде в с. Аджамку, вправо от дороги, ведущей из г. Кировограда. Гранитоидные породы не однородны, так как среди них встречаются редкие пачки гнейса (простираение СЗ 340°, падение СВ° \perp 80°). В стороне от местонахождения ксенолитов гнейсовой кровли породы имеют вид типичного житомирского гранита. Из такого сравнительно однородного типа пород была отобрана проба № 19/г, весом в 11,5 кг;

е) в юго-западной части кристаллической полосы УССР житомирский тип характеризуют породы, представленные в Гниваньском карьере. В этом карьере среди пород, которые выделяются своей неоднородностью и выраженным полосчатым строением, в одном из бортов наблюдались мелко- и среднезернистые серые гранитоиды, по облику напоминающие породы житомирского типа. Из этого участка карьера была отобрана проба весом в 20 кг (№ 504/г).

Из того же района (с. Сабарово, р. Южный Буг) была отобрана вторая проба (весом 32 кг), которая представляет среднезернистый биотитовый гранитоид (№ 506/г).

4. *Группа относительно обособленных массивов*, возрастное положение которых не всеми геологами определяется одинаково, в настоящей работе отнесена без геологического обоснования к породам кристаллического основания в связи с тем, что по своему химизму и характеру акцессорной минерализации эти массивы отличаются от пород платформенного типа, а по среднему отношению $Hf:Zr$ (данные приводятся ниже) они ближе к древней возрастной

группе. Не исключено, что указанные массивы, отличающиеся коэффициентом кислотности $\alpha = 4$ и выше, представляют собой более кислую фациальную разновидность древней группы пород кристаллического основания. Характеристика пород массивов приводится в порядке возрастания их кислотности:

а) уманский гранит представлен, по данным Ю. Ю. Юрка, массивом общей площадью в 1300 км^2 и расположен по рр. Бабанке и Уманке [59-б]. Формирование массива сопровождалось явлениями инъекации и мигматизации окружающих гнейсовых пород. По типу строения уманский массив является синтетектоническим и представлен гранитом, который в свежем виде имеет сизо-серый цвет; в краевых частях массива порода переходит в розовую мелкозернистую аплитондную разновидность гранита.

Уманские граниты лучше всего вскрыты в карьерах с. Старые Бабаны, где они представлены среднезернистым (в основной массе) порфиоровидным гранитоидом. В этой наиболее чистой разновидности породы все же наблюдаются следы влияния гнейсовой кровли, в виде остатков непереработанных ксенолитов (местные скопления биотита).

Состав минералов обычный для гранита. Местами устанавливается частичный переход биотита в мусковит. Среди аксессуарных минералов (тяжелая фракция) главным образом представлен пирит и подчиненно молибденит. Циркон наблюдается также в подчиненном количестве; в нем частично развита изотропизация (в центральных частях). Циркон, включенный в биотите, образует вокруг себя плеохроичные ореолы.

Коэффициент кислотности породы $\alpha = 4,0$; рассчитан по анализу гранита, приведенного Ю. Ю. Юрком для карьера с. Старые Бабаны, где была отобрана проба весом около 40 кг (№ 508/г). Вторая проба весом в 26 кг была взята выше с. Пугачевки (р. Ревуха);

б) анатолийский гранит представляет разновидность, богатую кварцем, при сравнительной бедности его биотитом. Распространен этот гранит на водораздельном участке между р. Кальмиус и р. Кальчик; частично эти же породы выступают обнаженными в левых ответвлениях р. Кальчик (Восточный Кальчик), по бб. Столовой и Терноватой, впадающих справа в р. Кальмиус.

По Н. И. Безбородько анатолийский гранит связан с сиенитовой формацией восточного Приазовья, подобно тому как лезниковский гранит генетически связан с породами района Коростеня. На таком основании форма залегания анатолийского гранита Н. И. Безбородько рассматривалась как промежуточная между батолитной и инъекационно-лакколитовой [3]. По другим наблюдениям анатолийский гранит не связан с сиенитовой формацией, а является более древним [47]. Это подтверждается, собственно говоря, и описанием Н. И. Безбородько, который указывал на тесную связь анатолийского гранита с гнейсовой кровлей, что совершенно не типично для условий залегания пород сиенитовой формации. По характеру

акцессорной минерализации анатолийский гранит близок токовскому граниту.

В составе гранита преобладает микроклин над плагиоклазом (олигоклаз-альбит). При этом последний местами имеет вид антипертита. Незначительное содержание биотита придает граниту лейкократовый облик.

Коэффициент кислотности породы $\alpha = 4,16$, отвечает граниту, который представлен в окрестностях с. Анадоль (у водокачки станции Карань);

в) янцевские биотитовые граниты обнаружены по р. Мокрая Московка и в б. Скелеватая (левобережье р. Днепр). Породы эти хорошо вскрыты группой Янцевских карьеров, где обнажены серые граниты и вмещающие их биотитовые и биотито-роговообманковые гнейсы. По представлению Н. П. Семененко [36], Мокромосковский гранитный массив залегает среди гнейсов в виде клиновидной, несколько изогнутой массы, которая в свое время внедрилась в гнейсовую толщу. Наиболее чистые разности янцевского гранита равномернозернистые, хотя одновременно наблюдаются переходы к порфироподобным. Под влиянием боковых пород (гнейсы) граниты теряют свою однородность и сменяются постепенно мигматитами, что обычно обозначается на изменении характера отдельности — вместо правильной, параллелепipedальной, появляется частая и неправильная отдельность. Наличие в гранитах растворенных отторженцев боковой породы обычно в бортах карьера проявляется в виде темно-серых пятен, которые выделяются отчетливо на общем сером фоне гранитов. В. И. Луцицкий отмечает, что микростроение гранита в большей мере метасоматическое (альбитизация и мирмекитизация). Кроме обычных для гранита породообразующих минералов, среди акцессорных встречаются пирит и молибденит, которые сопутствуют циркону в тяжелой фракции. Пробы № 39/г и 543/г весом в 37 и 7 кг каждая, взяты были из Янцевского карьера. Коэффициент кислотности породы $\alpha = 4,34$, рассчитан по химическому анализу И. С. Усенко для гранита Янцевского карьера;

г) небольшой массив красного порфиоровидного токовского гранита обнажен в нижней части течения р. Каменки (впадает в р. Бузулук). К массиву токовского гранита примыкают розовато-серые мигматиты (южная окраина массива), а в его краевой части, по указанию В. Т. Латыша, содержатся ксенолиты амфиболитов.

Н. И. Безбородько считает, что район распространения амфиболо-плагиоклазовых гнейсов сс. Шолохово и Каменки-Константиновки представляет собой периферический гнейсовый покров токовского массива, в котором развиты эпимагматические продукты в виде аплитов-пегматитовых выделений.

Характерно для токовского гранита повышенное содержание кварца и преобладание микроклина над плагиоклазом. Темноцветный минерал представлен исключительно биотитом. Из акцессорных минералов наблюдается пирит и молибденит, которые постоянно сопутствуют циркону.

Отобрано было три пробы по р. Каменка, в Подстепнянском карьере — одна проба.

Принятый коэффициент кислотности породы ($\alpha = 4,41$) получен по расчетным данным Н. И. Безбородько и соответствует химическому анализу гранита из урочища «Водопад» по р. Каменка. В этом месте была отобрана проба № 34/г весом около 10 кг.

5. *Кировоградский тип.* Собственно кировоградские крупнозернистые гранитоиды распространены в средней части кристаллической полосы. Этот тип пород лучше представлен в окрестностях города Кировограда, где имеются хорошие обнажения, вскрытые группой Сугоклеевских карьеров. На указанном участке породы имеют грубопорфировидный облик и отличаются крупными выделениями калиевого полевого шпата, размером в несколько сантиметров. Эти серые порфировидные гранитоиды отличаются высоким содержанием биотита и только частично содержат пироксен и роговую обманку. Характерно постоянное присутствие в породах граната, который обычно наблюдается макроскопически. К югу от г. Кировограда в окрестностях г. Бобринец выходы коренных пород отличаются сравнительно менее выдержанной порфировидностью при средне-мелкозернистой кристаллической основе.

Среди основной группы выходов пород выделяется район, тяготеющий к Ново-Украинке, который представлен разновидностью кировоградского типа, с выраженной трахитоидностью. Вместо наблюдаемых в породах окрестностей г. Кировограда серых и темно-серых тонов устанавливается более типичная для Ново-Украинского района розовая окраска. В некоторых случаях удается установить непосредственный переход от розовой окраски пород к темноокрашенной (Адашавский карьер у с. Войновка). Такие участки имеют как бы вид реликтовых глыбовых масс, окруженных со всех сторон розовой разновидностью пород. Кроме этого, изолированный выход кировоградского типа пород устанавливается к востоку от главного Кировоградского массива у станции Долинской. В большом карьере представлена розовая или серовато-розовая порода порфировидного облика, которая несколько напоминает трахитоидные породы Ново-Украинки. Однако, в них ориентированное положение порфировидных выделений полевого шпата выражено слабо и при том только частично. Если судить по долинскому карьере, то для пород этого участка менее свойственна однородность состава, а непосредственно в северном борту карьера наблюдается даже переход к инъекционным гнейсам.

Для пород кировоградского типа средней части кристаллической полосы УССР было отобрано пять проб, весом от 29 кг до 57 кг каждая. По известным в литературе химическим анализам коэффициент кислотности этих пород колеблется в узких пределах (3,87—4,15). Кроме этого, по северо-западной части кристаллической полосы была еще взята проба из Мухаревского массива, отнесенного Н. И. Безбородько к кировоградскому типу.

Общие сведения о древних гранитоидных породах кристаллического основания остались бы неполными без характеристики пег-

матитов, связанных с этими породами. Такая характеристика является особенно необходимой, потому что в литературе известны определенные указания на возможную промышленную гафниеносность пегматитов.

6. *Пегматиты, связанные генетически с гранитоидами кристаллического основания.* Главная часть гранитных пегматитов связана с материнскими породами житомирского и кировоградского типа и поэтому они отличаются таким широким распространением среди пород кристаллической полосы УССР, начиная от Приазовья и заканчивая Волынью. Вопросы территориального их размещения освещаются Ю. Юрком, который приводит в своей работе полную характеристику пегматитовых полей УССР [59a]. В соответствии с имевшимся правительственным заданием, необходимо было осуществить проверку степени циркононосности пегматитов УССР, так как по существующим представлениям как будто следовало ориентироваться на поиски главных скоплений гафния в гранитных пегматитах [43].

Опыт наблюдений над пегматитами Западного Приазовья показал, что для целей, преследуемых настоящей работой, необходимо иметь пегматитовые тела, хорошо обнаженные, либо вскрытые большим количеством горных выработок. В этом отношении в более выгодном положении оказались пегматиты, связанные с житомирско-кировоградскими породами. Поскольку часто эти пегматиты служат источником получения силикатного сырья для фарфоро-фаянсовой промышленности, они являются наиболее доступными для наблюдений. В связи с этим в качестве опорных районов для изучения циркононосности пегматитов и связанной с ними гафниеносности были выбраны: а) Волынь; б) Кировоградщина и в) Западное Приазовье.

а) на Волыни (Барановичи) как правило, наиболее мощные пегматитовые тела залегают в чужеродных вмещающих породах. Так, в Токаревском районе, в котором добывается полевой шпат, промышленные пегматиты преимущественно залегают среди измененных пород типа амфиболитов. Один такой пегматит, мощностью более 6 м, вскрыт в карьере № 1. Пегматит этот отличается правильным характером залегания (простираение СЗ 310° , падение СВ 40° , $\angle 15-20^\circ$) и отсутствием закономерного зонального внутреннего строения. Отмечается общий лейкократовый характер пегматита с отдельными местными скоплениями биотита (мусковатизирован частично). Переход от мелкописьменной части пегматита к крупнописьменной и пегматоидной является весьма неправильным. Крупнописьменная часть, совместно с пегматоидной, имеет скорее ветвистый характер, среди участков мелкописьменного пегматита. Повышенное содержание кварца связано с жилообразным его выполнением в пегматитах, который обычно размещен в их центральных участках.

Пегматитовое тело больших размеров установлено в карьере № 3 Токаревского района (мощность 10—15 м). Хорошо вскрыт всякий бок пегматита, на основании чего можно считать, что это

пегматитовое тело отличается менее правильными очертаниями. В пегматите заключены отторженцы боковой породы, которые несколько смещены по отношению к самой боковой породе. От главного тела пегматита отходят во вмещающие породы пегматитовые апофизы. В отличие от вышеуказанного пегматита, в карьере № 3 пегматит имеет субширотное направление (южное падение под $\angle 10-15^\circ$). Обычно макроскопически минерализация этих пегматитов слабо выражена и типичен для них только аксессуарный апатит и гранат.

Пегматиты Токаревского района генетически связаны с житомирскими гранитоидами. С ними одновозрастны и пегматиты соседних районов. На Волыни опробованию подвержены были пегматиты по р. Случь, между сс. Барановичами и Токаревкой, а также по р. Корец. Несмотря на сравнительно большой исходный вес проб (18—24 кг), отобранных из пегматитов, процент выхода тяжелых фракций оказался при этом значительно ниже, чем в материнских житомирских гранитоидах, — менее 0,01%;

б) в Кировоградском районе в ряде мест среди гранитоидов устанавливается переход от крупнозернистой трахитоидной разности к пегматоидной (например, Адабашевский карьер). Однако основная часть пегматитовых формирований находится за пределами собственно кировоградских гранитоидов и связана с областью развития инъекционных гнейсов. Примером такого пегматита служит крупное обнажение, наблюдаемое в 0,5 км выше с. Лозоватки (Гайдамацкая Хата). Пегматит этот имеет мощность в несколько десятков метров и отличается многослойным строением. Особенности внутреннего строения прослеживаются благодаря тому, что пегматит этот вскрыт разведочными канавами. Обычно мелкозернистые аплитовые участки многократно чередуются с пегматоидными «прослоями» (мощностью до 0,5 м), которые, очевидно, имеют вид линз, выклинивающихся на некотором расстоянии по простиранию и падению. В пегматитовой части сравнительно мало темноцветных минералов; частично имеется мусковит и редко биотит. Из других минералов особенно в большом количестве представлен гранат, который при общем неравномерном распределении имеет тенденцию группироваться в пределах отдельных полосовых зон, ориентированных, как и все пегматитовое тело, в СЗ направлении. Протолочки из мелкописьменной зоны (весом в 40 кг) и собственно из пегматитовой (весом в 49 кг) оказались недостаточными для выделения необходимого количества циркона (0,15 г) для количественного определения гафния.

Другие пегматитовые объекты этого района не проверялись вовсе на гафниеносность, так как они оказались значительно хуже обогащенными;

в) характеристика пегматитового поля Западного Приазовья приводится ниже при описании пегматитового месторождения Зеленая Могила, отличающегося максимально смещенным отношением $\text{Hf}:\text{Zr}$. Принято считать, что пегматиты Западного Приазовья связаны генетически с породами житомирского типа (массив Сал-

тычья Могила). По наиболее высокому содержанию гафния пегматиты, подобные месторождению Зеленая Могила, скорее должны быть связаны собственно с кировоградскими гранитоидами.

Общие сведения о гранитоидных породах, связанных с массивами разломного типа (платформенные условия)

Области распространения пород этой группы очерчиваются достаточно определенно, вследствие четкого обособления пород массивов от окружающих горных масс. Более юное возрастное положение этих пород по отношению к древним породам кристаллического основания не вызывает сомнений, так как ксенолиты последних постоянно наблюдаются в краевых частях массивов разломного типа (например, в Кальмиусском и Коростенском массивах). Породы платформенного этапа формирования представлены несколькими массивами и в площадном отношении занимают подчиненное положение по отношению к древним породам кристаллического основания, строго приурочиваясь к определенным районам. Наибольший, Коростенский массив общей площадью до 8000 км² расположен в северо-западной части кристаллической полосы. К средней части приурочены Корсунь-Новомиргородский массив и небольшие массивы в окрестностях Кривого Рога (Боковнянский и Верблюжский). В самой краевой юго-восточной части — массивы восточного Приазовья. Следует ожидать дальнейших уточнений в районе южнее Корсунь-Новомиргородского массива, где среди пород кировоградского комплекса устанавливаются отдельные выходы пород, аналогичных породам Верблюжского массива. Следует отметить, что не все геологи рассматривают указанную возрастную группу как наиболее юную. В их трактовке возраста существуют еще большие расхождения. На причинах этих расхождений останавливаться не будем, но считаем нужным заметить, что в последнее время усилилась тенденция к объединению перечисленных выше массивов в одну возрастную группу.

В петрохимическом отношении породы Коростенского массива (по И. Л. Личаку), характеризуются широким развитием плагиоклазов со сравнительно низкой основностью и высокой железистостью темноцветных минеральных компонентов, а также ранним участием калия в более основных членах ряда изверженных пород. Для собственно гранитоидных пород типично преобладание К над Na, сравнительно высокое содержание железа, при ничтожном количестве магния, а также необычная ассоциация оливина с кварцем. Полностью эти особенности относятся и к породам Корсунь-Новомиргородского массива и, в большой мере, к граносиенитовым массивам восточного Приазовья и района Ингуло-Ингулецкого водораздела.

Все указанные массивы приурочены к одной общей дуговой зоне: Волноваха — Смела — Коростень, по отношению к которой эти массивы размещены радиально во внешней части указанной дуги. Создается впечатление, что кристаллическая полоса УССР к

моменту формирования массивов разломного типа представляла собой флексурный склон, аналогичный тому, который установлен на Балтийском щите (А. А. Полканов). Вызванные флексурой явления опускания по всей кристаллической полосе УССР послужили причиной того, что в северо-западной ее части сохранилась до наших дней древняя эффузивно-осадочная овручская толща.

Возрастное положение массивов платформенного типа в настоящее время обозначается более или менее точно. По последним работам установлено, что граносиенитовые породы Приазовья являются определенно додевонскими [49-а], а на основании материалов О. В. Крашенинниковой по западному склону кристаллической полосы УССР [24-а] в подкембрийских немых осадочных отложениях обнаружены обломки мориона и топаза, источником которых могли служить только разрушенные породы Коростенского массива. Таким образом, появление изверженных пород, приуроченных к ряду массивов разломного типа, связывается с тем отдаленным предкембрийским временем, когда в связи с наступившими на платформе движениями разного знака вся кристаллическая полоса УССР опускалась по отношению к остальной части платформы по дуговой флекуре. Это и послужило исходной причиной для развития интрузивной деятельности, которая зафиксирована в виде перечисленных выше массивов платформенного типа. Общий для всех этих массивов характер акцессорной минерализации (кроме отмеченных уже петрохимических особенностей) является дополнительным признаком, позволяющим их объединить в одну возрастную группу. При постоянном преобладании циркона над апатитом, первый из них, как правило, находится в количествах, превышающих содержание его во всех других более древних породах УССР. Более того, независимо от территориального положения этих массивов, устанавливается для них один общий морфогенетический тип циркона, не наблюдаемый в древних породах кристаллического основания (см. ниже).

Краткие данные, характеризующие гранитоидные породы массивов разломного типа, приводятся в соответствии с порядком их размещения, начиная с северо-запада и заканчивая юго-востоком кристаллической полосы УССР: 1. Коростенский. 2. Корсунь-Новомиргородский. 3. Массивы района Кривого Рога и 4. Приазовья.

1. *Коростенский массив* занимает крайнюю северо-западную часть кристаллической полосы УССР, где его породы распространены севернее линии г. Черняхов — Радомышль и далее прослеживаются значительно выше г. Коростень. Массив этот сложного строения, поскольку в нем представлены не только породы гранитоидного типа, но также и основные породы (габбро-лабрадориты). Однако, кислые разновидности в массиве имеют преобладающее распространение; они образуют большую группу пород, начиная от собственно рапакиви и рапакивидных гранитов и заканчивая биотитовыми гранитами более простого состава. В силу отмеченных особенностей строения массива, характерно появление переходных типов пород габбро-сиенитового состава (по некоторым

авторам — монзониты), которые приурочены к участкам стыка гранитоидов с основными породами.

Отмечается в этом массиве большое пегматитовое поле, пегматиты которого сосредоточены в южной части массива вокруг габбро-лабрадоритовой глыбы. Щелочные сиенитовые проявления (метасоматического происхождения) своим расположением оконтуривают внешнюю часть пегматитового поля, образуя большую внешнюю дугую зону.

Принято считать, что лезниковские и пержанские биотитовые граниты генетически связаны с породами Коростенского массива. Очевидно, эти породы следует рассматривать как отщепленную более позднюю гранитоидную фазию. Представлены они в виде двух изолированных интрузивных тел, из которых первое образует в южной части Коростенского массива самостоятельное вклинение в габбро-лабрадоритах (лезниковский гранит), а второе, представленное пержанскими гранитами, залегает среди овручской осадочно-эффузивной формации к западу от г. Овруч.

По результатам химических анализов Коростенского массива (данные И. Л. Личака и др. авторов) коэффициент кислотности пород равен:

- а) для рапакивидных гранитов — $\alpha = 3,12-4,20$;
- б) для лезниковских гранитов — $\alpha = 4,07$;
- в) для пержанских гранитов — $\alpha = 4,57$.

Собственно в Коростенском массиве было отобрано из материнских пород и связанных с ними пегматитов 40 проб. Кроме этого, из лезниковских гранитов (карьер) — одна проба, а из пержанских гранитов (с. Перги) — две пробы.

2. *Корсунь-Новомиргородский массив* расположен юго-восточнее Киева и приурочен собственно к средней части кристаллической полосы УССР. Обнажения этого массива распространены в системе рр. Олышанки и Тясьмин. По типу строения и составу представленных пород массив этот во многом повторяет Коростенский массив, поскольку в его строении, наряду с гранитоидными породами, принимают также участие габбро-лабрадориты. Вместе с этим устанавливаются и некоторые особенности в условиях формирования этого массива. К числу таких особенностей относится отсутствие выраженного сосредоточенного размещения пегматитовых тел и весьма слабо проявленное метасоматическое трещинное ошелачивание.

Коэффициент кислотности гранита рапакиви, рассчитанный по данным старых химических анализов, приведенных у В. И. Лучицкого, $\alpha = 3,27$ и $3,56$ и по данным автора — $\alpha = 3,65$. Всего было отобрано по Корсунь-Новомиргородскому массиву шесть проб.

3. *Массивы Ингуло-Ингулецкого водораздела*. По Ю. Ир. Половинкиной в районе Кривого Рога имеется два небольших чарнокито-гранитовых массива (Верблюжский и Боковнянский), возрастное положение которых определяется тем, что эти массивы пересекают серые равномернозернистые и порфиroidные граниты:

- а) первый из них прослеживается по р. Верблюжке, между

р. Ингулец и с. Спасово в близкоширотном направлении и представляет собой сложный по строению массив. Периферия представлена крупнозернистыми красными чернокварцевыми гранитоидами, а центральная часть сложена более основной разновидностью пород, определенной как чарнокитовая [31]. В соответствии с этим меняется минеральный состав пород от центра к периферии. Преобладание гиперстена над роговой обманкой (при подчиненном содержании биотита) в центральном участке массива сменяется в краевых частях биотитом. Одновременно устанавливаются постепенные изменения в составе плагиоклаза — от андезина (№ 37) до олигоклаза (№ 24—26). Отмечается высокое содержание калиевого полевого шпата совместно с плагиоклазом среднего состава. При переходе к более кислой разновидности количество последнего еще более возрастает;

б) Боковнянский массив расположен несколько южнее Верблюжского и представлен гранитоидной роговообманково-биотитовой разновидностью (частично гиперстен). По облику эта порода крупнозернистая порфировидная и характеризуется переменной окраской от красновато-серой до темно-серой. Присутствие черного или темно-серого кварца позволило боковнянские граниты называть чернокварцевыми. Р. И. Сироштан [36] отмечает, что в Боковнянском массиве постоянно присутствует акцессорный циркон, отличающийся зональностью; центральные части его почти всегда изотропизированы. Минералы, сопутствующие циркону, представлены апатитом (в меньшей степени), магнетитом и ильменитом, нередко встречается рутил.

Коэффициент кислотности по Верблюжскому массиву (с. Спасово) $\alpha = 2,80$, по Боковнянскому (карьер в 5 км от с. Боковое) $\alpha = 2,83$.

Пробы были отобраны соответственно весом в 35 и 45 кг;

в) Митрофановский массив условно относится к группе массивов платформенного типа Ингуло-Ингулецкого водораздела.

4. *Массивы сиенитового комплекса пород*, приуроченные к самой краевой юго-восточной части кристаллической полосы УССР, занимают особое положение, так как в ассоциации с ними находятся собственно щелочные нефелиновые сиениты. Поскольку устанавливается пространственная и возможно генетическая связь этих пород с промышленным месторождением циркона, сведения о породах сиенитового комплекса приводятся в следующем разделе, в котором прослеживаются связи распределения гафния между материнскими породами и продуктивными породами Ждановского месторождения.

Гранитные пегматитовые поля, которые сопутствуют породам платформенного типа, связаны с Коростенским и Кальмиусским массивами. Первое из них служит объектом промышленной разработки на пьезокварц и пегматиты его не являются циркононосными. Пегматиты Кальмиусского массива несколько отличаются по содержанию циркона, но все же среднее его количество остается более низким, чем во вмещающих породах. В Приазовье по цирконе

ионосности выделяются только сиенит-пегматиты и нефелиновые пегматиты Октябрьского массива. Специально на характеристике этих пегматитов остановимся при описании Ждановского месторождения циркона.

Отмеченные выше для массивов платформенного типа общие черты в характере их размещения и общие петрохимические особенности дополняются признаками вторичного порядка:

а) единым признаком для всех массивов этого типа является преобладание циркона над апатитом;

б) во всех массивах постоянно устанавливается один и тот же морфогенетический тип циркона;

в) биотит в породах платформенного типа, в связи с высоким коэффициентом железистости, характеризуется наиболее высоким оптическим показателем преломления, величине которого уступают Ng биотитов, связанных с породами кристаллического основания;

г) породы платформенного типа отличаются наличием акцессорного апатита, со сравнительно более высоким значением гидроксильной группы (повышение Nm апатита до 1,640—1,643).

Все данные, относящиеся к перечисленным вторичным признакам, равно как и сведения о гафниеносности, приводятся ниже.

Сравнительная характеристика цирконов, образованных в доплатформенных и платформенных условиях, и связанные с этим изменения типа отношения $Ni:Zr$

При наблюдаемом в пределах кристаллической полосы УССР многообразии изверженных гранитоидных пород как магматического происхождения, так и магматических только по внешнему облику, оправдывается приведенное выше разделение на две возрастные группы. Породы кристаллического основания и гранитоиды платформенного типа различаются между собой по абсолютному содержанию циркона, имеющего к тому же различный морфогенетический облик. Последнее является внешним выражением изменений в геологической обстановке формирования цирконосодержащих пород древней и более юной возрастной группы.

Количественная сторона распространения циркона в породах кристаллической полосы УССР может быть иллюстрирована данными, которые получены были в результате искусственного извлечения циркона из горных пород (искусственные шлихи). На основании таких материалов имеется достаточно ясное представление о содержании циркона в породах разного возраста. В соответствии с полученными результатами шлихового opracования представляется возможность установить общий характер акцессорной циркононосности пород кристаллической полосы УССР.

Из фактических данных, приведенных в табл. I, следует, что порядок содержания циркона для пород кристаллического основания и пород более юных типов резко различен. Максимальным количеством акцессорного циркона отличаются рапакиви Корсунь-

**Содержание циркона в породах гранитного типа кристаллической
полосы УССР**

(по данным шлихового опробования, без поправочного коэффициента на вынос
при промывке породы)

Возрастная группа	А. Группа пород кристаллического основания				
Порядок содержания циркона	10 ⁻⁴		10 ⁻³		
Содержание циркона в весовых %	0,0001— 0,0004	0,0009— 0,004	0,002— 0,003	0,003— 0,005	0,005— 0,006
Тип породы	Житомирский	Чудновобердичевский	Кременчугский	Днепровский	Кировоградский
Продолжение табл. 1					
Возрастная группа	Б. Гранитоиды платформенного типа				
Порядок содержания циркона	10 ⁻²				
Содержание циркона в весовых %	0,018— 0,043	0,020— 0,057	0,025— 0,080 и более	~ 0,016	
Тип породы	Рапакиви (Корсунский массив)	Овоидный гранитоид (Коростенский массив)	Граносиениты Приазовья	Верблюжский массив	

ского массива, овоидные гранитоиды Коростенского массива и кварцсодержащие породы сиенитового комплекса Приазовья.

Производные коростенского комплекса — биотитовые граниты характеризуются несколько меньшим, но близким с рапакиви, содержанием циркона, которое не выходит, однако, за пределы порядка 10⁻².

Детально изученное распределение циркона в породах сиенитового комплекса Приазовья дает более сложную картину изменения циркононосности, при общем повышенном содержании циркона в материнских породах ранней стадии кристаллизации. Это обусловлено тем, что в Приазовье представлены несколько массивов с различной степенью дифференцированности пород. Но при этом сохраняются общие черты совпадения исходного количества

Содержание циркона в биотитовых гранитах коростенского комплекса
(по данным шлихового опробования)

Порядок содержания циркона	10^{-2}	
Содержание циркона (в весовых %)	0,037	0,013
Название гранита	Пержанский тип	Лезниковский тип

циркона в Приазовье с породами Коростенского комплекса. В связи с этим приводятся данные содержания циркона в породах сиенитового комплекса раздельно по массивам (табл. 3).

Таблица 3

Содержание циркона в массивах сиенитового комплекса Приазовья
(по данным шлихового опробования, в весовых %)

Порядок содержания циркона	$10^{-1} - 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-1}
Южно-Кальчик-ский массив	0,027—0,080 (в одном случае 0,150)			
Кальмиусский массив	0,025—0,057 (в одном случае 0,166)			
Октябрьский щелочной массив	0,013—0,080	0,015—0,021	0,001—0,002	0,90 (среднее)
Типы пород	Граносиениты	Сиениты (гибридные)	Фойянты	Мариуполиты
Фазы	Первая		Вторая	

К рассмотренным типам пород платформенного типа по степени такого высокого содержания циркона примыкают гранитоидные типы Боковнянского и Верблюжского массивов. Так, в последнем (с. Спасово) содержание циркона в породе составляет—0,016%. Более древние породы отличаются, как правило, заниженным содержанием циркона. При этом оказывается, что среди них относительно однородные разновидности пород (так называемые житомирские граниты) выделяются минимальным содержанием циркона, в сравнении со всеми другими анатектическими типами пород.

В соответствии с полученными результатами шлихового опробования представляется возможным определить общий характер распространения акцессорной циркононосности в породах собственно магматических и породах магматического облика по всей территории кристаллической полосы УССР (рис. 3). На схематической карте четко выделяются районы с повышенным содержанием акцессорного циркона (Коростенский и Корсунь-Новомиргородский массивы и Восточное Приазовье).

Количественные различия в содержании циркона для охарактеризованных выше двух возрастных групп сопровождаются и другими отличительными признаками. Особенно резко бросаются в глаза морфогенетические различия между акцессорными цирконами разного генезиса. Обычно с наиболее молодыми типами пород (коростенский комплекс и разновозрастные с ними породы) связан наиболее простой тип циркона, отличающийся минимальным количеством граней (110) и (111). В то же время для пород житомирско-кировоградского комплекса и других более древних пород характерна другая форма циркона, отличающаяся постоянно присутствием отчетливых призматических граней II рода (100), которые иногда вытесняют почти полностью призматические грани (110). Другие дополнительные грани менее развиты и под бинокляром даже при максимальном увеличении трудно их определить. В некоторых случаях представляется возможным установить пирамидальные грани (221), а иногда и (311). Но в наиболее обычных случаях присутствие таких дополнительных пирамидальных граней не поддается определению вследствие закругленности ребер между (111) и (110).

Форма циркона, характерная присутствием призматических граней II рода и связанная с наиболее древней возрастной группой пород, в дальнейшем при описании будет именоваться цирконом А. Другая форма (комбинация простой призмы с пирамидой), типичная для более юных пород — цирконом Б*.

Давно было известно, что облик циркона меняется и при этом характеризуется различной степенью вытянутости кристалла по вертикальной оси. Е. Е. Костылева склонна считать, что примеси в цирконе мало влияют на его облик и что формирование его габитуза обуславливается «влиянием генетических условий, химизмом окружающей среды и температурными условиями выделения» [22].

* Одновременно с выполнением настоящей работы в журнале «Amer. Mineralogist» (1954, 39, № 11—12), появилась статья, в которой разбирается значение акцессорного циркона для сопоставления сходных по генезису пород. На материале пород Шотландии выделяется несколько типов циркона. В свою очередь у нас, в Советском Союзе, С. Д. Туровским опубликована статья в «Известиях Академии наук СССР» (серия геологическая, № 6, 1953 г.), в которой имеется указание, что цирконы из пород различного возраста по форме различаются между собой (варисские и каледонские цирконы С. Д. Туровского из пород Киргизии). Последними данными подтверждается справедливость вывода в отношении разделения цирконов УССР на два морфогенетических типа (доплатформенные и платформенные условия).

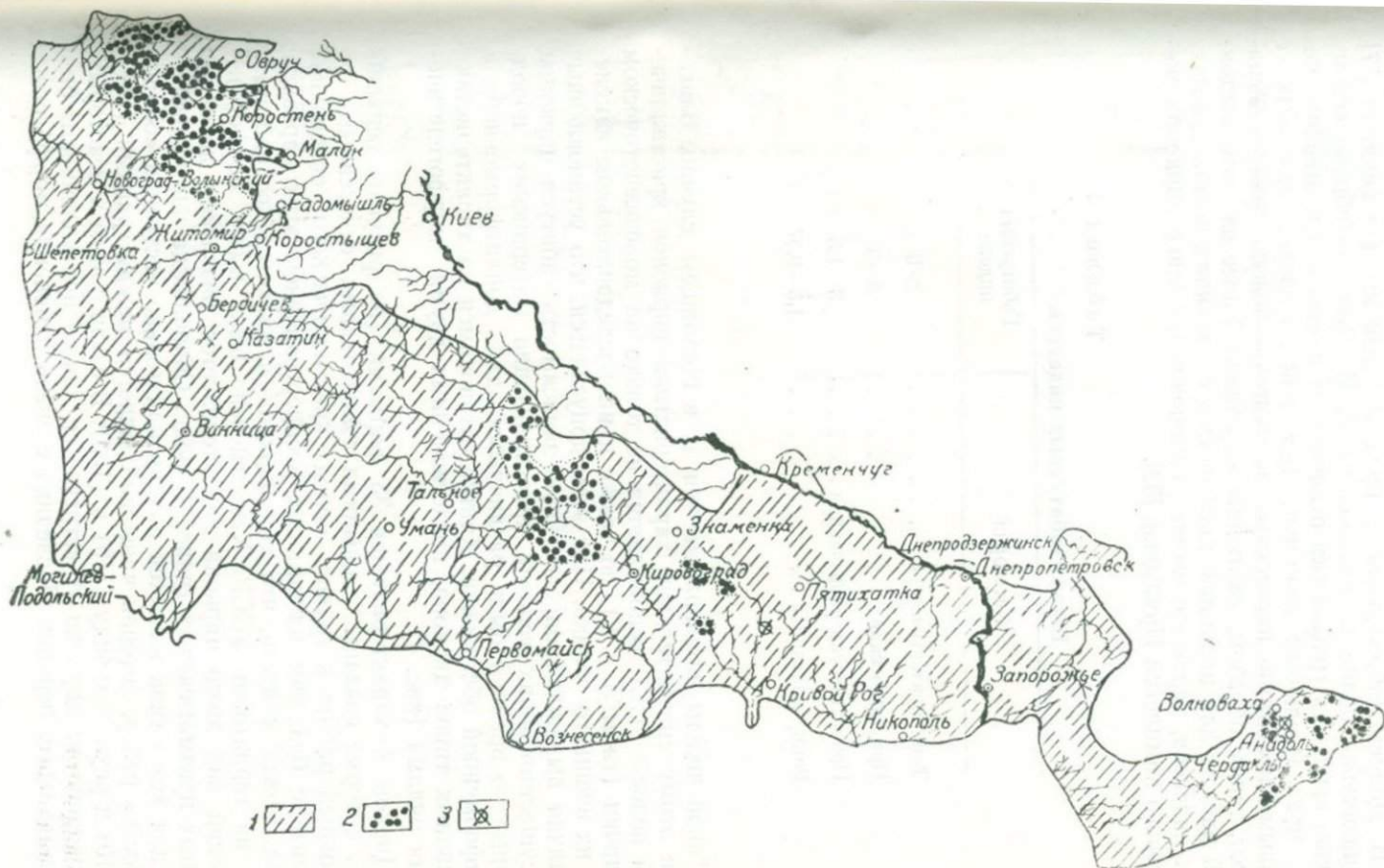


Рис. 3. Схема распределения циркона в породах Украинского кристаллического щита (масштаб 1:5 000 000).
 1 — содержание циркона 10^{-3} — 10^{-4} ; 2 — содержание циркона 10^{-2} ; 3 — коренные месторождения циркона с промышленными запасами.

Для оценки габитуса циркона была заимствована методика В. В. Доливо-Добровольского, предложенная им для берилла [17]. Меняющийся облик кристаллов по В. В. Доливо-Добровольскому можно выразить графически отношением длины его к ширине через $\text{tg } \alpha$. Различные величины $\text{tg } \alpha$ для цирконов, связанных с разными породами, нанесенные на тангенциальную кривую, выражают, таким образом, эволюцию их облика. Ранее автором настоящей работы для цирконов применялась следующая шкала габитусных индексов, характеризующая изменения в облике цирконов сиебитового комплекса Приазовья [52].

Таблица 4

Шкала габитусных индексов	
Категории	Габитусный индекс
Тонкопризматическая	> 5
Призматическая	5—3
Призматически-укороченная	3—1,5
Бипирамидальная	1,5—0,67

Такой шкалы придерживаемся и в настоящем случае. Благодаря этому сравнительная характеристика цирконов кристаллической полосы УССР основывается не только на морфогенетическом различии (типы А и Б), но также и на последовательном изменении их внешнего облика. При этом допускается, что установленные различия выражают определенную зависимость габитуса цирконов от существовавших условий кристаллизации материнских пород, которые во времени были различными для доплатформенной и платформенной обстановки. Кратко остановимся на характеристике указанных типов циркона, представленных двумя морфогенетическими рядами (рис. 4).

Циркон А характеризуется 33 формами (на рисунке верхний ряд), которые связаны с древними гранитоидами, отнесенными в настоящей работе к группе пород кристаллического основания. В связи с большим площадным распространением этих древних пород, можно считать, что тип циркона А является господствующим на территории УССР. Как отмечено было выше, морфогенетический вид этого циркона характеризуется развитием дополнительных призматических граней II рода. Сопровождающим признаком для этого типа является полная или только частичная «оплавленность» ребер, которая чаще наблюдается между гранями (111) и (110) и реже — между (110) и (100). В связи с этим в некоторых разновидностях циркона А встречается также притупленность бипирамидальных вершин. Последняя степень изменения морфологии

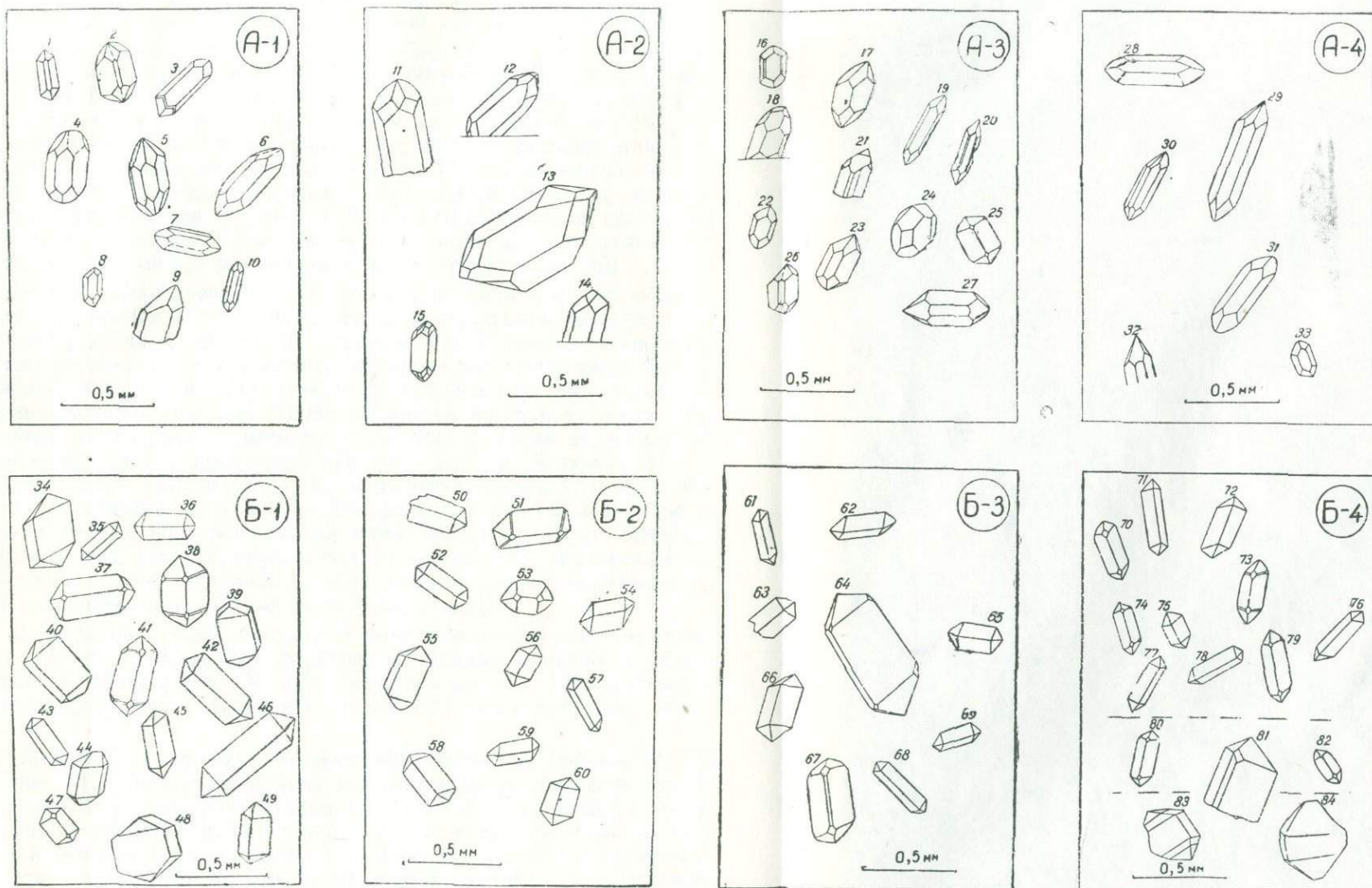


Рис. 4. Морфогенетические типы циркона Украинского кристаллического щита (циркон А — в породах кристаллического основания и циркон Б — в породах платформенного типа).

А-1 — из группы гранодиоритов; А-2 — из побужской группы пород; А-3 — из Житомирско-Уманско-Токовской группы пород; А-4 — из пород кировоградского типа; Б-1 — из пород Коростенского массива; Б-2 — из пород Корсунь-Новомиргородского массива; Б-3 — из пород массивов Ингуло-Ингулецкого водораздела; Б-4 — из пород массивов сyenитового комплекса Приазовья.

циркона выражается полной потерей его первичной огранки. Для циркона *A* наблюдались выражено-коррозионные формы, своими очертаниями напоминающие бутылку или рог (№ 503/г, Побужье).

С этим типом циркона очень часто бывает связана зональность, которая определяется не только при микроскопическом изучении, но и под биноклем. Если зерно циркона не изотропизировано, то зональное его строение выражается в изменении интерференционной окраски в таком порядке, что ядро его остается наиболее светлым. Наиболее обычна для циркона *A* его изотропизация (например, для Уманского массива). Но в Кировоградском массиве такая изотропизация циркона является всеобщей, если судить по имеющимся шлифам. Такая же изотропизация циркона отмечается А. Я. Хатунцевой в чудново-бердичевских гранитоидах [46].

Весьма распространено для указанного типа циркона образование вторичных белых корок, что сопровождается одновременно потерей у таких граней гладкой поверхности. В связи с этим ослабевает на гранях блеск и вместо алмазного или стеклянного блеска появляется матовый. Для циркона *A* определяется ряд переходов в изменении его окраски. Наиболее обычен желтовато-бурый цвет и сравнительно реже встречается темно-бурый. Такая окраска устанавливается для акцессорного циркона района Кировограда, в карьере Савро (Кривой Рог), Кременчугских карьерах, в окрестностях г. Бердичева, по р. Случь (Токаревка), в карьере Полонное и других местах, где представлена наиболее древняя по возрасту группа пород. Из этой группы только циркон из месторождения Салтычьа Могила отличается сравнительно слабо выраженным окрашиванием (желтый или даже бесцветный).

В эволюции облика циркона *A* устанавливается усиление призматического габитуса при переходе от «гранодиоритов» к житомирским гранитоидам. Чудново-бердичевские и кировоградские гранитоиды в этом отношении занимают промежуточное положение.

Циркон *B* представляет морфогенетический тип (формы 34—84 на рис. 4), характеризующийся минимальным количеством граней для призматической разновидности — (110) и (111). Такой сравнительно простой тип циркона наблюдается в Коростенском и Корсунь-Новомиргородском массивах, в массивах, представляющих породы сиенитового комплекса Приазовья, а также в некоторых породах Кривого Рога (Верблюжский и Боковнянский массивы).

«Оплавленность» цирконов, столь характерная для группы *A*, в рассматриваемом типе не устанавливается. Для циркона наиболее обычна бурая или коричневатая-бурая окраска; темно-бурая менее часто встречается. Циркон типа *B*, как правило, мутный, что нередко бывает связано с трещиноватостью. В тех редких случаях, когда циркон бывает бесцветным, он все же отличается желтоватым оттенком. Весьма распространено неравномерное окрашивание циркона. Бывает, что сердцевина бурая, а наружная часть дымчатая (Боковнянский массив) или же бурое окрашивание сменяется

на концах темно-зеленым (Корсунский массив). При этом трещиноватость захватывает не весь циркон, а только темно-зеленую часть (обр. 5/г). Сравнительно часто наблюдаются парные сростки циркона — двойники (например, в Корсунь-Новомиргородском и Октябрьском массивах).

Эволюция облика циркона *Б* прослеживается в направлении укорочения призмы при переходе к более кислым разновидностям пород. В сиенитовом комплексе, при переходе от щелочно-земельных типов пород к щелочным, наиболее резко выражены эти изменения в облике циркона, вплоть до появления в мариуполитах существенно бипирамидального облика циркона с габитусным индексом менее 1,0 (рис. 5).

При сравнении пород коростенского комплекса с сиенитовым комплексом Приазовья, отмечается, что коростенские гранитоидные породы отличаются сравнительно более укороченными формами циркона. Вместо призматического типа (габитусный индекс 3—4,5), характерного для Приазовья, в районе Коростеня наблюдается переходной — призматически-укороченный тип (3—1,5), а в крайнем члене коростенского комплекса (пержанские граниты) устанавливается циркон смешанного типа — призматически-укороченный и бипирамидальный. В массивах Ингуло-Ингулецкого водораздела преимущественным распространением пользуется циркон с габитусным индексом 3—4,5 (призматический тип). Указанные данные определяют общий облик циркона. Однако часто наблюдаются случаи искажения тетрагональных форм циркона, связанные с неравномерным развитием соседних призматических граней. Этим и обусловлено, что пирамидальные грани в свою очередь бывают развиты не всегда симметрично.

Представление об эволюции облика циркона дает сравнительная табл. 5, составленная на основании большого количества измерений цирконов, выделенных из пород коростенского и сиенитового комплексов Приазовья.

Приведенные выше сведения, позволившие охарактеризовать постоянство морфогенетического типа циркона для группы массивов платформенного типа (циркон *Б*), дополняются данными табл. 5, которые позволяют еще отметить сходные черты в эволюции облика циркона для пород, сформированных в краевых частях кристаллического щита (Волынь и Восточное Приазовье).

Фактический материал по гафниенности цирконов УССР позволяет проследить, как менялось в них отношение $\text{Hf}:\text{Zr}$ в течение геологического времени. Выделяется один тип отношения для пород кристаллического основания и другой — для пород образованных в платформенных условиях. С целью сопоставления, данные содержания в них гафния приведены в таблицах отдельно по возрастным группам пород (табл. 6 и др.).

В пределах группы наиболее древних пород отмечается поразительное совпадение отношения $\text{Hf}:\text{Zr}$, сохраняющееся независимо от места отбора пробы для всей территории кристаллической половины УССР и совершенно не меняющееся с повышением кислотности

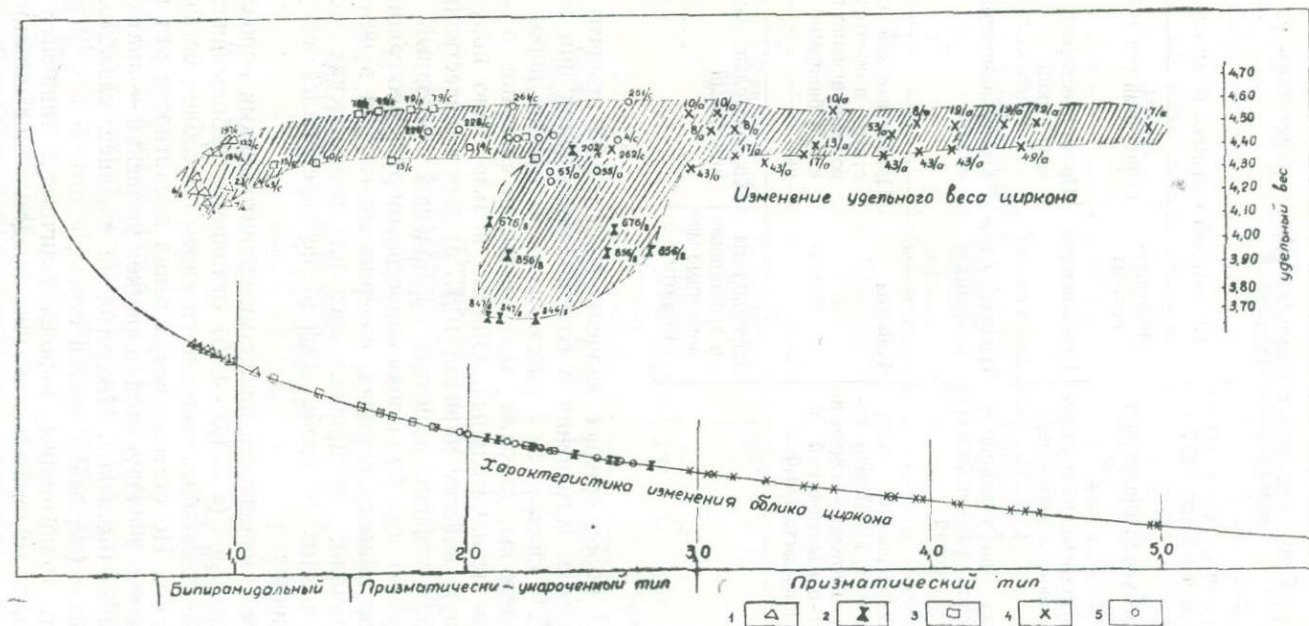


Рис. 5. Изменение облика и удельного веса циркона в зависимости от генезиса (сиенитовый комплекс Приазовья).
 1 — циркон из мариуполитов; 2 — циркон из гранитных пегматитов; 3 — циркон из фойянтов и их пегматитов, 4 — циркон из гранитов; 5 — циркон из сиенитов.

**Эволюция облика циркона в коростенском и сиенитовом
комплексах Приазовья**

Коростенский комплекс (северо-западная часть кристаллической полосы УССР)		Сиенитовый комплекс (Приазовье)	
Название породы	Габитусный тип циркона	Название породы	Габитусный тип циркона
Рапакиви	Призматический и укороченно-призматический	Граносиениты	Преимущественно призматический
Биотито-рогово-обманковые гранитоиды	Тоже, но преимущественно укороченно-призматический	Пегматиты граносиенитов	Укороченно-призматический
Биотитовые граниты (пержанские)	Призматический отсутствует, а имеется исключительно укороченно-призматический и бипирамидальный	Фойяиты	Призматический отсутствует, а имеется укороченно-призматический и бипирамидальный
		Мариуполиты и трещинные щелочные метасоматиты	Исключительно бипирамидальный

пород. Для этих пород среднее значение $K_{\text{цн}} = 2,08$ принято за исходно-несмещенное. Изменения в содержании гафния при переходе к пегматитам, связанным с рассмотренной группой пород, недостаточно прослежены, так как выход тяжелой фракции в этих пегматитах очень незначительный. Обычно нельзя было получить даже минимальную навеску циркона (0,15 г) для количественного определения в нем гафния, несмотря на большой исходный вес пробы. В тех случаях, где была возможность отобрать необходимую мономинеральную навеску циркона, содержание гафния в нем незначительно отличалось от приведенного для материнских пород (табл. 7). В остальных 16 пробах гафний не определялся по указанной выше причине.

В сравнении с отмеченными древними гранитоидными породами, большей кислотностью ($\alpha = 4,0-4,50$) отличается небольшая группа пород, которая несколько выделяется своей обособленностью по условиям залегания. По степени возрастания кислотности эти массивы располагаются в следующем порядке: уманский \rightarrow анатолийский \rightarrow янцевский \rightarrow токовский. Несмотря на внешнее, казалось бы, различие в окраске (первый и третий серые, а второй и четвертый красные), все эти гранитоидные породы отличаются типичным составом аксессуарных минералов и обычно представлены монацитом, пиритом (в большей степени) и, постоянно, молибденитом. Возможно, что эти породы составляют генетически одно целое с охарактере-

Таблица

Содержание HfO_2 в цирконах древних пород кристаллического основания

№ пробы	Название типа породы	Место взятия пробы	α (коэффициент кислотности породы)	Морфогенетический тип циркона	Габитусный индекс циркона	K_{HfO_2}
507/г	Событы Гранодиориты	Карьер с. Жаданы	2,27	A	2,40—3,56	2,00
105/г		Высокая Печь	2,78	A	—	2,00
117/г		Судилковский карьер у ст. Шепетовка	2,93	A	1,50—3,20 (с отклонением до 4,5)	2,09
25/г	»	Карьер «Савро»	—	A	2,00—3,50 (с отклонением до 1,66 и 4,50)	2,24
24/г	»	б. Демурина	3,26	A	2,50—3,75	2,09
68/г	»	Крюковский карьер	3,49	A	2,0—3,70	2,04
104/г	Чудново-бердичевские гранитоиды	Чудновский карьер	2,95	A	2,40—4,44	2,00
101/г	»	с. Трояны	—	A	2,00—4,00	2,09
103/г	»	Бердичев (карьер «Писки»)	3,37	A	2,00—5,50 (с отклонением до 1,83 и 7,0)	2,19
64/г	Серые мелкозернистые гранитоиды	Салтычья Могила	3,22	A	2,66—5,00 (с отклонением до 7,66)	2,09
108/г	»	р. Случь	3,71	A	2,50—3,66 (с отклонением до 5,0)	2,04
508/г	»	с. Старые Бабаны	4,00	A	1,80—4,66	2,16
504/г	»	Гниваньские карьеры	—	A	3,40—3,42 (с отклонением до 6,0)	1,90
506/г	»	Сабарово	—	A	1,35—3,00	2,06
539/г	Мигматиты	р. Каменка у с. Екатериновка	—	A	—	2,02
522/г	»	Карьер у с. Субботцы	—	A	2,43—4,00 (с отклонением 5,0—5,40)	2,24

Среднее 2,08

ризованными выше породами, замыкая большую возрастную группу пород кристаллического основания. Для указанных, относительно обособленных, массивов характер распределения гафния отражен в табл. 8.

Немногочисленные данные содержания гафния, приведенные в табл. 8, позволяют все же отметить весьма слабое проявление признаков смещения в отношении $Hf:Zr$, которое до этого вовсе не фиксировалось. При переходе к пегматитам этих пород заметно

Таблица 7

Содержание HfO_2 в цирконах древних пегматитов

№ пробы	Место взятия пробы	Исходный вес в кг	Вес тяжелой фракции в г	K_{HfO_2}
505/г	Гниваньские карьеры (Побужье)	34,0	0,93	2,40
533/г	Б. Власова* (р. Ингулец)	46,0	0,15	2,32

Таблица 8

Содержание HfO_2 в цирконах относительно обособленных массивов среди пород кристаллического основания

№ пробы	Название массива	Место взятия пробы	α (коэффициент кислотности породы)	Морфогенетический тип циркона	Габитусный индекс циркона	K_{HfO_2}
508/г	Уманский	с. Старые Бабыны	4,0	A	1,80—4,66	2,16
509/г	»	р. Ревуха	—	A	2,00—3,50	—
49/г	Анатолийский	б. Потапово	4,1С	A	2,00—5,33 (с отклонением до 1,92 и до 6,66)	1,51
38/г	Янцевский	р. Мокрая Московка	4,37	A	2,00—4,00 (с отклонением до 5,0)	1,82
543/г	»	»	—	A	2,00—4,67 (с отклонением 5,33—6,0)	—
540/г	Токовский	р. Каменка (краевая часть массива)	—	A	1,25—3,33 (с отклонением до 4,0)	2,35
34/г	Токовский	р. Каменка (у водопада)	4,41	A	1,34—4,67	2,89
542/г	Токовский	Подстепнянский карьер	—	A	—	1,87

Среднее 2,10

* Возможно, пегматиты по возрасту более юные. Н. П. Семененко пегматиты б. Власовой связывает с розовыми гранитами.

выраженное увеличение гафния в цирконах попрежнему не устанавливается. С этой целью сравниваются анатолийские гранитоиды с их пегматитами (табл. 9).

Таблица 9

Изменения в содержании гафния при переходе от анатолийских гранитоидов к их пегматитам

№ пробы	Название породы	Место взятия пробы	K_{HfO}
49/г	Анатолийские гранитоиды	б. Потапова	1,50
26/п	Пегматит	б. Больничная	2,25
56/г	»	»	2,25

Однако намечается относительное возрастание содержания гафния при переходе от обычных пород гранитоидного типа к породам, которые сами по себе отличаются пегматоидным обликом. Такое увеличение содержания гафния в породе, прослеженное на значительной территории, характерно для кировоградского типа пород (табл. 10). При этом намечается возрастание содержания гафния к центру массива (рис. 6).

В кировоградском типе пород, который связан со средней частью кристаллической полосы УССР, во всех случаях устанавливается относительно более высокое содержание гафния в сравнении с вышеприведенными средними данными для наиболее древних пород УССР. В соответствии с данными Н. И. Безбородько, мухареvский гранит также отнесен к кировоградскому типу. Если специальными стратиграфическими исследованиями в дальнейшем такая связь будет подтверждена, то будет больше оснований рассматривать кировоградский тип пород как тип, который по степени смещения отношения $Hf:Zr$ занимает промежуточное положение между установленным исходно-несмещенным типом и дифференциальным, характерным уже для пород платформенного типа. Отнесение кировоградских пород по возрасту к более древней докриворожской возрастной группе основывается на данных повышенного содержания гафния в цирконах аркозовой толщи, мало отличающегося от среднего содержания гафния в кировоградском комплексе.

Из приведенного в табл. 11 следует, что такое повышение содержания гафния остается неизвестным для других древних пород, кроме кировоградских. В то же время цирконы из аркозовых песчаников по морфогенетическому типу отличаются от цирконов, образованных в платформенных условиях, что их еще более сближает с кировоградским типом. Очевидно, за счет разрушения пород кировоградского типа во вторичной концентрации могли появиться такие цирконы в криворожских аркозовых песчаниках.

Попытки установить связь в распределении гафния между кировоградскими материнскими породами и их пегматитами не увенчались успехом, несмотря на изготовление из пегматитов проб большего веса. Так, из пегматита Гайдамацкая Хата (с. Лозоватка) были отобраны пробы из мелкописьменной зоны и собственно пегматита весом в 40 кг и более каждая, но при этом выделен-

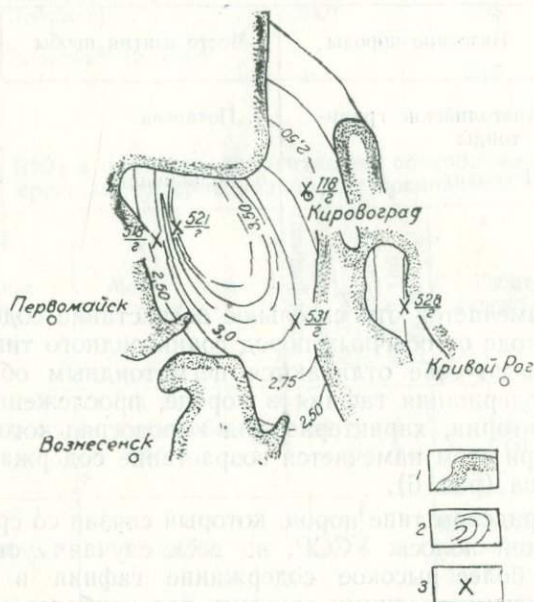


Рис. 6. Схема распределения гафния в Кировоградском массиве (масштаб 1:3 000 000).

1 — породы, окружающие массив; 2 — изолинии одинакового отношения Hf:Zr; 3 — место отбора проб.

ного циркона оказалось недостаточно для определения гафния. За пределами кировоградского поля пегматитов средней части кристаллической полосы повышенное содержание гафния установлено только в гранитных пегматитах Западного Приазовья (месторождение Зеленая Могила). Генетическая связь этих пегматитов с кировоградскими гранитоидами весьма условна. Однако имеется больше оснований для допущения такой связи с кировоградскими породами, чем с житомирскими, так как кировоградский тип пород отличается повышенным исходным содержанием гафния.

Для пород, которые формировались в платформенных условиях, колебания в содержании гафния наиболее резко выражены. При общем пониженном содержании гафния в крупных массивах, сопутствующие или малые интрузивы отличаются относительно повышенным его содержанием. Картину распределения гафния между отдельными массивами платформенного типа удается восстановить

Содержание HfO_2 в цирконах кировоградского типа пород

№ пробы	Место взятия пробы	α (коэффициент кислотности пород)	Морфогенетический тип циркона	Габитусный индекс	K_{HfO_2}
518/г	Ново-Александровский карьер	3,87	A	2,43—4,25 (с отклонением до 5,4)	2,63
531/г	Район г. Бобринец	3,97	A	2,33—4,50 (с отклонением до 6,5)	3,08 *
18/г	Сугаклеевский карьер (окрестности г. Кировограда)	4,11	A	—	2,69
528/г	Новодолинский карьер	4,11	A	2,50—5,40 (с отклонением до 1,83)	2,04 *
521/г	Адабашевский карьер	4,15	A	2,60—4,28 (с отклонением до 5,6)	3,87 *
121/г	Мухаревский гранит (условно отнесен к кировоградскому комплексу)	3,14	A	2,00—3,75 (с отклонением до 8,0)	1,55
Среднее					2,64

Таблица 11

Название типа пород	Кировоградские породы средней части кристаллической полосы УССР	Арковский песчаник (из подошвы обводного канала района Кривого Рога)
K_{HfO_2}	2,86 среднее из 5 анализов	2,72
Морфогенетический тип циркона	A	A

благодаря выполненному последовательному изучению каждого из них. Данные содержания гафния в этих массивах приводятся в виде таблиц (табл. 12, 13).

* Содержание гафния уменьшено с учетом поправочного коэффициента на чистую двуокись циркония.

Содержание HfO_2 в цирконах главного Коростенского массива

№ пробы	Наименование породы	Место взятия пробы	α (коэффициент кислотности породы)	Морфогенетический тип циркона	Габитусный индекс циркона	K_{HfO_2}
74/г	Овоидный гранитоид	Колония Осовка	—	Б	2,00—3,75	0,90
1/64	»	Пегматитовое поле (западный контакт)	—	Б	2,33—3,33	1,12
1101/2	»	с. Гута Потиевская	—	Б	1,60—3,33	1,14
96/г	»	Западнее с. Ставки	—	Б	2,00—3,00 (с отклонением до 4,67)	1,28
79/г	»	Севернее с. Зубринка	3,12	Б	1,50 - 2,80 (с отклонением до 4,0)	1,35
78/г	»	с. Зубринка	—	Б	1,57—2,90	1,48
80/г	»	»	—	Б	2,20 - 3,75	1,48
82/г	»	У дороги сс. Михайловка — Ставки	—	Б	1,88—3,33	1,54
77/г	»	Севернее колонии Островка	3,78	Б	1,11—3,33	1,55
83—3/г	»	У дороги сс. Суховоля—Челновое	—	Б	2,17 - 4,0 (с отклонением до 5,0 - 6,0)	1,75
84/г	»	с. Ставки	—	Б	2,00—3,00 (с отклонением до 1,83)	1,78
1102/2	»	Участок с. Гута Потиевская	—	Б	2,0—3,5 (с отклонением до 5,00)	1,78
81/г	»	Курган у дороги сс. Михайловка—Ставки	—	Б	2,00—3,73 (с отклонением до 1,63)	1,86
86/г	»	Юго-западнее с. Суховоля	—	Б	1,66—3,33	1,86
1114/2	»	Участок с. Гута Потиевская	—	Б	1,50—3,16	2,00
93/г	»	с. Дубровка	—	Б	1,66—3,50 (с отклонением до 4,0)	2,00
129/г	»	с. Давидки	—	Б	1,66—3,41	2,04

№ пробы	Наименование породы	Место взятия пробы	α (коэффициент кислотности породы)	Морфогенетический тип циркона	Габитусный индекс циркона	K_{HfO_2}
83/г	Овоидный гранитоид	У дороги сс. Михайловка—Ставки	—	Б	2,00—3,33 (отклонение 1,57)	2,09
87/г	»	Михайловский холм	4,20	Б	1,25—3,00	2,09
76/г	»	»	—	Б	1,25—3,00	2,12
1110/2	»	с. Гута Потиевская	—	Б	1,33—33,3 (с отклонением до 4,33)	2,14
133/г	»	»	—	Б	2,0—3,6 (с отклонением до 1,50 и до 4,3)	2,19
94/г	»	Севернее с. Солодыри	—	Б	—	2,33
97/г	»	Севернее с. Краевщина	—	Б	1,40—3,75	2,35
91/г	»	Дорога сс. Ришавка—Краевщина	—	Б	—	2,40
92/г	»	Северная окраина с. Александровка	—	Б	1,40—2,80	2,40

Среднее 1,80

Табл. 12, характеризующая содержание гафния собственно в Коростенском массиве, позволяет сделать следующие выводы:

а) для массива устанавливается единый морфогенетический тип циркона;

б) повышение содержания гафния в пределах массива связано с одновременным увеличением коэффициента кислотности породы;

в) пределы колебания K_{HfO_2} меняются от 0,90 до 2,40.

Минимальное содержание гафния в цирконах устанавливается для биотито-роговообманковых гранитоидов, которые находятся вблизи вмещающей древней гнейсомигматитовой кровли в районе бывшей колонии Осовка. Далее по мере продвижения на север и северо-восток количество гафния постепенно возрастает.

Таблица 13

№ пробы	74/г	80/г	82/г	83—3/г	87/г	92/г
K_{HfO_2}	0,90	1,48	1,74	1,75	2,09	2,40

Если принять данные анализа № 74/г за исходные, то устанавливается увеличение гафния при переходе от периферии к центру массива более чем в 2,5 раза. В то же время среднее значение K_{HfO_2} для Коростенского массива 1,80, что близко отвечает исходно-несмещенному отношению — 2,08 наиболее древних пород.

Дальнейшее изменение в содержании гафния для коростенского комплекса связано с малыми интрузивами (Пержанский и Лезниковский), которые территориально тяготеют к главному Коростенскому массиву и связаны с ними генетически. Заслуживает внимания то, что морфогенетический тип циркона является для них общим (циркон Б).

Таблица 14

Содержание HfO_2 в цирконах малых интрузивов сопутствующих Коростенскому массиву

№ пробы	Наименование породы	Место взятия пробы	α (коэффициент кислотности породы)	Морфогенетический тип циркона	Габитусный индекс циркона	K_{HfO_2}
70/г	Лезниковский биотитовый гранит	Главный лезниковский карьер	4,07	Б	1,70—3,07	3,28
90/г	Пержанский гранит	с. Перга	4,57	Б (Призматический)	0,86—2,50	3,16 и 3,89
90/г	»	»		Б (Бипирамидальный)		
31/л	»	»	—	Б (Смешанный тип)	0,90—2,22	4,68

Среднее . . . 3,97

Определения гафния в образцах № 70/г и № 90/г, выполненные в 1955 г., позже были проверены по шлиховому материалу И. Л. Личака (проба № 31/л). Этим подтвердилось, что для биотитового пержанского гранита значение K_{HfO_2} выше 4,0 не случайное. Такое высокое содержание гафния следует, очевидно, связывать с условиями формирования пород Лезниковского и Пержанского массивов (малые интрузивы). В то же время различия в содержании гафния в материнских породах Коростенского массива и в сопутствующих им легматитах менее выражены. Это видно на примере пегматитового штока района бывшей колонии Осовка. Расхождение в содержании гафния в нем, в сравнении с содержанием его во вмещающих породах, сравнительно менее заметное (табл. 15).

В случае определения гафния непосредственно у зальбанда пегматита и во вмещающей породе, какие-либо изменения в соотноше-

Таблица 15

№ пробы	Наименование типа породы	K_{HfO_2}
74/г	Овоидный гранитоид	0,90
75/г	Пегматит (удален от № 74/г на расстоянии 30—40 м)	1,34

нии Hf:Zr могут совершенно не устанавливаться. Так, для района с. Усолусы, где развиты мелкие пегматитовые штоки, определено содержание гафния, приведенное в табл. 16.

Таблица 16

№ пробы	Наименование типа породы	K_{HfO_2}
99/г	Экзоконтакт пегматита (овоидный гранитоид)	2,34
100/г	Эндоконтакт (письменная зона)	2,34

Если апофиза гранит-пегматита по условиям залегания находится среди основных пород (пегматит скрещения), содержание в нем гафния является явно заниженным даже в сравнении с известным средним содержанием гафния (1,80) в материнских породах.

Таблица 17

№ пробы	Наименование типа породы	Место взятия пробы	K_{HfO_2}
73/г	Гранит-пегматит в лабрадоритах	с. Паромовка	1,27

Эти данные являются дополнительным подтверждением соображения, высказанного автором ранее (1952 г.), что между пегматитами и вмещающими породами имеется непосредственная связь и что пегматиты коростенского типа нельзя рассматривать, как связанные с особой остаточной магмой, привнесенной дополнительно из глубин. В противном случае установилось бы значительное расхождение в содержании гафния в цирконах вмещающей породы и собственно в пегматитах. Изменения в отношении Hf:Zr сравнительно более заметными могут оказаться только в тех пегматитах, которые размещались за пределами области распространения материнских пород. При наличии вмещающих пород резко иного состава (например, лабрадориты) эти изменения были направлены в сторону понижения содержания гафния.

Как покажет дальнейшее изложение материала по сиенитовому комплексу пород Приазовья, снижение в них коэффициента гафние-носности постоянно связано с гибридизацией и контактовым метасоматозом, которые являются более характерными для Приазовья. В Коростенском массиве, где типичен переход от биотитороговообманковых гранитоидов (овоидные граниты) к биотитовым гранитам, именно в последних (пержанские граниты) сосредоточен наиболее высокий процент гафния. Исходя из установленного выше повышенного содержания циркона в коренных пержанских гранитах (10^{-2}), практическое значение могут иметь связанные с ними россыпи. Промышленная ценность этих россыпей решается в настоящее время трестом № 1 совместно с Институтом геологических наук АН УССР, в связи с установленной оловоносностью пержанских гранитов.

В Корсунь-Новомиргородском массиве характер распределения гафния менее детально прослежен. В нем гранитоидные породы сравнительно более однородны; образуют своеобразный тип, названный рапакиви. Подвержены были определению на содержание гафния цирконы из рапакиви и, кроме этого, из лабрадоритов.

Таблица 18

Содержание HfO_2 в цирконах Корсунь-Новомиргородского массива

№ пробы	Наименование породы	Место взятия пробы	α (коэффициент кислотно-сти пород)	Морфогенетический тип циркона	Габитусный индекс циркона	K_{HfO_2}
5/г	Рапакиви	р. Рось, ниже г. Корсунь	3,27	Б	2,31—5,10 (с отклонением до 1,86)	1,04
6/г	»	р. Ольшанка (с. Городище)	3,56	Б	2,00—3,40 (с отклонением 4,30—5,25)	1,10
13/г	»	р. Гнилой Ташлык	—	Б	2,00—3,75 (с отклонением 1,57)	1,34
9/г	»	р. Тясьмин (с. Б. Яблоновка)	3,65	Б	1,60—3,67	1,74
14/г	»	Карьер у ст. Шпола	—	Б	-3,75	1,86
7/г	Лабрадориты	с. Городище	—	Б	2,66—5,00 (с отклонением до 6,33)	2,14

Для рапакиви среднее . . 1,42

Из общей колонки содержания гафния в цирконах Корсунь-Новомиргородского массива, выделяются данные анализа пробы 7/г (лабрадориты), которые близко отвечают исходно-несме-

щенному типу со средним значением $K_{\text{HfO}_2} = 2,08$. В остальных случаях содержание гафния является более низким (среднее для рапакиви — 1,42).

Еще менее полными являются сведения о распространении гафния в группе мелких массивов Ингуло-Ингулецкого водораздела.

Таблица 19

Содержание HfO_2 в цирконах массивов Ингуло-Ингулецкого водораздела (район Кривого Рога)

№ пробы	Наименование массива	Место взятия пробы	α (коэффициент кислотности пород)	Морфогенетический тип циркона	Габитусный индекс циркона	K_{HfO_2}
532/г	Боковнянский массив	В 5 км от с. Бокое (карьер)	2,83	Б	2,14—5,00	1,62
526/г	Верблюжский массив	с. Спасово	2,80	Б	3,00—4,50 (с отклонением до 5,75)	1,86
525/г	Митрофановский массив	с. Митрофановка	4,74(?)	Б	3,4—3,6 (с отклонением до 5,5)	2,24*

Среднее 1,90

Несмотря на неполноту полученных сведений как для Корсунь-Новомиргородского массива, так и для массивов Ингуло-Ингулецкого водораздела, определяются те же условия распределения гафния, которые были установлены для Коростенского массива (тип циркона, заметные колебания в отношении Hf:Zr и повышение гафния вслед за повышением кислотности цирконовмещающих пород). Более основательно эти же закономерности в распределении гафния изучены на материалах сиенитового комплекса пород Приазовья, с которым связано территориально, а также генетически, Ждановское промышленное месторождение циркона. Поэтому подробные данные излагаются в следующем специальном разделе, посвященном Приазовью. В настоящем разделе считаем возможным для материнских пород сиенитового комплекса Приазовья привести только средние цифры, характеризующие содержание гафния раздельно по каждому массиву.

Табл. 20 позволяет установить более низкую гафниенность материнских пород сиенитового комплекса Приазовья (среднее 1,12) в сравнении с выше отмеченной гафниенностью больших массивов платформенного типа других районов УССР. Однако такое

* См. сноску на стр. 43.

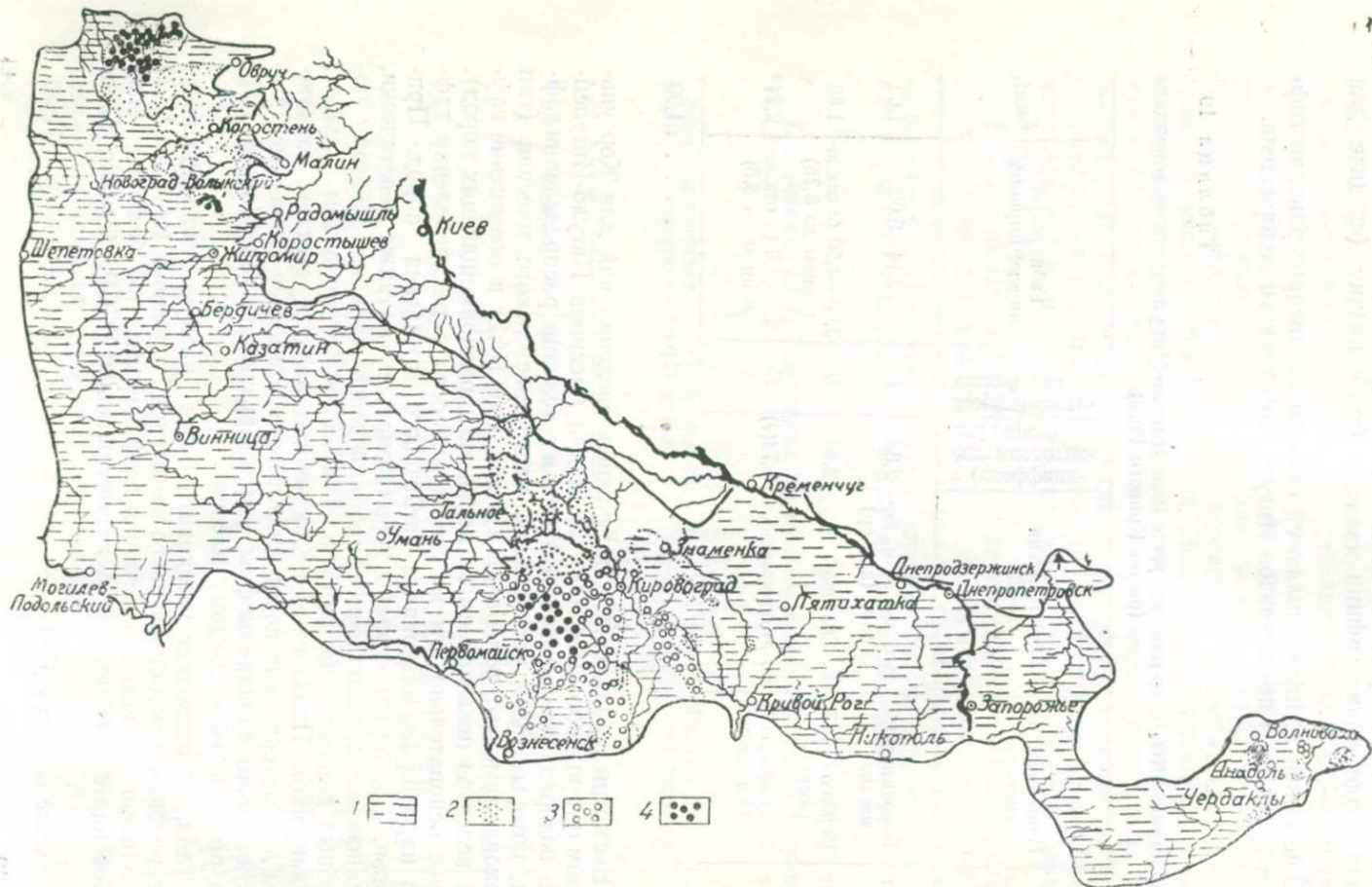


Рис. 7. Схема распределения гафния в породах Украинского кристаллического щита (масштаб 1:5 000 000).

1 — область распространения исходно-несмещенного типа $\text{Hf} : \text{Zr}$ ($K_{\text{HfO}_2} = 2,0$); 2 — районы с пониженным содержанием гафния — $K_{\text{HfO}_2} < 2$; 3 — районы с повышенным содержанием гафния — $K_{\text{HfO}_2} = 2,0 - 3,0$; 4 — районы с высоким содержанием гафния $K_{\text{HfO}_2} = 3,0 - 5,0$.

Среднее содержание HfO_2 в цирконах массивов сиенитового комплекса пород Приазовья

Наименование массивов	Количество проб	α (коэффициент кислотности пород)	Морфогенетический тип циркона	K_{HfO_2}
Южно-Кальчикский массив	11	2,24 2,47	<i>В</i>	0,87
Октябрьский	18	3,50 4,44	<i>В</i>	1,04
Кальмиусский	27	3,52 3,62	<i>В</i>	1,23
Массив р. Грузский Еланчик	12	3,22 3,62	<i>В</i>	1,33

Среднее . . . 1,12

усредненное уменьшение гафния в породах сиенитового комплекса не является всеобщим. В наиболее крупных массивах (например, Кальмиусском), где наиболее отчетливо устанавливаются явления дифференциации вещества, для отношения $\text{Hf}:\text{Zr}$ легко определяется дифференциальный тип. При переходе к центральным зонам массивов это отношение меняется в сторону повышения гафния (выше 2%). С коростенским же комплексом пород северо-западной части кристаллической полосы такое повышение гафния связано своеобразной дополнительной особенностью. Образование малых интрузивов (Пержанский, Лезниковский) на позднем этапе формирования пород комплекса, сопровождалось увеличением гафниенности ($K_{\text{HfO}_2} = 3-5$). Такое повышенное содержание гафния очевидно развивалось сопряженно с увеличением общей кислотности пород, являющейся в указанных массивах наиболее высокой. Области с повышенным отношением гафния к цирконии выделены на схематической карте распределения гафния (рис. 7).

Таким образом, изложенный материал раздела позволяет выделить два типа циркона (доплатформенный — циркон *А* и платформенный — циркон *В*), которые различаются между собой различным отношением $\text{Hf}:\text{Zr}$; исходно-несмещенное отношение типично для циркона пород кристаллического основания (анатектические породы), а дифференциальное — для циркона, образованного в платформенных условиях. Детальнее вопросы поведения гафния в платформенной обстановке разбираются в следующем разделе на примере одного только сиенитового комплекса пород Приазовья.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАФНИЯ В СИЕНИТОВОМ КОМПЛЕКСЕ ПОРОД ПРИАЗОВЬЯ И УСТАНОВЛЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КОНЦЕНТРАЦИИ ГАФНИЯ ЖДАНОВСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЦИРКОНА

Ждановское промышленное месторождение циркона является комплексным месторождением, поскольку с ним связано также наличие промышленных запасов ниобиевых руд (пирохлор), приуроченных к тем же циркононосным щелочным породам. В последнее время вырисовывается новая возможность освоения месторождения, в связи с установлением промышленного ильменитового оруденения во вмещающих основных породах. Однако до сих пор объектом промышленного извлечения остается пока только циркон, который на действующем руднике, после обогатительной фабрики, подвергается последующей переработке с выделением обезжелезненного циркона, двуокси циркония и металлического циркония. В стадии разработки и промышленного освоения находится новая технология получения циркония, практически свободного от гафния. Оценка продуктивного циркона с точки зрения его гафниеносности является для Ждановского месторождения исключительно актуальной. Необходимость такой оценки вытекает из поставленной перед Ждановским рудником практической задачи получения циркония, свободного от гафния и попутного извлечения последнего.

В настоящее время циркониевая руда поступает на обогатительную фабрику и в другие цеха Ждановского рудника исключительно из участка б. Мазуровой, где комплексное коренное цирконий-ниобиевое месторождение представлено несколькими типами щелочных пород. В перспективе имеется возможность освоения россыпных месторождений циркона, расположенных на площадях, примыкающих к району коренного месторождения циркона. Если принять во внимание, что источником формирования последних могли служить не только нефелиновые сиениты, но и гранитоидные породы, то вполне очевидна необходимость изучения распространения гафния также и в названных материнских породах. В соответствии с этим в разделе приводится характеристика гафниеносности для материнских пород и затем непосредственно для цирконорудных типов Ждановского месторождения.

Характеристика сиенитового комплекса пород

Породы этого комплекса занимают краевую юго-восточную часть кристаллической полосы УССР и приурочены собственно к восточной части Приазовья. Выше было отмечено, что породы этого комплекса входят в состав сравнительно юной интрузивной группы пород, которая отличается исходной обогащенностью цирконом. Наличие в породах циркона порядка 10^{-2} с тенденцией приближения к 10^{-1} является тем дополнительным признаком, который роднит породы Приазовья с породами Коростенского и Корсунь-Новомиргородского массивов. В настоящей работе удастся установить общие черты поведения гафния, связанного с цирконосодержащими породами указанных массивов.

В Приазовье породы сиенитового комплекса представлены несколькими массивами, среди которых видное место занимает Октябрьский щелочной массив, с крупным коренным месторождением циркона. Остальные массивы: Кальмиусский, Южно-Кальчикский, Стыльский и Еланчикский не являются, собственно говоря, щелочными, но представленные в них петрографические типы пород образуют совместно с нефелиновыми сиенитами Октябрьского массива, очевидно, единый сложный ряд. Общая территория, занимаемая этими породами, составляет 3000 км^2 . Среди них господствующее положение занимают породы гранитного типа. Сравнительно древние, основные породы (габбро-пироксениты) и собственно щелочные, более юные породы, охватывают совсем незначительную площадь и их местонахождение ограничивается только Октябрьским массивом.

Различная степень дифференцированности пород массивов восточного Приазовья является известным отражением особенностей их образования; раздельно для каждого из них приводится краткое описание:

а) *Южно-Кальчикский массив* расположен в нижней части течения р. Кальчик, между сс. Чердаклы (с. Кремнистое) и Старый Крым. Породы, слагающие периферию массива, мелкозернисты; в свежем виде почти черного цвета, а при частичном выветривании они светлеют и принимают грязно-бурую окраску с зеленоватым или желтоватым оттенком. Обычно краевая разновидность пород по составу отвечает кварцевому известково-щелочному сиениту с преимущественным преобладанием пироксена над роговой обманкой. По мере удаления от краевых частей массива породы принимают более крупнозернистый облик и одновременно повышается содержание в них кварца. При этом макроскопически заметно, что распределение этого кварца является неравномерным. Без заметных переходов кварцсодержащие породы переходят в грубокрахитонидные разновидности, с малым содержанием кварца (щелочноземельные сиениты). Выделение в полевых условиях более основных типов пород затруднено, так как все породы массива в свежем виде окрашены в темный цвет. Наличие выходов анортозитов (плагноклаз № 40) в южной части массива указывает на

возможность выявления в нем реликтов более основных по составу тел, чем граносиениты.

Для Южно-Кальчикского массива типично отсутствие выраженных пегматитовых выделений; характерно образование секущих диабазовых даек. Массив является простым по строению. Имеющиеся различия в типах пород при переходе от периферии к центру массива, очевидно, обусловлены местными явлениями дифференциации вещества, которые совершались в горизонте настоящего залегания пород массива;

б) *Кальмиусский массив* приурочен, преимущественно, к правым ответвлениям р. Кальмиус и расположен по самой р. Кальмиус, от с. Старая Ласпа почти до г. Сартана (районный центр Приморского района). Краевые части массива, так же как и в Южно-Кальчикском массиве, представлены известково-щелочными сиенитами (например, между сс. Морвино и Старая Ласпа). При сравнительно несколько большей зернистости, эта разновидность пород отличается такой же темной окраской и характеризуется таким же постепенным переходом к более богатому кварцем гранитоидному типу. Однако, содержание в них кварца не является устойчивым и подвержено колебанию на сравнительно малых расстояниях. Заметное изменение в составе пород прослеживается к северу от б. Столовой, где роговообманково-диаллаговые гранитоиды сменяются биотито-роговообманковым типом. Переход этот сопровождается изменением окраски пород; появляются типичные для пород гранитоидного типа розовые и красные тона. Биотито-роговообманковые гранитоиды к тому же выделяются своей крупнозернистостью, вплоть до того, что местами они переходят в пегматоидные разновидности. Биотито-роговообманковые гранитоиды в общей сложности занимают около одной трети всей площади массива и пользуются преимущественным распространением в северной его половине. Примерно в центральной части залегания последних находится пегматитовое поле, представленное серией пегматитовых тел линзовидной или штокообразной формы. Несомненно, что эти пегматиты связаны не только условиями залегания с вмещающими породами, но и являются одновременно их производными.

Более позднее развитие биотито-роговообманковых гранитоидов основано не на общегенетических рассуждениях, а на фактах пересечения диаллаговых граносиенитов апофизами биотито-роговообманковых гранитоидов (б. Водяная). Очевидно, последние следует рассматривать как крайнюю фацию граносиенитовой интрузивной фазы, которая завершилась обособленным выделением пегматитов.

Собственно щелочные породы в пределах Кальмиусского массива не известны. Указание на наличие щелочных проявлений в южной части Кальмиусского массива следует отнести к явлениям наложения, которые приурочены к вторичной системе трещиноватости и поэтому явно метасоматического происхождения. Это околотрещинное ощелачивание связано с нефелиновыми сиенитами, интрузивная деятельность которых ограничена Октябрьским щелочным массивом.

Группа более молодых секущих дайковых и полуэффузивных пород в Кальмиусском массиве наиболее многообразна и среди них наибольшим распространением пользуются ортофиры.

Кальмиусский массив, при сопоставлении его с Южно-Кальчикским, отличается усложненным строением, вследствие определенно выраженной дифференцированности пород; в нем представлены гранитные пегматиты;

в) *Октябрьский массив* расположен южнее Волновахи; в центре его находится село под тем же названием. Породы, окружающие массив, представлены преимущественно инъекционными гнейсами и мигматитами и только с юго-восточной и восточной стороны массив контактирует с розовыми, так называемыми, анатолийскими гранитами. В состав Октябрьского массива оказались включенными габбро-пироксениты, которые в наиболее сохранившемся виде наблюдаются у восточного контакта массива. В других участках эти породы имеют вид останцев различной величины, которые в большей степени биотитизированы под влиянием граносиенитовой интрузии. Известные в литературе «диаллаговые граниты» (правильнее назвать их кварцевыми диаллаговыми сиенитами) установлены в юго-западной и северо-западной частях массива и находятся уже вне предполагаемой области распространения габбро-перидотитов. Основная часть массива сложена субщелочными породами граносиенитового состава, которые распределены следующим образом: северная, западная и юго-западная его части представлены кварц-содержащей разновидностью. Большое сиенитовое поле расположено не в центре, как это было принято до сих пор, а является несколько смещенным к юго-востоку и область его распространения фактически ограничена участками выходов останцев измененных основных пород. Такое совпадение контуров не является случайным, а объясняет пределы влияния основных пород на граносиенитовую интрузию. Вместо пород гранитного типа с переменным содержанием кварца, сформировались бескварцевые сиениты, представляющие собой по существу гибридные образования, которые в свою очередь дали местные обособления сиенит-пегматитов. Для последних наиболее благоприятным коллектором являлись останцы габбро-пироксенитов, сохранившиеся в краевой восточной части массива.

Размещение нефелиновых сиенитов в горизонте их настоящего залегания несомненно было обусловлено предшествующей геологической историей формирования массива. Положение нефелиновых сиенитов в виде обособленного выхода фойяитов в переходной области от гранитов к сиенитам, соответствует направлению старого контура габбро-пироксенитов у западного контакта и, повидимому, связано с использованием древнего интрузивного контакта основных пород. Второй крупный выход нефелиновых сиенитов (мариуполитов) приурочен к восточной краевой части Октябрьского массива и залегает среди габбро-пироксенитов (восточная периферия древнего основного плутона). Разрабатывающееся в настоя-

щее время месторождение циркона связано с указанным вторым выходом нефелиновых сиенитов.

Октябрьский массив сложный по строению и представлен расчлененной серией пород, среди которых наиболее древние основные породы выполняют роль реликтового плутона. Под влиянием последнего образовались сиениты гибридного состава. Интрузия нефелиновых сиенитов дала в свою очередь целую группу отщепленных щелочных дифференциатов и ассимиляционно-метасоматических образований;

г и д) *Стыльский и Еланчикский массивы*, приуроченные к области стыка кристаллической полосы Приазовья с палеозоем Донбасса, в обнажениях прослеживаются только частично; их северные продолжения скрываются под третичными, меловыми (Еланчикский массив) и палеозойскими отложениями (Стыльский массив). Существующие представления о составе и строении этих массивов не являются исчерпывающими.

Условия распределения циркония и гафния в сиенитовом комплексе пород

Установленное различие между массивами сиенитового комплекса сводится не только к структурной и петрографической расчлененности, но сказалось также и на характере распределения редких и рассеянных элементов. Обработанная часть материала по сиенитовому комплексу Приазовья позволяет произвести анализ того, как изменяется распределение минерализации в зависимости от характера изменения геологической среды, в которой формировались породы, несущие минерализацию. Несомненно, противоположные явления рассеивания и концентрации взаимно обусловлены. На конкретных фактических данных видно, что рост концентрации определенных рассеянных элементов в одном типе пород сопровождается их уменьшением в другом. Одновременно выражены признаки унаследования минерализации, как следствие влияния состава вмещающих пород.

С ранним этапом формирования пород (граносиенитовая фаза) связывается «первичная» обогащенность цирконом. Но при этом устанавливаются некоторые различия в содержании циркона между гранитоидами разных массивов, кажущиеся на первый взгляд несущественными. Наиболее высоким содержанием циркона отличаются материнские породы Южно-Кальчикского массива, характерного отсутствием отщепленных дифференциатов. Относительно меньшее содержание циркона в Кальмиусском массиве следует, по-видимому, связывать с отмеченной некоторой расчлененностью пород массива, выразившейся в появлении биотито-роговообманковой кислой фации и образовании пегматитов. В пегматитах Кальмиусского массива наиболее высокая циркононосность приурочена к узкой переходной оторочке, наблюдаемой между письменной и блоковой зонами. Представленный в ней циркон укороченно-призматического облика выделяется появлением в нем дополнительных призматических граней II рода, чем он морфологически отличается от обычного акцессорного циркона вмещающих пород. В ассоциа-

ции с цирконом находится торит. Оба эти минерала отсутствуют в центральной зоне пегматитовых тел, которые выполнены массивным кварцем и совершенно не минерализованы.

Значительно сложнее картина распределения циркона в Октябрьском массиве, с которым, собственно говоря, связано образование промышленного месторождения циркона. По типу строения Октябрьский массив является сложным и многофазным, поскольку в нем представлены основные, щелочноземельные породы и существенно щелочные (нефелиновые сиениты). Участие в массиве более древних основных пород, в виде останцев габбро-пироксенитов, способствовало появлению новых пород гибридных по составу (десифицированные гранитоиды), не известных в других массивах. Многообразие типов пород Октябрьского массива стало более обширным, благодаря внедрению нефелиновых сиенитов; образовалось большое количество дополнительных производных разновидностей пород. Периферия Октябрьского массива, представленная гранитоидными породами, отличается сравнительно более низким содержанием циркона, чем это установлено для пород такого же состава в других массивах восточного Приазовья. При переходе к центральным частям массива (гибридные сиениты) содержание его еще более падает (циркона — 0,015—0,020%). Однако, отмеченные явления дефицита циркона в породах центрального сиенитового поля сопровождаются увеличением его концентрации в сиенитовых дериватах. Это дает основание заключить, что под влиянием процессов гибридизации происходит перераспределение циркона и обогащение сиенитовых аплитов-пегматитовых отщеплений цирконом за счет уменьшения соответственно его в гибридных сиенитах. Отмеченный случай перераспределения циркона несомненно совершался в горизонте настоящего залегания гибридных сиенитов под влиянием сплавления основных пород. Характер концентрации циркона в нефелиновых сиенитах связан с дифференциацией фойяитов и ассимиляцией вмещающих типов пород. По материалам автора 1951—1952 г. в типичных фойяитах содержится циркона 0,001—0,003% и в то же время в другом типе нефелиновых сиенитов (мариуполитах) среднее его содержание близко к одному проценту. При этом такое высокое содержание циркона находится в ассоциации с пироксеном и редкоземельными минералами; отмечается постоянная связь промышленной концентрации циркона с альбитом.

В зависимости от геологических условий формирования пород сиенитового комплекса менялся характер концентрации циркона. Для сравнения изменения его концентрации в разных типах пород за единицу принят кларк циркония земной коры в пересчете на циркон — 0,052%. В соответствии с этим кларк концентрации циркона (K_c) для каждого типа пород выражает отношение его содержания в породе к кларку земной коры (табл. 21).

При магматической кристаллизации и сопутствующих ей явлениях контаминации порядок концентрации циркона хотя и менялся, но все же оставался в пределах 10^{+1} — 10^{-1} . Более разительными яв-

Типы концентрации акцессорного циркона

Наименование пород	K_c (кларк концентрации)	Тип и порядок концентрации акцессорного циркона
Гранитоиды Южно-Кальчикского массива	1,40	Собственно акцессорный ($10^{+1} - 10^{-1}$)
Гранитоиды Кальмиусского массива	0,92	
Гранитоиды Октябрьского массива	0,65	
Гибридные сиениты Октябрьского массива	0,54	
Альбититы	21,0	Аккумулятивный (10^{+2})
Нефелиновые сиениты Октябрьского массива:		
а) фойяиты	0,04	Рассеянный (10^{-2})
б) микрофойяиты	6,0	Акцессорный (10^{+1})
в) мариуполиты	16,00	Аккумулятивный (10^{+2})

лялись изменения содержания циркона в нефелиновых сиенитах (между материнскими фойяитами и их ассимиляционно-измененными производными — мариуполитами), выражающиеся 400-кратной разницей его концентрации. Определенная крайняя степень перераспределения циркония в нефелиновых сиенитах могла, по аналогии с гибридными сиенитами, совершаться в горизонте настоящего залегания мариуполитов. Этому, однако, предшествовала глубокая интрузивная дифференциация циркония, с которой связаны микрофойяиты. В настоящее время мы не можем окончательно утверждать, что связанная с пегматитовым процессом наложенная более молодая циркононосность является самостоятельным продуктом, или она приобретена. Но независимо от этого полярный характер концентрации циркона (рассеянный и аккумулятивный типы) свидетельствует в пользу первичного глубинного отделения циркононосных растворов и остаточной их природы (например, в альбититах).

В настоящей тематической работе устанавливаются также определенные закономерности в распределении гафния, в зависимости от того, как складывался комплекс условий для кристаллизации гафнийсодержащих цирконов. Полученные результаты по гафниенности излагаются отдельно по массивам с тем, чтобы установить обусловленность поведения гафния в зависимости от изменения условий кристаллизации их пород.

В простом по строению Южно-Кальчикском массиве расчлененность на петрографические типы не выражена. Фациальные изменения состава пород от периферии к центру постепенные и отражают частичную дифференциацию пород в горизонте их настоящего залегания. Связанный с этими породами акцессорный циркон обычно призматического облика. Группа анализов с минимальным значением гафния, связана с цирконами краевой части этого массива и характеризуется изменением K_{Hf_2} в пределах 0,60—0,89.

Но при переходе к центру массива отношение $\text{Hf}:\text{Zr}$ меняется в сторону возрастания гафния. В этом отношении показателен профиль (рис. 8 и 10) содержания гафния, для которого исходной точкой является северо-восточный контакт массива (табл. 22).

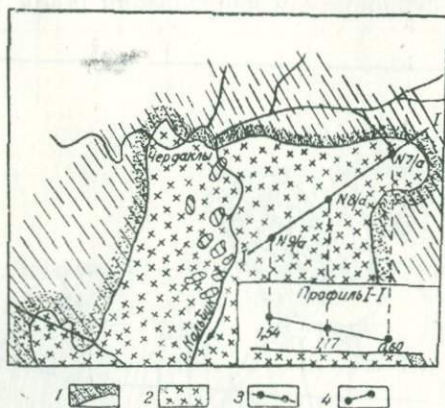


Рис. 8. Схема изменения содержания гафния в Южно-Кальчикском массиве (Масштаб 1 : 300 000).

1 — контур массива; 2 — граносени-
ты; 3 — профильная линия 1—1; 4 —
кривая содержания гафния (K_{HfO_2}).

Приведенная небольшая таблица (табл. 22) наглядно иллюстрирует 2,5-кратное возрастание гафния на сравнительно небольшом расстоянии (около 4 км) в современном эрозионном срезе. Дальше смещение $\text{Hf}:\text{Zr}$ в Южно-Кальчикском массиве проследить не было возможности, так как в нем представлены только граносиенитовые породы и отсутствуют отщепленные пегматитовые дифференциаты.

Таблица 22

Профиль I—I (Южно-Кальчикский массив)

№ образца	7/a	8/a	9/a
K_{HfO_2}	0,60	1,17	1,54

← 2,0 — × — 1,6 →

От периферии к центру
(расстояние в км)

Кальмиусский массив отличается относительно более высоким содержанием гафния, что обусловлено несколько большей дифференцированностью пород массива. Намечавшееся в Южно-Кальчикском

массиве возрастание содержания гафния от периферии к центру удается также проследить и в Кальмиусском массиве. Пересечение Кальмиусского массива на суженном участке от одного контакта к другому (рис. 9) характеризует следующую картину изменения содержания HfO_2 в субширотном направлении (табл. 23).

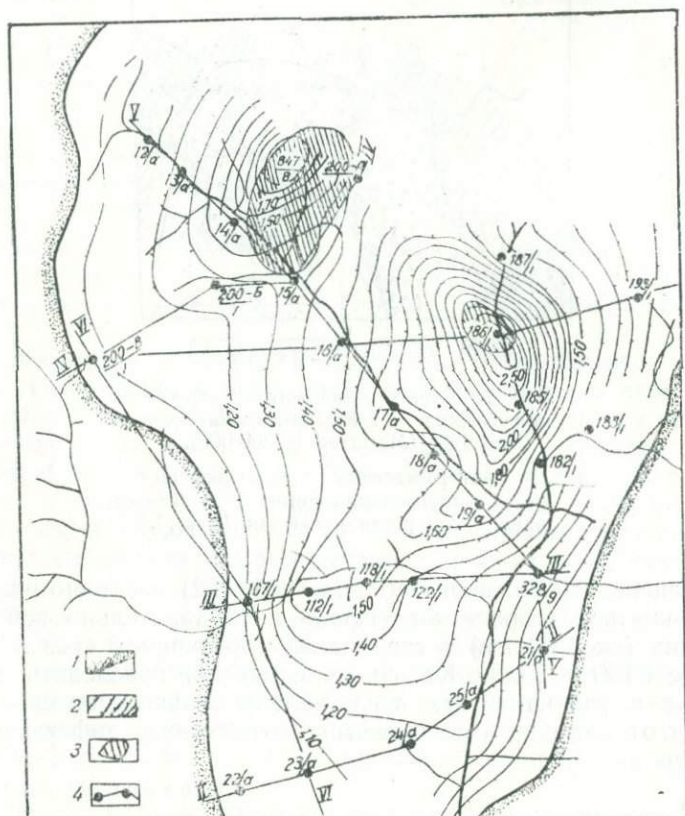


Рис. 9. Схематическая карта распределения гафния в Кальмиусском массиве. (Масштаб 1 : 250 000).

1—контур массива; 2—изолинии содержания гафния (K_{HfO_2})
 3—пегматитовые участки; 4—профильные линии содержания гафния (K_{HfO_2}).

Повышение содержания гафния от периферии к центру выражено в представленном профиле слабо, что, повидимому, обусловлено влиянием кровли и слабым эрозионным срезом в указанной части массива. В местах расширения массива, где степень эрозии устанавливается полнее, показатель роста гафниеносности более высокий.

На следующем широтном профиле (табл. 24), расположенном севернее, параллельно первому (рис. 9 и 10), это повышение нагляднее.

Таблица 23

Профиль II—II (Кальмиусский массив)

№ образца	21/а	25/а	24/а	23/а
K_{HfO_2}	0,83	1,28	1,12	1,09

|—2,5—×—3,0—×—3,0 км—|
 —————→к центру массива←—————

Таблица 24

Профиль III—III (Кальмиусский массив)

№ образца	107/1	112/1	118/1	122/1	328/9
K_{HfO_2}	1,10	1,58	1,58	1,40	1,09

|—1,80—×—1,70—×—1,30—×—3,5 км—|
 периферия————→ центр ←————периферия

Четвертый субширотный профиль (рис. 9), связанный с северной половиной массива, характеризует такой же рост концентрации гафния в сторону центра массива (табл. 25).

Таблица 25

Профиль IV—IV (Кальмиусский массив)

№ образца	200-В/1	200-Б/1	15, а	200-А/1
K_{HfO_2}	1,09	1,26	1,31	1,46

|—4,0—×—2,20—×—3,20 км—|
 —————периферия————→ центр массива

Однако, отмеченная общая закономерность увеличения K_{HfO_2} от периферии к центру, не всегда имеет вид выдержанной восходящей кривой. В профиле, пересекающем биотито-роговообманковые гранитоиды в северо-западном направлении (рис. 9), при сохранении общей тенденции к увеличению концентрации, имеются местные понижения гафния (табл. 26).

Повидимому, отмеченные на профиле отклонения не связаны с каким-либо нарушением общей закономерности роста содержания гафния от периферии к центру, а обусловлены особенностями строения массива. Так, проба № 15/а отличается некоторым пониженным

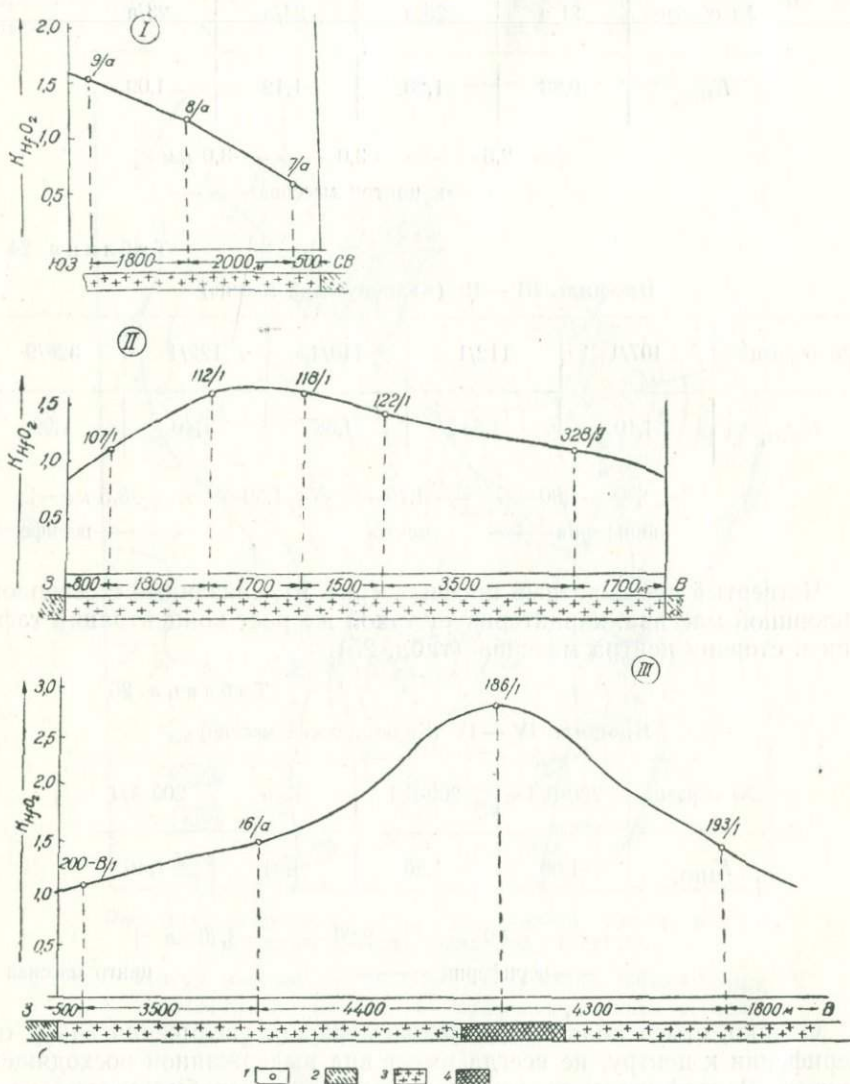


Рис. 10. Профили содержания гафния (K_{HfO_2}) для Южно-Кальчикского массива (I) и для Кальмиусского массива (II и III).

I — место отбора пробы; 2 — вмещающие породы; 3 — граносиениты; 4 — пегматитовое поле.

нитоидов, расположено обособленное пегматитовое поле. Циркон в этих пегматитах находится в ассоциации с биотитом и приурочен к узким переходным оторочкам между письменной зоной и блоковой. С указанным цирконом связана максимальная концентрация гафния ($K_{\text{HfO}_2} > 2,00$). Установленная общая тенденция постепенного роста гафниености от периферии к центру, находит как бы

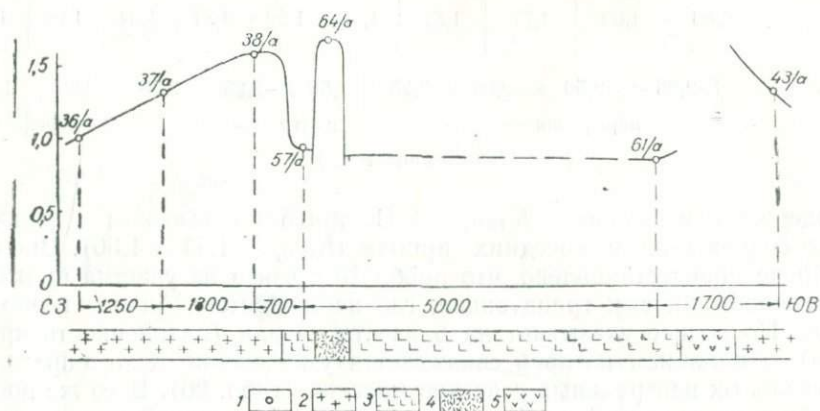


Рис. 11. Профиль VII—VII содержания гафния (K_{HfO_2}) для Октябрьского массива (расстояние в м).

1 — место отбора пробы; 2 — граниты; 3 — сиениты; 4 — нефелиновые сиениты; 5 — габбро-пироксениты.

свое завершение в пегматитах. Это позволяет проследить закономерную связь между временем и способом отщепления пегматита и ростом коэффициента гафниености.

Т а б л и ц а 28

Профиль VII (Октябрьский массив)

№ образца	Граниты		
	36/a	37/a	38/a
K_{HfO_2}	1,00	1,31	1,48

|—— 1,2 —×—— 1,5 км——|
периферия—————к центру массива—————>

По содержанию гафния пегматиты сингенетического типа незначительно отличаются от вмещающих пород. Пегматиты, образованные за счет вещества глубинных участков гранитных интрузий, как правило, должны обладать наиболее высокой гафниеностью.

Общая восходящая линия гафния от периферии к центру массива, при особых обстоятельствах, однако, резко нарушается. В Ок-

Октябрьском массиве изменение такой картины вызвано контаминацией, под влиянием которой устанавливается обратное смещение Hf:Zr. Для наглядности приведенные выше данные по северо-запад-

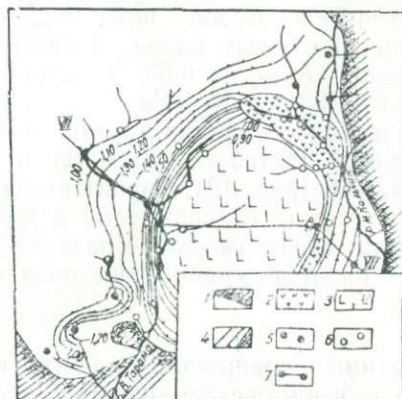


Рис. 12. Схематическая карта распределения гафния в Октябрьском массиве (Масштаб 1 : 250 000).

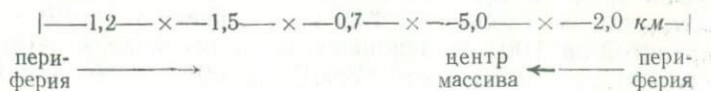
1 — контур массива (белое поле — граниты); 2 — габбро-пироксениты; 3 — сиенитовое поле; 4 — изолинии содержания гафния (K_{HfO_2}); 5 — шлихи, в которых определялось содержание гафния; 6 — шлихи, в которых не определялось содержание гафния; 7 — профильная линия содержания гафния.

ному профилю (табл. 28) можно продолжить и нанести на полный профиль, пересекающий весь массив (рис. 11).

Таблица 29

Профиль VII — VII (Октябрьский массив)

Название пород	Граниты			Сиениты		Граниты
	36/а	37/а	38/а	57/а	61/а	
№ образца	36/а	37/а	38/а	57/а	61/а	43/а
K_{HfO_2}	1,00	1,31	1,48	0,95	0,87	1,31



На расстоянии немногим более 10 км наблюдается последовательная смена пород: граниты → сиениты → граниты. В соответствии с этим при переходе от гранитов к сиенитам, восходящая линия Hf резко обрывается (рис. 11). Сиениты Октябрьского массива, как это следует из приведенного выше текста, представляют собой продукты гибридизации граносиенитовой интрузии, образованные под влиянием впавления основных пород. В связи с этим процессом наблюдается снижение K_{HfO_2} на 0,53. Это видно на примере сопоставления анализов № 38/а и № 57/а.

Для большей наглядности общая картина распределения гафния в материнских породах Октябрьского массива представлена на схеме в виде изолиний (рис. 12), характеризующих вначале возрастание в массиве гафния от периферии к центру, а затем при переходе к гибридным сиенитам резкое падение уровня содержания гафния в пределах площади сиенитового поля Октябрьского массива.

Фактические данные содержания гафния и его отношение к цирконию в Ждановском месторождении циркона

Старые сведения о содержании гафния в цирконе Ждановского месторождения ограничиваются только теми данными, которые получены были И. Б. Боровским. Им было определено среднее содержание HfO_2 в цирконе мариуполитов рентгеноспектральным методом, равное 0,5%. Однако точность этих данных, полученных без эталонов гафния, не является вполне достоверной [5]. Другие опубликованные цифры о содержании гафния являются еще менее точными. По указанию И. Морозевича [68] было произведено первое качественное определение гафния проф. Пеньковским в цирконе из щелочных пород Приазовья. Затем лично И. Морозевич косвенно установил содержание гафния в цирконе из гнейсовидного мариуполита, на основании результатов выполненного им химического анализа циркона по отношению $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2 = 1,02:1$ ($\text{ZrO}_2 = 66,7\%$ и $\text{SiO}_2 = 32,13\%$). Несколько избыточное количество двуокиси циркония (+0,02%) было принято И. Морозевичем за фактическое содержание в минералах двуокиси гафния. Эти данные вошли безоговорочно в работы последующих лет и, в частности, в «Петрографию Украины» [29].

Востокукраинская экспедиция Всесоюзного треста № 1, ведущая на протяжении ряда лет большие изыскательские работы, в 1952 г. предприняла опробывание Ждановского месторождения циркона на гафний. Эти анализы были выполнены в спектральной лаборатории Украинского филиала Гиредмета искровым методом с предварительным химическим разложением циркона и выделением из него окислов $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$. На основании результатов 17 анализов средний процент содержания HfO_2 для Ждановского месторождения составляет — 1,50 по отношению к сумме $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, принятой за 100. Заслуживает внимания факт, что Вишневогорское месторождение циркона (Урал) по материалам той же лаборато-

ри отличается сравнительно более низким содержанием гафния ($\text{HfO}_2 = 1,20$).

Расшифровка полученных в 1952 г. данных для Ждановского месторождения показала, что отношение Hf:Zr меняется в зависимости от генетического типа циркононосной руды. Для микрокли-

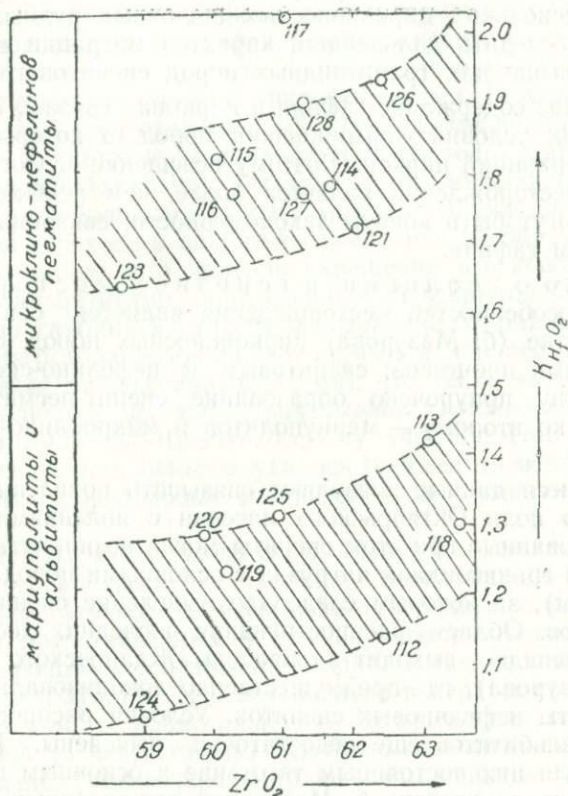


Рис. 13. Содержание гафния в продуктивном цирконе Ждановского месторождения (по материалам ГРП).

но-нефелиновых пегматитов $K_{\text{HfO}_2} = 1,90$, а для мариуполитов и альбититов $K_{\text{HfO}_2} = 1,20$ (отношение весовое). Этим устанавливалось, что в фойяитовых пегматитах содержание гафния в полтора раза выше, чем в мариуполитах и альбититах. Данные о гафниеносности промышленного циркона, нанесенные на график (рис. 13), отражают имеющийся разрыв между содержанием гафния в пегматитах и в мариуполитах. Хотя в дальнейшем выяснилось, что эти первые цифры, характеризующие содержание гафния, являются несколько завышенными (неудовлетворительные стандарты), однако, общая зависимость распределения гафния между разными рудными типами сохраняется без изменения при последующих количественных определениях гафния в цирконах.

Промышленный циркон Ждановского месторождения связан с несколькими рудными типами щелочных пород. В их число входят: сиенит-пегматиты, микроклино-нефелиновые пегматиты, мариуполиты и альбититы. Нефелиновые сиениты (собственно фойяиты и микрофойяиты) не являются продуктивными. Наличие в Октябрьском массиве нескольких циркононосных щелочных рудных типов, позволяет проследить дальнейший характер миграции гафния, определенный выше для гранитоидных пород сиенитового комплекса.

Различное содержание гафния в цирконах связано с изменением генетических условий формирования пород, в которых заключен гафнийсодержащий циркон. Поэтому освещение геологии руд Ждановского месторождения является более, чем необходимым. Без этого не могут быть поняты закономерности, связанные с перераспределением гафния.

Кратко о геологии и генезисе месторождения. Одной из особенностей месторождения является совмещение на одном участке (б. Мазурова) циркононосных пород, связанных с двумя типами процессов: сиенитовым и нефелино-сиенитовым. К первому типу приурочено образование сиенит-пегматитов и альбититов, а ко второму — мариуполитов и микроклино-нефелиновых пегматитов.

Имеющиеся данные позволяют связывать появление большого сиенитового поля Октябрьского массива с явлениями контаминации. Образованные при этом сиениты могли возникнуть в связи со скрещением гранитоидной интрузии с основными породами (габбро-пироксениты), за которым следовало выделение сиенит-пегматитов и альбититов. Область распространения последних достаточно широкая и, очевидно, выходит за пределы Ждановского месторождения (б. Мазурова), где преимущественно локализовались наложенные дериваты нефелиновых сиенитов. Условия распространения и залегания альбититов еще недостаточно выяснены. Повидимому, останется для них постоянным тяготение к основным породам.

Появление на участке б. Мазуровой отщепленных образований нефелиновых сиенитов (мариуполиты и пегматиты) связано с формированием более поздней структуры кольцевого типа, окаймляющей периферию сиенитового поля. При этом в верхние горизонты был выжат остаточный фойяитовый расплав (гастингситовые микрофойяиты) по крутопадающим разломам, переходящим в пологие в сторону середины щелочного массива. Вследствие этого получилось, что у микрофойяитов падение обратное падению фойяитов, для которых устанавливается конический тип структуры. Среди основных пород на участке месторождения, кольцевая структура преобразовалась в сложную систему блоковых оседаний. При этом в круг таких нарушений были вовлечены и альбититы, образовавшиеся до микрофойяитов. В связи с повторным обрушением основных пород находится появление микроклино-нефелиновых пегматитов, которые в наиболее распространенных случаях использовали старые пути размещения микрофойяитов. Такое совмещение способствовало наложенному развитию пегматитового процесса не-

фелиновых сиенитов. Возрастное соотношение микрофойяитов и микроклино-нефелиновых пегматитов долго не поддавалось определению, пока не представилась возможность установить местное несовпадение микрофойяитовых и пегматитовых структур (б. Демьянова, расчистка 1954 г.). Благодаря наблюдаемому пересечению удалось определить более раннее возрастное положение микрофойяитов по отношению к фойяитовым пегматитам. Установление явления эгиринизации микрофойяитов у контакта с микроклино-нефелиновым пегматитом привело к представлению, что мариуполиты являются эгиринизированным микрофойяитами. В дальнейшем удалось проследить непосредственный переход амфиболовых микрофойяитов в эгириновые мариуполиты в пределах одного обнажения (действующий карьер). Оказалось, что микрофойяиты могут оставаться амфиболовыми при их кристаллизации среди основных пород, а при переходе в альбититы последние преобразуются в эгириновые. Очевидно, что явления скрещения амфиболовых микрофойяитов с альбититами, определенные во вскрытой части, следует перенести на глубину и отнести образование эгириновых мариуполитов района б. Мазуровой за счет ассимиляционного перерождения гастингситовых микрофойяитов. О том, что такие явления эгиринизации не являются местными, показывает изучение kernового материала по Калинино-Шевченковскому участку. При микроскопическом исследовании шлифов удалось проследить все переходы от неизмененных амфиболовых микрофойяитов к типичным мариуполитам.

Мариуполиты месторождения б. Мазуровой являются преимущественно эгириновыми и частично лепидомелано-эгириновыми. В то же время эти породы весьма не однородны по характеру распределения представленных в них пороодообразующих минералов, с часто меняющимся соотношением одних и тех же минералов (альбит, нефелин и эгирин), что обусловлено в первую очередь гибридным характером их происхождения. За пределами месторождения б. Мазуровой (в частности по Калинино-Шевченковскому участку) устанавливается более распространенный лепидомелановый тип мариуполита, что, очевидно, связано с преобразованием щелочных пород иного характера, чем микрофойяиты.

Пегматиты нефелиновых сиенитов существенно отличаются от мариуполитов не только обликом, но и иным соотношением минералов. Микроклино-пертит постоянно служит главной составной частью пегматита, в котором кроме того находится также нефелин, в меньшей степени альбит, а из темноцветных минералов — лепидомелан, наряду с эгирином. Указанные микроклино-нефелиновые пегматиты в обстановке совместного залегания с мариуполитами, образуют сложное по строению рудное тело с включением в крайних частях не ассимилированных альбититов и сиенит-пегматитов. При этом сиенит-пегматиты и альбититы пересекаются апофизами мариуполитов (рис. 14).

Совместное залегание мариуполитов и микроклино-нефелиновых пегматитов, наблюдаемое в обнаженной части б. Мазуровой, послужило причиной, что большинство геологов в прошлом образо-

вание мариуполитов связывали с пегматитовым процессом (Б. М. Куплетский, 1932 г., Л. Ф. Айнберг, 1933 г. и И. Д. Царовский — 1939 г.) в отличие от И. Морозевича, который ранее рассматривал появление мариуполитов, как результат интрузии специальной натриевой магмы (68, 1929 г.). В свете изложенных на-

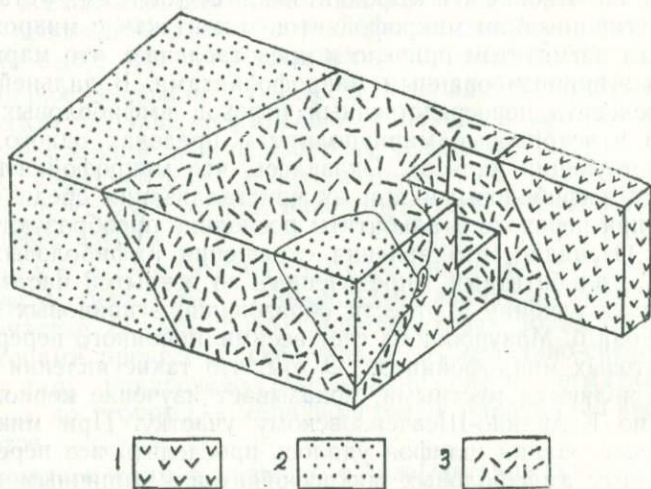


Рис. 14. Пересечение альбитита мариуполитом ($1/25$ натурального размера).

1 — основная порода; 2 — альбитит; 3 — мариуполит.

блюдений утверждение П. И. Лебедева, что мариуполиты это перерожденная разновидность нефелиновых сиенитов (29, 1934 г.) получает новое обоснование. Но при этом представляется возможным допустить, что мариуполиты б. Мазуровой образованы за счет перерожденной фойяитовой остаточной магмы (микрофойяиты) при участии ранее сформированных альбититов (ассимиляционное перерождение). Развивавшийся несколько позже пегматитовый процесс и связанная с ним альбитизация являются наложенными, поскольку микроклино-нефелиновые пегматиты совмещены в одном рудном теле с мариуполитами (северная часть месторождения).

Краткое изложение генезиса месторождения иллюстрируется схемой (табл. 30), отражающей условия формирования циркононосных типов нефелино-сиенитовой фазы.

Некоторое повышение циркононосности, приуроченное к альбитизации раннемагматической стадии, лишено практического значения. Заметно отличаются по содержанию циркона микрофойяиты от фойяитов. Однако, установленное в микрофойяитах содержание его не является еще кондиционным ($ZrO_2 < 0,25\%$). Особого внимания заслуживает факт, что в связи с их перерождением эти породы приобретают значение продуктивного рудного типа. Прилагаемый рисунок позволяет проследить, как меняется циркононосность

Схема формирования циркононосных типов, основанная на определенных возрастных соотношениях пород

Стадии	Раннемагматическая	Позднемагматическая	Пегматитовая
Тип породы	Гастингситовые фойяиты	Гастингситовые микрофойяиты	Микроклино-нефелиновые пегматиты
Отношение к другим породам	Апофизы нефелиновых сиенитов секут габбро, граниты и сиениты	Микрофойяиты секут габбро, граниты, сиениты, фойяиты, сиенит-пегматиты и альбититы	Пегматиты секут габбро, граниты, сиениты, фойяиты, микрофойяиты и мариуполиты
Характер альбитизации и эгиринизации	Автометасоматическое замещение в фойяитах, экзоконтактное и трещинное метасоматическое ощелачивание окружающих пород	Ассимиляционное перерождение микрофойяитов в эгириновые мариуполиты	Наложённая альбитизация и эгиринизация
Источник натрия	Интрузия нефелиновых сиенитов	Вмещающая порода (альбититы)	Щелочные растворы

по мере перехода от микрофойяитов к перерожденной эгиринизированной его разновидности (рис. 15). Очевидным является факт, что в мариуполитах цирконий является дополнительно приобретенным для случая, когда они формировались среди альбититов. По видимому, отмеченную неравномерность распределения циркона в мариуполитах следует объяснить указанными условиями их образования. По содержанию циркона близки к мариуполитам микроклино-нефелиновые пегматиты (один порядок — 10^{-1}). Характер соотношения содержания циркона между пегматитами и мариуполитами очевиден из зарисовки, представляющей северо-восточный контакт рудного тела б. Мазуровой (рис. 28). Область максимального содержания циркона отвечает наиболее альбитизированной части мариуполитов, примыкающей непосредственно к микроклино-нефелиновым пегматитам. В то же время собственно пегматиты не отличаются таким высоким содержанием циркона. В сравнении с другими рудными типами выделяются альбититы, для которых известны максимальные его содержания. Характер распределения циркона между материнскими породами и продуктивными типами нагляден из следующей таблицы (табл. 31).

Нахождение продуктивного циркона, образованного в разной обстановке, несомненно связывается с различным отношением $\text{Hf}:\text{Zr}$ и изменением коэффициента гафниености. Обработанный мате-

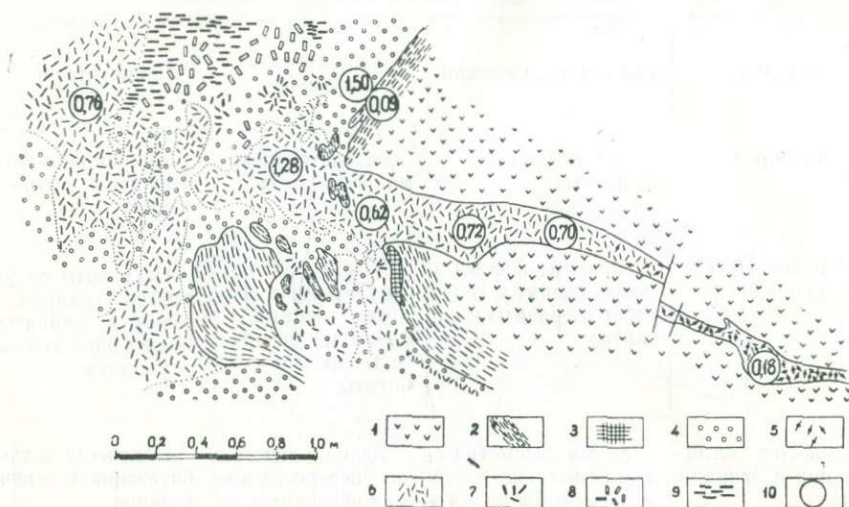


Рис. 15. Повышение циркононосности, связанное с перерождением микрофойяитов в эгириновые мариуполиты.

1 — основная порода; 2 — измененная основная (полевошпатослюдяная); 3 — сиенит-пегматит; 4 — альбитит; 5 — амфиболовый микрофойяит; 6 — эгириновый мариуполит; 7 — скопления эгирина в нефелинизированном альбитите; 8 — идиоморфные выделения нефелина; 9 — пачки крупной слюды; 10 — содержание двуокиси циркония в весовых %.

риал по Ждановскому месторождению циркона позволяет проследить, как менялся этот коэффициент при переходе от одного рудного типа к другому.

Таблица 31

Сравнительная таблица распределения циркона в материнских породах и продуктивных типах

Материнские породы	Весовые %	Пегматиты и сопровождающие их породы	Весовые %
Гибридные сиениты	0,020	Сиенит-пегматиты	0,88
—	—	Альбититы	1,09
Фойяиты	0,003	Фойяитовые пегматиты	0,35
Микрофойяиты	< 0,30	Мариуполиты	0,83

Выше было отмечено, что в связи с появлением гибридных сиенитов устанавливалось снижение коэффициента гафниености; для них средняя величина K_{HfO} = 0,90 (по трем анализам). Такое

исходное заниженное содержание гафния сменяется некоторым его возрастанием в сиенит-пегматитах, которые являются производными указанных гибридных сиенитов (табл. 32).

Таблица 32

Содержание гафния в цирконах сиенит-пегматитов

№ образца	14/с	170/с	228/с	260/с	261/с	1/6	Среднее
ZrO ₂	64,86	64,56	64,06	65,10	66,10	63,04	64,62
K _{Hf} O ₄	1,02	0,93	1,12	1,10	1,23	1,01	1,08

В пересчете на минерал HfO₂ = 0,70

В данном случае относительное повышение содержания гафния характеризует переход от материнских пород к сиенит-пегматитам.

В пределах одного пегматитового тела, при переходе от зальбанда к центру, продолжается та же общая тенденция увеличения количества гафния, что можно иллюстрировать данными, полученными для пегматита из «черного карьера» (участок б. Мазуровой, табл. 33).

Таблица 33

Сиенит-пегматит		
	У зальбанда	Ближе к центру
K _{Hf} O ₄	1,10	1,23

Хотя отсутствуют цифры для собственно центральной части пегматита, но, очевидно, следует полагать, что в центре в наиболее крупных по размерам пегматитовых телах содержание гафния в цирконе еще более возрастет. Таким образом, в сравнении с материнскими породами содержание гафния в сиенит-пегматитах возрастает, примерно, в 1,25 раза. Дальнейшие изменения в содержании гафния прослеживаются в альбититах, удельное значение которых в общей группе циркононосных пород остается значительным. Большая часть результатов анализов гафния в альбититах основана на пробах карьера № 2, который до сих пор остается главным участком промышленной добычи циркона (табл. 34).

Производные нефелиновых сиенитов (пегматиты и сопровождающие их мариуполиты) дополняют общую картину распределения гафния. Микроклино-нефелиновые пегматиты, которые генетически связаны с фойяитами, в свою очередь отличаются опре-

Содержание гафния в цирконах альбититов

№ образца	6/6	216/с	217/с	184/с	205/с	180/с	230/с	197/с	Среднее
ZrO ₂	59,24	63,60	65,72	62,96	64,91	61,55	65,73	59,10	64,10
K _{HfO₂}	1,28	0,95	0,87	1,20	0,91	1,17	0,83	1,10	1,03

В пересчете на минерал HfO₂ = 0,66.

деленно повышенным количеством гафния (табл. 35) в сравнении с собственно фойяитами, для которых установлен $K_{HfO_2} = 1,58$ (среднее из 2-х анализов).

Таблица 35

Содержание гафния в цирконах микроклино-нефелиновых пегматитов

№ образца	71/с	219/с	79/с	40/с	15/с	6/с	48/с	201/с	Среднее
ZrO ₂	65,38	64,68	62,05	63,25	62,40	63,19	62,82	64,95	63,58
K _{HfO₂}	1,41	1,25	1,64	2,00	1,41	1,90	1,41	1,90	1,74

В пересчете на минерал HfO₂ = 1,11

Несмотря на значительные колебания в содержании гафния (от 1,25 до 2,0), все же минимальные значения их в фойяитовых пегматитах остаются выше, чем в сиенит-пегматитах. В то же время мариуполиты, сопровождающие пегматиты, не отличаются таким количеством гафния и среднее его содержание в мариуполитах почти в полтора раза (точнее 1,4 раза) ниже, чем в пегматитах.

Такой вывод основан на результатах анализов, приведенных в табл. 36.

Таблица 36

Содержание гафния в цирконах мариуполитов

№ образца	23/с	43/с	125/с	7/с	42/с	121/с	132/с	Среднее
ZrO ₂	63,10	61,60	62,20	59,84	60,80	63,70	63,40	62,03
K _{HfO₂}	1,32	1,47	1,12	1,20	1,12	0,90	1,49	1,23

В пересчете на минерал HfO₂ = 0,76.

Таким образом, устанавливается заметно различное содержание гафния в цирконах фойяитовых пегматитов и альбититов; ближе к последним его содержание в мариуполитах. Более резко снижение количества гафния выражено в жильных дериватах нефелиновых сиенитов при их скрещении с гранитами (табл. 37).

Таблица 37

Изменение содержания гафния в дeneфелинизированных дериватах

Наименование пород	Граниты (вблизи контакта с основными породами)	Жильный дeneфелинизированный дериват	
		Переходная зона	Центральная часть
№ образца	291/9	295/9	298/9
K_{HfO_2}	0,91	0,46	0,46

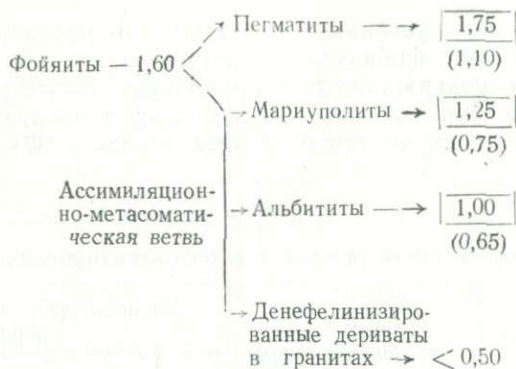
На основании приведенных данных распределения гафния в Ждановском месторождении циркона, представляется возможным проследить две линии геохимического поведения гафния, которые наметились в породах изверженного типа. Во всех случаях при переходе к пегматитам постоянно отмечается возрастание в них гафния, что следует из сравнительной табл. 38.

Таблица 38

Сравнительная таблица содержания гафния в материнских породах и их пегматитах

Материнские породы	K_{HfO_2}	Пегматиты	K_{HfO_2}
Гранитоиды	0,90—1,75	Микроклино-кварцевые	> 2,00
Сиениты	0,90	Сиенитовые (микроклинопертитовые)	1,00
Фойяиты	1,60	Микроклино-нефелиновые	1,75

Другая линия — нисходящая, представляющая ассимиляционно-метасоматическую ветвь, связана по существу только с процессом влияния производных нефелиновых сиенитов на вмещающие породы, например, альбититов на позднемагматический фойяитовый тип (микрофойяиты). В схеме распределение гафния нефелиновых сиенитов имеет следующий вид:



Цифровые данные, взятые в рамку, относятся к группе продуктивного циркона и характеризуют различное отношение HfO_2 к сумме $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$, которая принята за 100. Помещенные под ним цифры в простых скобках отвечают пересчитанному содержанию гафния на минерал в весовых процентах.

Если принять содержание гафния в фойяитах за единицу, то получается своеобразный ряд, характеризующий относительные его изменения в разных типах:



Мариуполиты вместе с альбититами составляют большую часть рудного тела б. Мазуровой, которое поэтому и отличается заметно пониженным содержанием гафния.

Цифры, характеризующие гафниеносность Ждановского месторождения, дают общую правильную картину взаимной обусловленности распространения этого элемента в зависимости от условий образования циркононосных пород (пегматитовая или ассимиляционно-метасоматическая ветвь). Значение вполне достоверных данных они приобретут после того, как будет выполнен контроль количественного содержания гафния рентгено-спектральным методом. До сих пор такой контроль осуществлен был только путем параллельного определения гафния в спектральной лаборатории Украинского филиала Гиредмета. Результаты получились вполне сходные. Так, например, по данным этой лаборатории в цирконе мариуполитов и альбититов $\text{HfO}_2 = 0,68\%$ (в пересчете на минерал), а по вышеприведенным данным содержится: в мариуполитах $\text{HfO}_2 = 0,76\%$, и в альбититах $\text{HfO}_2 = 0,66\%$ (см. табл. 34 и 36).

Рассмотренный материал на примере расчлененного Октябрьского массива позволяет отметить еще одно важное положение: *Снижение коэффициента гафниеносности происходит не только в материнских породах, но и в их производных, в связи с явлениями ассимиляции и контактового метасоматоза.*

Это положение дополняет установленные выше эмпирические правила, что для цирконосодержащих пород одной интрузивной фа-

зы определяется постоянное изменение отношения $\text{Hf}:\text{Zr}$ от периферии к центру массива в сторону возрастания содержания гафния, что пегматиты внутриинтрузивного типа отличаются сравнительно небольшим повышением содержания гафния в сравнении с материнскими породами и что позже выделившиеся пегматиты и малые интрузивы, образовавшиеся за счет вещества глубинных магматических центров, должны обладать наиболее высокой гафниеносностью. Отмеченные черты распределения гафния в сиенитовом комплексе пород не являются местными и выражают, повидимому, общие закономерности, обусловленные определенными геологическими и геохимическими причинами. Это подтверждается таким примером. Установленное снижение содержания гафния для ассимиляционно-метасоматической ветви Ждановского месторождения в дальнейшем определено было также для Анновского типично метасоматического месторождения циркона, которое отличается минимальным отношением $\text{Hf}:\text{Zr}$. Характеристику Анновского месторождения даем в следующем разделе, посвященном разбору двух крайних случаев концентрации и рассеяния гафния.

О КРАЙНИХ СЛУЧАЯХ КОНЦЕНТРАЦИИ И РАССЕЯНИЯ ГАФНИЯ (НА ПРИМЕРЕ ДВУХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЦИРКОНА В УССР)

В результате выполненных полевых и лабораторных исследований, удалось установить два типа месторождений циркона с резко различным содержанием гафния. Эти месторождения, столь различные по своему происхождению, представляют разные генетические типы. Месторождение Зеленая Могила (Западное Приазовье) связано с гранитными пегматитами, а Анновское месторождение (Кривой Рог) является по существу новым, не известным в литературе, типом месторождения термально-метасоматического генезиса. Указанные месторождения отличаются различной циркононосностью. По запасам циркона Анновское месторождение может оказаться вполне промышленным. В то же время циркониевый минерал этого месторождения отличается минимальным содержанием гафния в сравнении с тем, что вообще известно по этому поводу в опубликованной литературе, а по содержанию гафния месторождение Зеленая Могила может конкурировать с мировым месторождением Норвегии. Приведенные обстоятельства послужили причиной для выделения описания двух таких месторождений, отличающихся резко полярным содержанием гафния, в отдельный раздел.

Из старых материалов Г. Гевеши известно, что наибольшим содержанием гафния отличается альвит из Норвегии с HfO_2 от 3 до 15% [11]. Выделение этого минерала в самостоятельную цирконовую разновидность первоначально обусловлено было тем, что в нем определен был BeO до 12% (1887 г.). Отмеченная особенность альвита позже дополнилась новой отличительной чертой, в связи с тем, что Г. Гевеши установил в нем высокий процент содержания гафния. По этой второй черте циркониевый минерал Западного Приазовья (месторождение Зеленая Могила) вполне мог бы быть отнесен к типу альвита на основании полученных данных о высоком содержании в нем гафния. Однако, очевидно, правильнее сохранить за ним наименование циртолита (гафний-циртолит), так как в остальном по химическому составу он соответствует такому минералу (см. ниже).

Содержание гафния в цирколите месторождения Зеленая Могила

№ образца	Название месторождения	$\Sigma \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	HfO_2	Кем выполнен анализ
1/3	Зеленая Могила	57,30	18,2	Спектральной лабораторией Института геологических наук АН УССР
1/3	Зеленая Могила	57,90—56,97	15,8	Спектральной лабораторией Института геологических наук АН УССР
1/3	Зеленая Могила	57,90—56,97	17%	Спектральной лабораторией Украинского филиала Гиредмета

По трем приведенным определениям среднее содержание HfO_2 в цирколите месторождения Зеленая Могила составляет 17% к сумме $\text{ZrO}_2 \pm \text{HfO}_2$ (в пересчете на минерал — $\text{HfO}_2 = 9,7\%$), что отвечает резко повышенному смещенному отношению $\text{Hf}:\text{Zr}$. Другой тип смещения определен для циркониевого минерала Анновского месторождения (Кривой Рог) по оригинальным материалам автора, собранным в октябре 1953 г. Во втором случае отмечается минимальное значение коэффициента гафниеносности, приближающееся к нулю. По последним литературным данным, например, известно, что США располагает циркониевым сырьем с содержанием HfO_2 в RO_2 от 1 до 2,5% и совершенно не известны запасы циркония, которые могли бы быть использованы для производства циркония без стадии удаления гафния. По требованиям технологии содержания Hf в Zr , предназначенном для реакторов, должно составлять не более 0,05%. С этой точки зрения Анновское месторождение представляет определенный интерес и является объектом, заслуживающим внимания, несмотря на трудности, связанные с нерешенными еще вопросами технологии обогащения циркониевой руды.

1. Месторождение Зеленая Могила. Это месторождение связано с гранитными пегматитами р. Чокрак. Для указанного района Западного Приазовья устанавливается большое пегматитовое поле, прослеживающееся в близкоширотном направлении на протяжении до 40 км; оно пересекает систему рек, впадающих с севера в Азовское море (рр. Чокрак, Обиточная, Кильгичья, Буртычья и Берда). Северо-западное продолжение пегматитового поля представлено небольшими массивами серого гранита (Салтычья Могила и Радовловский массив), с которыми, как это принято некоторыми исследователями,

дователями этого района, пегматиты связаны генетически. По площади это массивы небольших размеров.

В целом территория Западного Приазовья сложена гнейсами различной степени гранитизации, вплоть до типичных мигматитов. При этом в южной половине района преобладают серые мигматиты, а в северной — розовые мигматиты. Непосредственно вмещающими породами для пегматитов месторождения Зеленая Могила являются иньекционные плагиоклазо-роговообманковые гнейсы, часто ленточной текстуры. Среди этих гнейсов размещены крупные пегматитовые тела. При этом три из них, как бы следуют друг за другом, а четвертое — наиболее крупное, расположено несколько северо-восточнее параллельно первым трем пегматитовым телам. На основании разведочных данных 1949 г. высказывается предположение, что пегматиты месторождения Зеленая Могила представляют собою одну крупную межпластовую залежь типа факолита, приуроченную к местному антиклинальному поднятию. На крыльях этой структуры пегматиты прослежены скважинами на глубину до 35 м [14]. Вследствие того, что в современном эрозионном срезе снесена верхняя часть этого антиклинального поднятия, пегматит, приуроченный к северо-восточному его крылу, оказался обособленным и, как будто, совершенно не связанным с пегматитами юго-западного крыла. Указанные пегматиты занимают площадь размером 170 × 540 м. За пределами этой площади имеется ряд более мелких жилообразных тел, которые являются сопутствующими.

Пегматиты месторождения Зеленая Могила по характеру внутреннего строения отличаются своей необычной дифференцированностью, что выражается в своеобразном повторяющемся чередовании зон мелкописьменных с пегматоидными. Это придает пегматиту вид многослойного образования, в котором зоны ориентированы параллельно контактам с вмещающими породами. Одновременно в этих пегматитах устанавливается тип блоковой дифференциации. Именно к участкам последней и приурочено распространение циркониевого минерала с отмеченным уже выше исключительно высоким содержанием гафния. Характер размещения этого минерала очень нагляден из зарисовки (рис. 16), показывающей преимущественную приуроченность его к местам стыка крупных блоковых выделений кварца и полевого шпата (микроклин-пертит). При нахождении циркониевого минерала в условиях кварцевого окружения наблюдается отчетливая радиальная трещиноватость в кварце (рис. 17). В то же время рядом расположенный в пегматите гранат не сопровождается появлением такого трещиноватого ореола.

Рассматриваемый гафнийсодержащий минерал обычно весьма неправильной формы и представляет собой большие агрегатные сростки размером 5 × 7 см и более. Цвет коричневато-черный, твердость 6,5. Химический состав его определен сделанными в разное время двумя анализами, на основании которых устанавливается расхождение в содержании ZrO_2 на 5,50%. Наиболее достоверным

является анализ с более высоким содержанием ZrO_2 (57,30%). Повторный контроль в сравнении с последним анализом показал расхождение в содержании двуокси циркония менее чем на 0,5%.

Сопоставление результатов анализов минералов из месторождения Зеленая Могила с другими минералами показывает, что



Рис. 16. Распределение циртолита в легматите (Зеленая Могила).

1 — микроклин; 2 — письменное прорастание кварца; 3 — мусковит; 4 — кварцевые выделения; 5 — гранат; 6 — циртолит и 7 — радиальная трещиноватость в кварце.



Рис. 17. Радиальная трещиноватость в кварце вокруг циртолита (в левом верхнем углу — гранат).

приазовский минерал отвечает циртолиту, для которого обычно известны большие колебания в содержании ZrO_2 (от 48% до 61%), но всегда это содержание ниже, чем в нормальном цирконе. С альвитом он может быть сравним только по содержанию гафния. Однако присутствие в альвите $BeO = 12\%$ исключает какую-либо воз-

Таблица химического состава альвита и циртолита

Окислы	Альвит из Alve (Нор- вегия)	Циртолит (северная Карелия)	Циртолит месторождения Зе- леная Могила (Западное При- азовье)	
			1941 г. **	1953 г.
ZrO ₂ (+HfO ₂)	52,48	52,39	51,80	57,30
SiO ₂	26,10	27,39	26,66	27,71
TiO ₂	—	—	—	0,10
ThO ₂	—	—	0,44	0,30
(Nb+Ta) ₂ O ₅	2,78	—	—	—
P ₂ O ₅	—	0,53	—	—
FeO ₃	5,51	0,92	3,68	1,94
Al ₂ O ₃	14,73 *	1,22	—	2,36
TR ₂ O ₃ {	Y ₂ O ₃	{	{	{
	Ce ₂ O ₃			
	1,03	1,58	0,15	0,28
	3,27			
CaO	2,44	3,46	—	1,02
MgO	1,05	0,14	—	0,31
MnO	0,27	0,19	—	0,47
K ₂ O	—	0,18	—	{
Na ₂ O	—	0,82	—	
U ₃ O ₈	Следы	3,48	—	1,50
PbO	0,45	—	—	0,30
Гидратная влага	{	{	2,68	0,40
п/п			8,84	7,28
Сумма	98,95	99,70	—	99,95
Удельный вес	—	3,773	4,50 (?)	3,829
Лаборатория			Химическая лаборатория Института геологических наук АН УССР	
Аналитик		В. С. Быкова	Д. В. Медовой	Б. В. Мирская
Литературный источник	Е. Е. Косты- лева Циркон, АН СССР, 1934 г.	А. Н. Ла- бунцов Пегматиты СССР, т. II 1939 г.	Ю. Ю. Юрк Гранитные пегматиты Приазовья и их редкие элементы	Публикуется впервые

* В том числе BeO — 12%.

** Дополнительно рентгено-спектрально были определены в лаборатории Института геологических наук АН СССР — Sr = ~ 0,1%, Y = 1,0%, Nb = ~ 0,4%, Pb = ~ 0,1%, Th = 1,0%, U = ~ 2,0% и Hf = 5,0%.

возможность отождествлять рассматриваемые два минерала. Очевидно, правильнее всего называть минерал месторождения Зеленая Могила гафний-циртолитом, если принять во внимание, что количество двуокиси гафния в нем (в пересчете на минерал) составляет около 10%. Кривая нагревания, полученная в термической лаборатории Института геологических наук АН УССР (рис. 18), дает для этого минерала несколько растянутый эндотермический эффект, связанный с выделением воды в интервале 60—330° и второй — экзотермический эффект при 880°, отражающий переход минерала из метамиктного состояния в кристаллическое. Подобная кривая нагревания является обычной для циртолита.

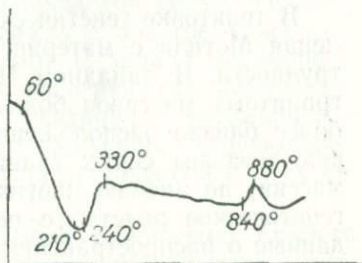


Рис. 18. Кривая нагревания циртолита (Зеленая Могила).

Распределение в месторождении Зеленая Могила гафний-циртолита крайне неравномерно. В большей части пегматитового тела он не наблюдается вовсе, несмотря на то, что месторождение хорошо вскрыто карьерными работами в связи с добычей полевого шпата. Но в тех случаях, когда гафний-циртолит встречается, он распределен очень скученно, что свидетельствует о тенденции этого минерала к кустовой концентрации. Так, например, в одном из забоев 4-го карьера на площади до 1 м² было выделено вручную и собрано в течение 1,5 часов 3 кг гафний-циртолита, в то время как в соседних забоях он макроскопически не наблюдался вовсе.

Парагенетическая ассоциация минералов месторождения отличается определенным разнообразием. Кроме обычных минералов пегматитов встречаются: берилл, турмалин, тантало-ниобаты и карбонат висмута. Большинство из указанных минералов установлены и описаны были впервые Ю. Ю. Юрком [58]. Им также установлен и описан для месторождения Зеленая Могила иттриевый ниобо-титанит (ближе неопределенный) с преобладанием иттриевой группы редких земель (17,08%) над церием (3,16%). Кроме того, работами указанного автора установлено присутствие редких земель в цирконе, ильменорутиле и апатите. Впервые специальное определение содержания гафния в циркониевом минерале месторождения Зеленая Могила по заданию Ю. Ю. Юрка было выполнено И. Б. Боровским еще в предвоенные годы (HfO₂ около 5%). Наиболее полно представлены в пегматитах тантало-ниобаты, отличающиеся переменным отношением Ta₂O₅ : Nb₂O₅. Обычно устанавливаются только средние члены этого ряда с крайним содержанием Ta₂O₅ = 60% или Nb₂O₅ = 65%. Как правило, преобладает Nb — представитель Ta—Nb ряда. Все остальные минералы, в том числе и циртолит, имеют в пегматитах подчиненное значение.

По Ю. Ю. Юрку в пегматитах представлены две разновидности циртолита:

а) неправильные, иногда таблитчатые выделения в полевоом шпате (чаще среди мусковита и полевого шпата);

б) единичные, мелкие (до 1 мм) зерна или мелкие агрегаты в ассоциации с альбитом, мелкочешуйчатым мусковитом и Vi -минералом.

Анализируемый в 1953 г. циртолит (табл. 40) следует отнести к первой его разновидности.

В трактовке генетических связей пегматитов месторождения Зеленая Могила с материнскими гранитами имеются определенные трудности. В Западном Приазовье, в отличие от восточного, нет гранитных массивов большого площадного распространения. Наиболее близко расположенные к месторождению циртолита небольшие массивы серых гранитов (Салтычья Могила и Радоловский массив) по мнению многих авторов служат указанием на их петрогенетическое родство с пегматитами. Однако вышеприведенные данные о распространении гафния в гранитоидных породах не могут служить подтверждением такой непосредственной связи.

Отношение Hf:Zr в породах Салтычьей Могилы во втором разделе было определено как исходно-несмещенное, занимающее одинаковое положение с житомирскими и другими родственными им гранитоидными породами, у которых пегматитовая форма отличается низкой гафниеносностью. В то же время в кировоградском комплексе пород имеется определенно выраженное смещенное отношение в сторону повышения гафния. Не решая вопроса стратиграфического соотношения житомирского комплекса пород с кировоградским и степень самостоятельности последнего, все же можно допустить, что широко распространенное развитие пегматитовых полей, связанных с кировоградским комплексом пород (особенно средняя часть кристаллической полосы УССР) может быть распространено и на Западное Приазовье.

2. *Анновское месторождение* (Кривой Рог) — новый тип месторождения, открытый в послевоенные годы. Запасы циркония в настоящее время подсчитаны; для месторождения остается не решенной технология добычи и обогащения представленных в нем руд, трудно поддающихся дроблению. Следует отметить, что, несмотря на меньшие общие запасы Анновского месторождения в сравнении с запасами Ждановского (Октябрьский массив), среднее содержание в нем циркона не ниже, а может быть даже выше.

По данным Анновской разведочной партии это, в основном, месторождение железных руд, и цирконовая минерализация в нем является сопровождающей. Месторождение приурочено к северной части Анновской полосы метаморфических пород, точнее к восточному крылу Анновской синклинали складки, которая, в свою очередь, представляет собою продолжение большой Саксаганской синклинали. В настоящее время район месторождения представлен в виде моноклиналильной структуры близкомерионального направления ($\text{СЗ } 350\text{—}355^\circ$) с общим падением пластов на запад под углом $60\text{—}85^\circ$. Такое моноклиналильное строение обусловлено тем, что западный борт Анновской синклинали отсутствует, в

связи с его тектоническим поднятием по разлому, являющемуся продолжением Саксаганского надвига. Вследствие этого к метаморфическим породам примыкают с запада очень древние биотитовые гнейсы и мигматиты.

Стратиграфический разрез месторождения снизу вверх представлен серией метаморфических пород, в которой амфиболиты последовательно сменяются нижним отделом (аркозовый и филлитовый горизонты) и средним отделом криворожской свиты. Последний представлен здесь чередующимися между собой тремя железистыми и четырьмя сланцевыми горизонтами. С запада метаморфическая серия ограничена амфиболитами, залегающими несогласно. Установлено, что северное продолжение указанной метаморфической полосы имеет признаки фациального изменения, сопровождаемые выклиниванием в б. Щербиновской, расположенной в 3 км севернее месторождения.

К рассматриваемому району, по мнению работников Кривого Рога, приурочена была интрузия розовых гранитов, которая способствовала с одной стороны мигматизации гнейсов, а с другой — метаморфическому изменению пород криворожской свиты и появлению альбититов. С последними явлениями связана была эгиринизация и альбитизация железистых пород. В большей мере эгиринизация захватила второй железистый горизонт (мощностью до 20 м), превратив его на большом протяжении в метаморфическое образование типа эгиринита. В то время, как альбититы (мощность 13 м) сосредоточены на стыке мигматитов с амфиболитами (западный контакт), явления повышенной альбитизации устанавливаются также в слюдяных сланцах на участке, примыкающем к амфиболитам с востока. Кроме этого, альбититы жильного типа, мощностью до 1,5 м, наблюдаются также непосредственно в эгиринитах. Очевидно, последние представляют собою продукт метасоматической переработки пегматитов, совершившейся одновременно с эгиринизацией вмещающих пород (железистый горизонт).

В кварцлагге второго горизонта Анновской шахты полностью представлен разрез от измененного второго железистого горизонта до мигматитов. Распространение циркониевой минерализации локализовано преимущественно в двух частях разреза; в эгиринитах (бывший второй железистый горизонт) и в альбититах, залегающих непосредственно за амфиболитами. Проявление циркониевой минерализации часто устанавливается макроскопически, непосредственно в забое, благодаря тому, что наблюдаются прожилковатые выделения мощностью до 2—2,5 мм, представленные на 60—80% циркониевым минералом. Особенно наглядное размещение этих прожилков в эгиринитах (орт № 7 южного штрека № 1). Такие же циркониевые прожилки имеются в альбититах (мощностью до 1 см) вблизи контакта последних с амфиболитами (устье орта № 22, южный штрек № 3). Характер размещения указанных прожилков показан на рис. 19 и 20.

Циркон, наблюдаемый макроскопически в орте № 7, приурочен к средней части эгиринитов, где последние неоднородны и одновре-

менно включают большие обособления альбититов. Обычно альбититы образуют резкие контакты с вмещающими эгиринитами. То же наблюдается и в орте № 7. Но ближе к устью этого орта, начиная с третьего метра, альбититы уже отличаются несколько расплывчатым контуром, что сопровождается появлением в эгирините

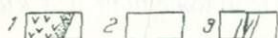
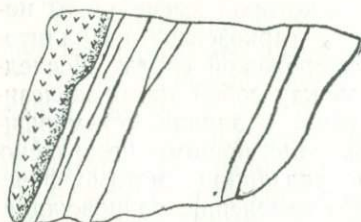


Рис. 19. Прожилковатые выделения метацirkона в альбитите у контакта с амфиболитом (Анновское месторождение).

1 — амфиболит; 2 — альбитит;
3 — прожилки метацirkона.

Макроскопически цirkоновые образования имеют вид сплошных прожилковатых выполнений темно-коричневого (сургучного) цвета с жирным блеском. Твердость в интервале 4—5 (по относи-

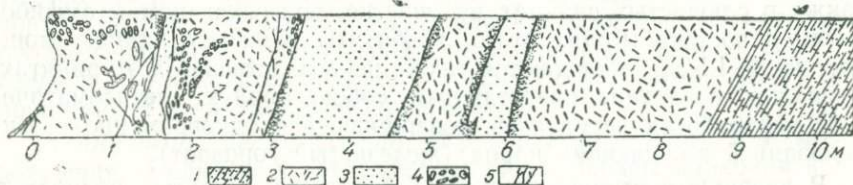


Рис. 20. Прожилковатые выделения метацirkона в эгирините (Анновское месторождение).

1 — слюдястые сланцы; 2 — эгиринит; 3 — альбитит; 4 — выделения альбитита в эгирините; 5 — прожилки метацirkона.

тельной шкале). Но под микроскопом указанные прожилковатые выделения оказываются неоднородными и сложены в основном из цirkона, с примесью эгирина и гидратных окислов железа. Подсчет слагающих компонентов в указанных прожилках, выполненный с помощью интеграционного столика «ИСА» приведен в табл. 41.

Обычно цirkониевый минерал в шлифе имеет вид сростков, среди которых индивидуализация зерен выражена только частично. Отдельные идиоморфные зерна имеют в разрезе ромбовидные очертания, что указывает на бипирамидальный облик цirkона с габитусным индексом менее 1,0. Под микроскопом, в проходящем свете,

Таблица 41

	Циркон (в весовых %)	Эгирин (в весовых %)	Гидратные окислы желе- за (в весовых %)
1-й подсчет	65,3	29,2	5,5
2-й подсчет	66,3	27,0	6,7
Среднее	65,8	28,1	6,1

устанавливается буровато-желтая окраска минерала, а при скрещенных николях полная или почти полная его изотропность. Случаи появления аномальной интерференционной окраски сравнительно редки и характеризуются только частичным проявлением интерференционной окраски низшего порядка. Полученные результаты определения показателя преломления совпадают с данными Анновской разведочной партии:

$N = 1,67-1,68$ (по данным разведочной партии).

$N = 1,679$ (по определению автора).

В минералогической литературе не известны разновидности циркона с таким низким показателем преломления, за исключением одного случая, когда Е. Е. Костылевой был открыт вторичный по эвдиалиту циркониевый минерал — цирфесит с $N = 1,62$. В связи с тем, что циркониевый минерал Анновского месторождения рассматривался, как циртолит, а позже как малакон, уместно будет привести для сравнения константы некоторых разновидностей циркона (табл. 42).

Таблица 42

Сравнительная характеристика разновидностей циркона

Константы	Нормальный циркон	Изотропный циркон	Циртолит (Зеленая Могила)	Анновский циркониевый минерал	Цирфесит
N_p N_g $N_g - N_p$	1,92—1,96 1,96—2,02 0,04—0,06	1,76—1,90 1,76—1,92 0,00—0,02	1,73 1,74 ~ 0,01	} 1,679	1,620
Удельный вес Твердость	4,60—4,71 7,5	3,9—4,9 6—7	3,83 6,5		
ZrO_2 SiO_2	67,1% 32,9%	— —	57,3—51,80 27,71	39,08 29,80	30,47 21,29
Источник	По Винчеллу		По И. Д. Царовскому		По Е. Е. Костылевой

На основании сравнительных данных, приведенных в табл. 42, циркониевый минерал Анновского месторождения должен занимать промежуточное положение между изотропным малаконом пегматитовых месторождений и цирфеситом (также изотропный). Наличие в последнем полуторных окислов более 10%, сближает криворожский минерал с цирфеситом, у которого содержание этих окислов составляет 15%. Попытка выделить минерал с меньшим количеством примесей до сих пор не удалась. Если дальнейшие анализы этого минерала подтвердят такое же количество полуторных окислов, то тип формулы должен отвечать $(ZrO_2R_2O_3) : SiO_2$ и H_2O , как это установлено Е. Е. Костылевой для цирфесита. До получения новых данных, подтверждающих состав нового циркониевого минерала Анновского месторождения надо считать возможным сохранить для него название метациркона. Такое название минерала в большей мере отражает генетическую сторону его образования и должно указывать на связь метациркона с химиче-

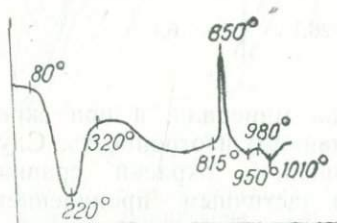


Рис. 21. Кривая нагревания метациркона (Анновское месторождение).

ским метаморфизмом. Кривая нагревания этого минерала (рис. 21) характеризуется одним весьма выраженным эндотермическим эффектом при $t=220^\circ$, который обусловлен выделением воды. Экзотермический эффект в интервале $815-850^\circ$ определяет переход минерала из изотропного состояния в кристаллическое.

Циркониевый минерал Анновского месторождения отвечает определенным условиям образования, которые в корне отличались от условий образования циркона, например, в пегматитах. В свою очередь известные цирконовые разновидности—циртолит и малакон—ошибочно рассматриваются в литературе исключительно как продукты изменения циркона. В действительности это самостоятельные минералы, имеющие свой парагенезис, их появление отвечает определенным фазам минералообразования (связаны с пегматитами). Генетическое единство цирконового ряда минералов наглядно видно из графика, выражающего прямую зависимость последовательного снижения показателя преломления параллельно с уменьшением в минерале количества двуокси циркония (рис. 22). В этом ряду циркониевый минерал Анновского месторождения занимает место после малакона, а за ним следует цирфесит, образование которого связано уже с гипергенной обстановкой. Промежуточное положение метациркона также наглядно видно из сопоставления (табл. 43) результатов термического анализа метациркона с другими циркониевыми минералами (циртолит и малакон).

В отличие от цирфесита, образование которого происходит в зоне выветривания за счет коагулированной смеси гелей соединений циркония, кремния и железа, метациркон Анновского месторождения, будучи связан с эгиринитами и альбититами, несомненно, метасоматического происхождения и представляет собою, оче-

видно, продукт обменной реакции растворов с породообразующими минералами вмещающей породы. Ряд исследователей района Кривого Рога отмечал в прошлом, что железистые роговики превращаются в эгириновые породы, в связи с привносом щелочей гидротермами и соединением этих щелочей с железом и кремнеземом, которые до их метаморфизации представляли собой самостоятель-

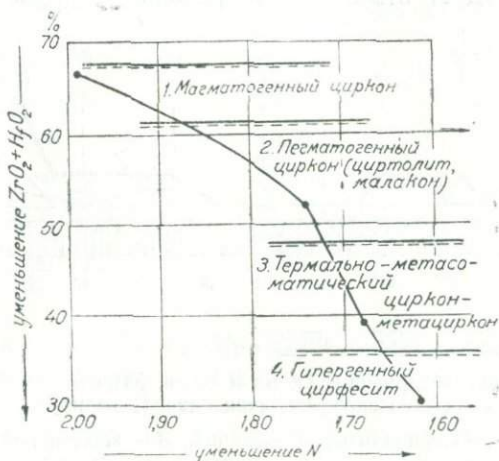


Рис. 22. Генетический ряд циркониевых минералов.

ные минералы. Подобные породы отмечались не только в Анновском месторождении, но и в районах р. Желтой и «Первомайском» руднике [19]. Нам представляется, что в указанных условиях ощелачивания метаморфических пород, сопровождающихся образованием метациркона, имел место привнос циркония совместно с щелочами. Наличие во вмещающих породах трехвалентного железа, с одной стороны, и кремнезема, с другой, могло способствовать обменной реакции, в результате которой появились не только эгирин, но и метациркон. Присутствие в метацирконе полторных окислов железа следует отнести, главным образом, за счет загрязненности растворов и механического захвата полторных окислов при кристаллизации циркониевого минерала. Допущение, что циркониевое оруденение Анновского месторождения является привнесенным при ощелачивании метаморфических пород, нуждалось в проверке. С этой целью были опробованы породы Анновской шахты, представленные в разрезе кварцлага второго горизонта (к западу от второго железистого горизонта). На расстоянии 120 м прослежено, как меняется содержание циркония (рис. 23).

По данным, приведенным в табл. 44, содержащими цирконий оказались эгириниты, альбититы и, частично, сланцы. Не обнаружен цирконий во втором железистом горизонте и амфиболитах. Повышение содержания циркония в эгиринитах сопровождается некоторым увеличением в них Se (порядка 0,001%), который также частично

отмечается в сланцах. Характерно, что Ве определяется только в эгиринитах. Повышенная циркониевая минерализация в эгиринитах, таким образом, оказывается совершенно не связанной непосредственно с примыкающими метаморфическими породами. Признавая за щелочными растворами роль активного возбудителя, который способствовал перераспределению и переносу циркония в более высокие горизонты, следует отметить, что решение вопроса о первичности

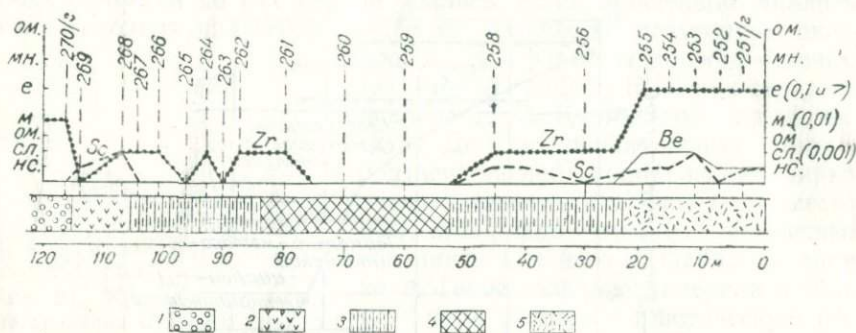


Рис. 23. Изменение содержания Zr, Sc и Be в разрезе метаморфических пород (Анновское месторождение, II горизонт).

1 — альбититы; 2 — амфиболиты; 3 — сланцы; 4 — железистый горизонт; 5 — эгириниты.

источника циркония остается открытым. Этот источник мог и не быть обязательно магматическим, так как при таком условии эгиринизация пород повсеместно связывалась бы с циркононосностью ощелоченных пород. Между тем, такая связь является локальной. В условиях Кривого Рога прямым источником циркониевой минерализации могли оказаться залегающие на глубине породы метаморфической серии (например, аркозовые песчаники), при условии скрещения их с путями циркуляции щелочных растворов.

Таблица 43

Сравнительная таблица эффектов кривых нагревания цирконовых минералов

Название минерала и месторождения	Максимальный эндотермический эффект	Температурный интервал экзотермического эффекта
Циртолит (Зеленая Могила)	235°	840°—880°
Метациркон (Анновское)	220°	815°—850°
Цирфесит (Кольский полуостров)	135°	700°—775°

Содержание Zr в метаморфических породах
 Анновской шахты из кваршлага 2-го горизонта
 (по данным спектральной лаборатории Института
 геологических наук АН УССР, аналитик
 Е. С. Назаревич)

Название пород	Zr в весовых %
Эгириниты	0,1 и более
Сланцы	0,001
Железистый горизонт	Не обнаружено
Амфиболиты	Не обнаружено
Альбититы	0,01

Становясь на такую точку зрения, надо отказаться от представления об абсолютной неразрушаемости циркона. Выщелачивание кварца в связи с метасоматическими процессами является твердо установленным фактом, но, очевидно, такие явления были распространены шире, чем это можно себе представить и сопровождалось они также разложением циркона. Повидимому, условиями переноса циркония щелочными растворами в легкоподвижные соединения следует объяснить нахождение его во вторичной концентрации на Анновском месторождении. Такое перераспределение циркония сопровождалось явлениями некоторого очищения его от гафния. По этой причине вновь образованный циркониевый минерал (метациркон) отличается минимальным содержанием гафния, какое до сих пор было известно для минералов, содержащих цирконий.

Смещение отношения Hf:Zr, установленное для Октябрьского щелочного массива, под влиянием процессов гибридизации пород, ассимиляции и метасоматоза, оказалось наиболее резким в условиях ярко выраженных явлений метасоматоза Кривого Рога. Наши данные о содержании гафния для Анновского месторождения менее 0,5% (K_{Hf} , до 0,02) расходятся с результатами определений, которые были получены Анновской разведочной партией. По их материалам метациркон в эгиринитах отличается отношением Hf:Zr = 0,53—0,65 (единично — 1,50), а в альбититах — 0,50—0,80 (до 1,10—1,50). Возможно, что в разведочной партии подвергались определению на гафний цирконы разного происхождения. Несомненно, что эти имеющиеся расхождения по гафнию следует проверить. Однако независимо от этого очевидным остается факт, что Анновское месторождение отличается наиболее низким отношением Hf:Zr.

Приведенный в разделе материал характеризует только два генетических типа месторождений с крайними изменениями отношения Hf:Zr. Максимальное увеличение содержания гафния оказалось

приуроченным к своеобразным пегматитовым отщеплениям, которые пространственно отделены от материнской интрузии (месторождение Зеленая Могила) и минимальное содержание гафния определено для термально-метасоматического Анновского месторождения, для которого остается неизвестным первичный источник Zr. Сопоставление этих двух месторождений позволило определить 750-кратную разницу в концентрации гафния, что является иллюстрацией того, насколько может проявляться в природных условиях дифференциальная подвижность гафния по отношению к цирконию в зависимости от изменения обстановки и типа процесса.

О ПОВЕДЕНИИ ГАФНИЯ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ И СВЯЗАННЫЕ С ЭТИМ ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

Для рассеянных элементов известны две формы накопления: в виде образований, возникающих на определенном этапе как самостоятельные минералы или только в качестве примеси в других минералах. Собственно для гафния сохраняется вторая форма — исключительно в качестве скрытой примеси. Поэтому наше внимание, при выполнении работы по гафнию, сосредоточено было на выяснении условий характера смещения отношения $Hf:Zr$, как в сторону повышения концентрации гафния, так и в сторону его рассеяния в циркониевых минералах. Хотя известно, что гафний постоянно входит в виде примеси в минералы циркониевой группы, однако, имеются сведения о нахождении гафния также в скандиевом минерале — тортвейтите. В последнее время появилось указание на присутствие гафния в ортите [70], а среди типично гипергенных минералов гафний еще фиксируется в фосфоритах [20]. При этом во всех известных случаях гафний остается обезличенным рассеянным элементом.

Общим условием распространения рассеянных элементов является их постоянное совместное нахождение с химически сходным элементом большой распространенности. В связи с этим у рассеянных элементов отсутствуют возможности образования самостоятельных минералов. Условия повышения концентрации таких элементов связаны не столько с проблемой разделения геохимических пар: ведущий — рассеянный, сколько с выяснением характера и пределов изменения их отношения. В. В. Щербина [57] устанавливает ряд факторов, от которых зависит изменение степени концентрации рассеянных элементов:

а) сходство ведущего и рассеянного элементов, выраженное в близости ионных радиусов и поляризационных свойствах;

б) различное отношение концентрации ведущего элемента к рассеянному;

в) изменение термодинамических условий и

г) обстановка гипергенного превращения минералов.

Закономерности поведения гафния обусловлены в большой степени геохимическим поведением циркония и, поэтому, естественно, что большинством исследователей принималось во внимание ис-

Ключительно химическое сходство гафния и циркония. Первоисточником такого представления являются работы Г. Гевеши, которым выделены специфические особенности отношения пары Hf—Zr, характерной наиболее близким родством, отличным от пар Ti—Zr и Hf—Th, у которых химические связи слабее выражены [10]. Это не мешало одновременно Г. Гевеши заметить, что эти изменения усугубляются у отношения Hf:Zr при переходе от материнских пород к пегматитам, но что наши познания о характере процесса концентрации гафния являются явно недостаточными.

Некоторые данные о поведении гафния и циркония мы можем получить на основании косвенных наблюдений в связи с изучением окружающей геохимической обстановки. Распределение Hf—Zr пары нельзя рассматривать изолированно от условий размещения других родственных им элементов. Обычно парагенетическая ассоциация элементов, составляющая окружение гафнийсодержащих циркониевых минералов, представлена титанитами, тантало-ниобатами и редкими землями, которые занимают определенную область в менделеевской таблице. В периодической системе элементов Zr, расположенный над Hf, обладает, как это было указано выше, сходными химическими свойствами, вследствие близости их ионных радиусов и их изовалентности. Отсюда вытекает совершенный изоморфизм Zr и Hf. Расположенные от них справа и слева TR с Y и Nb—Ta обладают сходными свойствами в каждой паре. Тесное сходство указанной группы элементов связано с исключительным совпадением их свойств, основанном на общем характере конфигурации оболочек валентных электронов. Повидимому, верным останется объяснение, что лантанидное сжатие, отмеченное в менделеевской таблице, служит причиной совпадения в величинах ионных радиусов Zr и Hf, несмотря на имеющееся различие в строении их ядер на 32 протона. В связи с этим и устанавливаются изменения в гетеровалентных рядах, которые, имея обычно диагональное направление, сменяются в своих окончаниях вертикальным, начиная от лантанидов (рис. 1). При общей высокой степени изоморфизма нижних окончаний указанных рядов отмечается, что связанный с ними изоморфизм не является одинаково совершенным и в минералообразовании удается установить стадии, когда наступает частичное отделение даже для трудно разделяемых элементов (чаще это только относительное разделение). Обычно такое разделение (обратное явлениям изоморфизма) фиксируется при смене парагенезиса минералов, которая может служить известным критерием о наступившем смещении в отношении рассеянный—ведущий. Общим является положение, что при переходе к более молодым генерациям происходит самоочистка минералов, а из них позже образованные являются более однородными и чистыми по составу (явление автолизии А. Е. Ферсмана). Для циркониевых минералов, после работ Г. Гевеши, стало известно, что щелочные породы, отличающиеся повышенным содержанием циркония, обычно обеднены гафнием. Но «очищение» этих минералов остается неполным и обеднение их гафнием является относительным и не заканчивается совершенным от-

делением Hf от Zr. А. Е. Ферсман считает, что «самоочистка идет симбатно разнице между радиусами атомов основного соединения и атомов, захваченных решеткой. Чем более сходны по своей решетке и объему атомы, тем труднее они разъединяются» [42]. Исходя из такого представления, можно выделить примерные пары элементов с различной разностью ионных радиусов, которые должны различаться между собой по степени разделения.

Таблица 45

Группировка соседних с Hf — Zr пар элементов по разности R_i^*

Группы разделения	Пары химических элементов и размеры их R_i	Разность ионных радиусов в Å°
Относительно легко разделяемые	Zr — Th (0,87) (1,10)	-0,23
	Ti — Zr (0,64) (0,87)	-0,23
	Ce — Y (1,22) (1,06)	+0,16
Трудно разделяемые	Zr — Sc (0,87) (0,83)	+0,04
	Ti — Nb (0,64) (0,69)	-0,05
Обычно не разделяемые	Ta — Nb (0,69) (0,69)	0,00
	Zr — Hf (0,87) (0,86)	-0,01

Приведенная группировка и разделение элементов по разности ионных радиусов, основанные на индивидуальных свойствах атомов, отражает только статическую сторону «и не могут характеризовать процесс» (А. Е. Ферсман). Со времени появления работ В. М. Гольдшмидта главное значение в проблеме изучения закономерностей перераспределения и концентрации рассеянных элементов придавалось величине ионного радиуса. Особо подчеркивал В. М. Гольдшмидт совершенство маскировки гафния в более распространенном цирконии, так как радиусы и типы ионов их совершенно одинаковы, поэтому «не происходит вовсе никакого разделения» [15]. В то же время соседняя с ними Ta—Nb пара, характерная отсутствием разности ионных радиусов, оказывается в минералогии представлена как Ta, так и Nb минералами. Почему

* Размеры ионных радиусов приводятся по В. М. Гольдшмидту; известные другие их величины нуждаются в подтверждении.

В таком случае не могут оказаться также и существенно гафниевые минералы? Собственно говоря, ответ на такой вопрос был дан еще Г. Гевеши, который пришел к выводу, что в указанном случае еще имеет значение величина первичного отношения—ведущий:рассеянный [126]. Оказалось, что отношение $Ta:Nb = 1:2,5$ значительно выше другого ($Hf:Zr = 1:50$). В первом случае достаточно незначительного смещения в сторону возрастания одного из них, чтобы образовался минерал с преимущественным содержанием Ta либо Nb в качестве ведущего компонента. В то же время при относительном возрастании гафния в 6—10 раз все же его содержание является недостаточным для появления существенно гафниевого минерала. С этой точки зрения важное значение имеет проверка величины исходного отношения для $Hf:Zr$, а также установление пределов его смещения. На материале УССР установлено исходное отношение $Hf:Zr = 1:47,8$, которое близко отвечает среднему отношению, определенному еще Г. Гевеши для литосферы. Пределы смещения отношения $Hf:Zr$, основанные на данных 350 количественных определений гафния в изверженных породах, изменяются от 1:166 до 1:20 (весовые отношения), а в их пегматитах это отношение составляет 1:6,6. Но указанное смещение $Hf:Zr$ остается недостаточным для появления существенно гафниевых минералов. Таким образом, величина исходного отношения ведущего к рассеянному, как бы предопределяет другое завершение характера минералообразования для Hf и Zr, чем это установлено для Ta—Nb пары. Из этого следует, что нельзя в своих выводах об условиях концентрации рассеянных элементов исходить только из разности ионных радиусов и нельзя при этом отдавать исключительное предпочтение внутренним свойствам атомов в ущерб другим факторам.

В перераспределении рассеянных элементов особое значение имеют условия обстановки, которые А. Е. Ферсманом были определены как термодинамические условия среды, зависящие в большой мере от места и времени процесса кристаллизации. Именно термодинамический фактор, как переменно действующий, является решающей причиной в появлении смещенного отношения. К сожалению, эта координата не может быть точно учтена количественно и о роли влияния этого фактора можно судить только косвенно, на основании общих изменений геологического и генетического порядка, которые направляли смещение $Hf:Zr$ в определенную сторону. Очевидно, не индивидуальными свойствами самих элементов, а геологическими и генетическими причинами следует объяснить приуроченность повышенных концентраций рассеянных элементов к отдельным регионам (специализированные провинции) и их полное исчезновение в других местах. Так о взаимно исключающей связи родственных элементов In и Ga, Sc и Te писал В. В. Щербина [57]. Им же отмечалось, что, например, Кольский полуостров представляет собой специализированную стронциевую провинцию. Существование провинций, характерных смещенным отношением—рассеянный:ведущий, в сторону возрастания первого, является вполне реальным фактом. Именно с такой точки зрения важно бы-

ло бы проверить возможность появления гафниеносных провинций. Известный старый материал по геохимии гафния оказался скудным и основывался исключительно на первичных данных Г. Гевеши.

Таблица 46

Региональная характеристика распределения гафния в циркониевых минералах (по данным Г. Гевеши)

Регион	Содержание HfO ₂		
	в цирконе	в альвите	в малаконе
Скандинавия (в основном Норвегия)	3,60 (среднее из пяти анализов)	7,60	2,12
Мадагаскар	3,80 (один анализ)	—	4,00
Другие регионы (США, Франция и некоторые другие)	1,80 (среднее из восьми анализов)	—	—

Из ряда приведенных регионов наиболее высоким содержанием гафния выделяется Скандинавия. Для группы других стран, в частности, для США, новые материалы подтверждают вышеприведенные данные. В настоящее время циркониевое сырье США оценивается как содержащее Hf₂O не более 3% [54]*. Опубликованные сведения, характеризующие территориальное распространение гафния в Советском Союзе, отличаются такой же неполнотой и не обеспечивают возможность выделения благоприятных по гафниеносности провинций. На основании результатов и анализов, выполненных И. Б. Боровским [4], можно получить некоторое представление о распределении гафния только для двух провинций Советского Союза (Хибины и Урал).

Таблица 47

Сравнительная характеристика Hf:Zr для Урала и Хибин (по И. Б. Боровскому)

Относительное число атомов по кларкам (А. Е. Ферсман)	Урал (среднее из пяти анализов)	Хибин (среднее из четырех анализов)
Hf:Zr = 1:125	Hf:Zr = 1:113	Hf:Zr = 1:119

* В «Реферативном журнале» АН СССР № 2 за 1956 г. в кратком изложении приводится содержание статьи М. Флейшера о количестве гафния и его отношении к цирконю (*Geol. Survey Bull.*, 1955, № 1021—A, 13), данные которой не вошли в настоящую работу.

Из приведенного следует, что Урал и Хибинны не отличаются каким-либо заметным смещением отношением Hf:Zr. По данным того же автора для Ждановского месторождения циркона устанавливалось даже пониженное значение гафния; ниже кларковых чисел почти в полтора раза (Hf:Zr = 1:180).

Обработанный большой фактический материал по кристаллической полосе УССР позволяет установить новые особенности в геохимии гафния и определить условия повышения его концентрации. Установлено, что с течением геологического времени, по мере того, как менялись условия формирования материнских пород, менялся тип отношения Hf:Zr в сторону внесения усложнения «в сравнительно простую схему первичного распределения» (А. Е. Ферсман), [41]. Для более древних пород УССР, рассматриваемых большинством петрографов, как образованные определенно в докриоворужское время (архей), устанавливается первичная, относительно постоянная форма отношения Hf:Zr = 1:50 (точно 1:47,8). Это отношение сохраняется для всех наиболее древних типов гранитоидных пород, независимо от их местонахождения. Такое устойчивое сохранение отношения Hf:Zr в архейских породах по всей территории кристаллической полосы УССР, как близко отвечающее среднему отношению, установленному для литосферы (Г. Гевеши), было определено как исходно-несмещенное. При общем устойчивом типе этого отношения, признаки частичного смещения удается установить только в крайних наиболее кислых членах ряда пород, представляющих одновременно относительно более чистые разновидности гранитоидных пород (например, токовский). Однако, это смещение проявляется слабо и незначительно отклоняется от среднего коэффициента $K_{\text{Hf:Zr}} = 2,08$, установленного для исходно-несмещенного отношения. При переходе к пегматитам, связанным с указанными древними породами, содержание в них гафния в сравнении с их материнскими породами незначительно увеличивается ($K_{\text{Hf:Zr}}$ не более + 0,25).

С более юными породами (протерозой), которые отличаются сравнительно ограниченным площадным распространением среди древних пород кристаллического основания, связан другой тип отношения Hf:Zr, определенный как дифференциальный. В этих породах диапазон колебаний отношения Hf:Zr является весьма заметным и крайние пределы его изменений составляют более, чем восьмикратную разницу для материнских пород, образованных при разных условиях (выше было отмечено для $\frac{\text{Hf}}{\text{Zr}}$ от 1:166 до 1:20).

Такое отчетливое смещение связывается только с породами платформенного типа, появление которого объясняется различиями в температурном режиме кристаллизации и изменениям в составе между периферическими и центральными (глубинными) участками массивов. Последнее, вероятно, послужило одной из причин различного отношения Hf:Zr в краевых и центральных частях больших массивов (обогащение гафнием центральных участков). Как бы продолжением этого процесса дальнейшего повышения содержания

гафния служат гранитные малые интрузивы, образованные за счет расплавленных масс, выделившихся позже из глубин. Очевидно, при дифференциальном типе отношения $Hf:Zr$, как правило, наиболее высокой гафниеносностью должны отличаться все позже образованные малые интрузивы платформенного типа. В условиях УССР такое положение подтверждается на Лезниковском и Пержанском массивах, связанных генетически с коростенским комплексом пород.

Указанное относительное возрастание содержания гафния в протерозойских породах следует параллельно увеличению кислотности пород. При этом смещенное отношение гафния представляет восходящую линию. Эта тенденция относительного возрастания гафния неизменно сопровождается явлением обратного порядка в том же комплексе пород: чем полнее выражено расчленение пород в таком комплексе, тем больше имеется оснований искать в его составе цирконосодержащие породы как с пониженным, так и с повышенным содержанием гафния. В качестве меры дифференциального смещения может служить величина K_{HfO} = 2,08, установленная в архейских породах, как исходно-несмещенная, с минимальным отклонением от среднего содержания в нем гафния ($\pm 0,17$). Однако с течением времени размах колебаний в отношении $Hf:Zr$ все возрастал при одновременном общем понижении среднего содержания гафния. Такой вывод основывается на данных сводной табл. 48, в которой несколько выделяются более высоким процентом гафния кировоградские гранитоиды, что, возможно, обусловлено несколько иными условиями их образования (пегматоидный тип). В то же время по типу циркона кировоградские гранитоидные породы примыкают к группе древних пород кристаллического основания. Очевидно второй характеристикой поведения гафния может служить коэффициент относительной гафниеносности, для которого за единицу принято содержание гафния в цирконах пород кристаллического основания (анатектический тип). При этом средняя относительная гафниеносность, связанная с древними обособленными массивами (Янцевский и другие) также близка к единице и, несколько выделяются только кировоградские породы с коэффициентом — 1,22. Для массивов платформенного типа кристаллической полосы УССР, характерных дифференциальным отношением $Hf:Zr$, устанавливаются изменения относительного коэффициента гафниеносности в таком порядке:

- а) северо-западная часть — 0,86 и 1,43;
- б) средняя часть — 0,70 и 0,91;
- в) юго-восточная часть — 0,55 и 0,76.

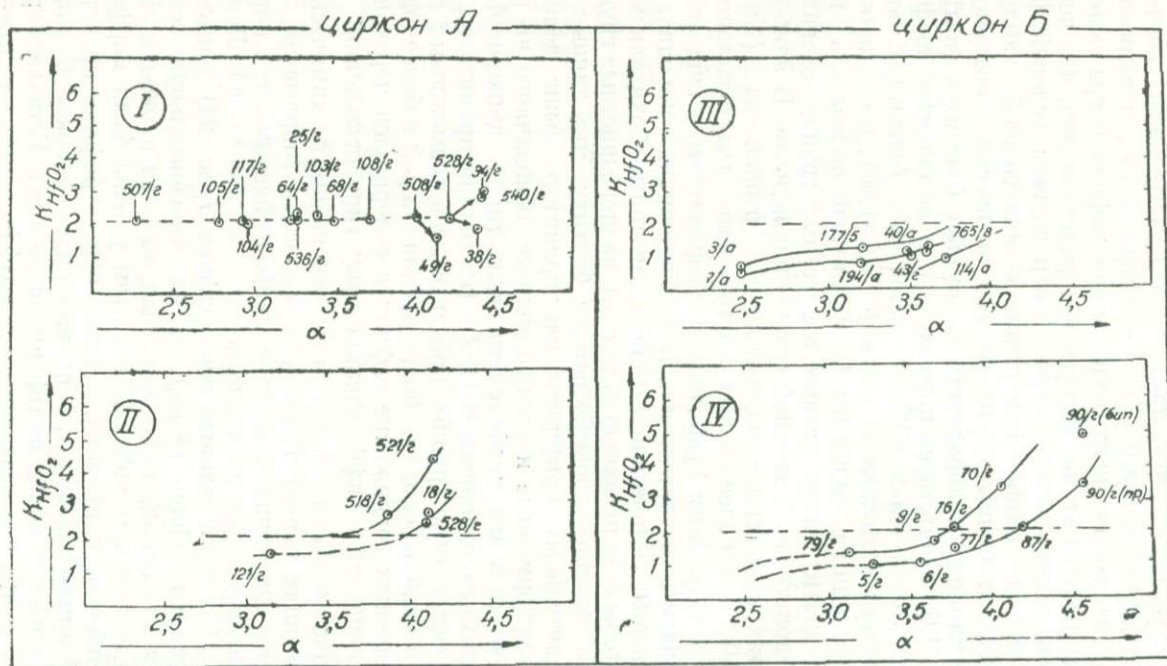
Особенно резко выражен дифференциальный тип $Hf:Zr$ для краевой, северо-западной части кристаллической полосы. Понижение относительного коэффициента гафниеносности собственно в Коростенском массиве сопровождается одновременным его повышением в породах, образующих малые интрузивы (Лезниковский и Пержанский массивы). Расхождение в содержании гафния между разными породами в пределах одного коростенского комплекса, более чем в 1,5 раза, послужило основанием для выделения дифферен-

Изменение смещения Hf:Zr в цирконах в зависимости от типа пород и сравнительные данные показателей преломления биотита и апатита

Тип породы или название массива	I. Древняя группа пород кристаллического основания с цирконом А			II. Группа пород платформенного типа с цирконом В					
	Анатектические породы	Группа относительно обособленных массивов	Кировоградский массив (часто пегматоидные породы)	Кристаллическая полоса УССР					
				Северо-западная часть		Средняя часть		Юго-восточная часть	
				Собственно Коростенский массив	Малые интрузивы	Корсунь-Новомиргородский массив	Массивы Ингуло-Ингулецкого водораздела	Граносиениты Приазовья	Нефелиновые сиениты
Количество анализов циркона	16	6	6	26	5	5	3	68	3
K_{HfO_2}	2,08	2,10	2,64	1,80	3,97	1,46	1,90	1,122	1,58
Величина отклонений	+ 0,17 - 0,17	+ 0,79 - 0,60	+ 1,23 - 1,09	+ 0,40 - 0,90	+ 0,97 - 0,81	+ 0,40 - 0,48	+ 0,34 - 0,28	+ 0,55 - 0,52	+ 0,10 - 0,10
Тип отношения Hf:Zr	Исходно-несмещенный	Переходной		Дифференциальный					
Относительная гафниеносность	1,00	1,01	1,22	0,86	1,43	0,70	0,91	0,55	0,76
N_g биотита (количество измерений)	1,646—1,653 (20)	1,640—1,650 (3)	1,655 (4)	1,661—1,676 (9)	1,670 (1)	1,665—1,666 (7)	1,670 (6)	1,670—1,689 (8)	— (—)
N_m апатита (количество измерений)	1,636—1,639 (18)	1,639 (3)	1,636 (4)	1,640—1,643 (6)	— (—)	1,643 (11)	1,643 (6)	1,643—1,646 (15)	1,640—1,646 (2)

циального типа отношения $\text{Hf}:\text{Zr}$. При этом, позже образованные члены этого комплекса пород отличаются повышенной гафниеносностью даже в сравнении с исходно-несмещенным типом отношения. В сиенитовом комплексе Приазовья, однако, рост содержания гафния не доходит уже до такого предела (относительный коэффициент гафниеносности нефелиновых сиенитов — 0,76), повидимому, вследствие общего пониженного содержания гафния в граносиенитовых породах раннего этапа. Исходя из представления, что вещественный состав пород должен служить отражением условий формирования пород, делаются дополнения к приведенной таблице. Нижние два ряда таблицы характеризуют оптические особенности других, кроме циркона, руководящих минералов (биотит и апатит). Биотит с $\text{Ng} < 1,60$ сопутствует циркону *A* и отличается коэффициентом железистости менее 60%, а второй тип биотита с более высоким коэффициентом железистости ($\text{с Ng} > 1,60$), постоянно находится в ассоциации с цирконом *B*. Различный показатель преломления для апатита двух разных возрастных групп, очевидно, связан с последовательной заменой фтора гидроксиллом. В наиболее древних породах находится гидроксильный фторapatит ($\text{Nm} = 1,636-1,639$), а в более юных — фтористый гидроксилapatит ($\text{Nm} = 1,640-1,646$). Хотя существенно фторapatиты и существенно гидроксилapatиты не представлены в гранитоидных породах, однако, установленные оптические различия для апатита оказались достаточными, чтобы с их помощью различать разновозрастные группы пород, как это оказалось возможным по биотиту. Эти данные являются дополнительным критерием для принятого выше деления пород на доплатформенные и платформенные, основанного на различии заключенных в них морфогенетических типов циркона *A* и циркона *B* с разным отношением $\text{Hf}:\text{Zr}$. Благодаря принятому делению на две возрастные группы, представилось возможным проследить, как по мере перехода от более древних пород к более юным менялось в цирконах содержание гафния и совершался переход от исходно-несмещенного к дифференциальному типу отношения.

Какова зависимость изменения этого отношения от химического состава вмещающих пород? В качестве основного параметра, характеризующего изменения в составе цирконосодержащих пород, был выбран коэффициент их кислотности — α (по Ф. Ю. Левинсон-Лессингу). На вертикальную ось графика (рис. 24) нанесены данные содержания гафния (K_{HfO_2}), а на горизонтальную ось — коэффициент α для пород, из которых был выделен циркон и определено содержание в нем гафния. При этом учтены были морфогенетические особенности циркона. Левая часть графика представляет циркон *A* архейских пород, а правая часть — циркон *B*, типичный для гранитоидных пород платформенного типа. Устанавливается любопытный факт, что независимо от коэффициента кислотности в породах житомирского, чудново-бердичевского типов и других близких им по возрасту пород, содержание в них гафния относительно циркония остается неизменным, на одном уровне (рис. 24—1). Совершенно иная картина устанавливается для сиенитового и



1 — исходно-несмещенное отношение Hf : Zr для пород кристаллического основания (I); 2 — частично смещенное отношение Hf : Zr для кировградского пегматонидного комплекса (II); 3 — дифференциальное отношение Hf : Zr для сленитового комплекса пород Приазовья (III) и Коростенского массива (IV).

коростенского комплекса пород Приазовья (рис. 24 — III и IV). В их массивах, образованных в платформенных условиях, отмечается общее понижение среднего содержания гафния, в сравнении с тем, которое отмечено было для наиболее древних пород. Однако по мере увеличения кислотности пород в платформенных условиях наблюдается относительное увеличение в них гафния и максимальная концентрация его связывается с малями интрузивами, у которых коэффициент кислотности α — выше четырех (например, пержанский и лезниковский граниты). Таким образом, известное положение В. М. Гольдшмидта, что повышение содержания рассеянных элементов развивается параллельно увеличению кислотности пород, может быть распространено также на поведение гафния, для случая, когда породы формировались в платформенной обстановке (дифференциальный тип Hf:Zr). Отсутствие такой связи между относительным увеличением содержания гафния и коэффициентом кислотности в породах кристаллического основания является указанием, что эти породы формировались в совершенно иных условиях, исключивших возможность появления смещенного отношения Hf:Zr. Можно допустить, что в анатектических гранитоидах еще имело место сохранение реликтового циркона, унаследованного из древней осадочно-эффузивной толщи.

Следует отметить, что еще А. Е. Ферсман допускал два возможных способа накопления рассеянных элементов, связывая их концентрацию с большей подвижностью ведущего элемента или, наоборот, с большей подвижностью его спутников. Но при этом А. Е. Ферсманом была разработана только одна сторона явлений, ведущих к самоочистке минералов (автолизия). Появление более однородных по составу минералов связывалось им с направленным процессом отделения и выноса рассеянных элементов. Такое утверждение нашло в дальнейшем разработку и в работах других авторов. В частности Дж. Брей [6] указывает, что каждый минерал пегматитов содержит меньше рассеянных элементов, чем тот же минерал из материнских пород. Верно ли такое положение для всех минералов пегматитов и, в частности, для циркониевых минералов? С этой точки зрения оказалось важным проверить, как меняется отношение Hf:Zr при переходе от материнских пород к их пегматитам. Ряд новых данных подтверждает первичные сведения об относительно повышенной гафниенности пегматитов, приведенной Г. Гевеши. Во всех случаях при непосредственной связи между материнскими породами и их пегматитами, в последних постоянно устанавливается сравнительно большее содержание гафния в циркониевых минералах, независимо от того, является ли материнская порода кислой или щелочной (рис. 25).

В связи с пегматитовой дифференциацией вещества прослеживается смещение отношения Hf:Zr, наметившееся еще в материнских породах определению в сторону обогащения циркониевых минералов гафнием. Вместо обычно наблюдаемых явлений самоочистки пегматитовых минералов, для циркона, однако, устанавливается

обратное направление этого процесса, ведущее к самообогащению циркона гафнием. При этом общее количество циркона в пегматитах резко падает, что позволяет накопление в них гафния связывать с большей подвижностью ведущего циркония, который должно быть частично выноситься из пегматита. Зависимость изменения отношения $Hf:Zr$, при переходе от материнских пород к их пегматитам, детально прослеживается в Кальмиусском массиве. В этом мас-

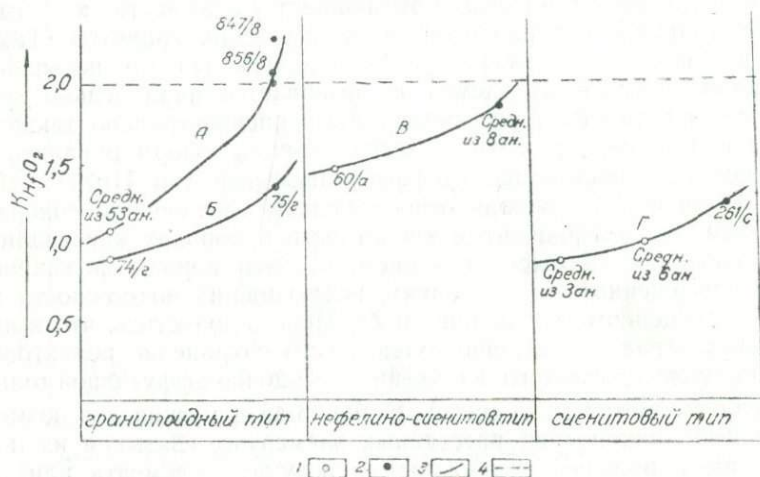


Рис. 25. Изменения содержания гафния (K_{HfO_2}) при переходе от материнских пород к их пегматитам.

1 — содержание гафния в материнских породах; 2 — содержание гафния в пегматитах; 3 — кривые, характеризующие изменение содержания гафния; 4 — средний уровень для исходно-несмещенного типа $Hf:Zr$.

сиве северная его половина представлена биотито-роговообманковыми гранитоидами, в центре которых имеется сосредоточение пегматитовых тел. При этом изолинии одинакового отношения $Hf:Zr$ в Кальмиусском массиве постепенно возрастают от периферии к центру и установленные в нем два гафниевых максимума связываются с размещением на этих участках пегматитов (рис. 9). В цирконах пегматитов указанного массива завершается рост накопления гафния, который наметился в материнских породах, начиная еще от периферических его частей. Но особенно важно то, что при этом содержание гафния в этих пегматитах незначительно отличается от его содержания в примыкающих участках вмещающей породы.

Характер распределения циркония между собственно пегматитом и материнской породой наиболее достоверен для пегматитов, сформированных сингенетично с вмещающими породами (внутриинтрузивный тип). Примером такого типа служат не только пегматитовые штоки Восточного Приазовья (Кальмиусский массив), но также и пегматиты Коростенского массива. В последнем отмечены даже случаи, когда главная концентрация циркона устанавливается

в экзоконтакте пегматита, в связи с чем и образуется вокруг пегматита своеобразный цирконовый ореол, а собственно пегматит остается с ничтожной примесью аксессуарного циркона. Так, в штоке № 2 (район с. Теренцы) максимальное сосредоточение циркона наблюдается в гранитоидных породах непосредственно вблизи

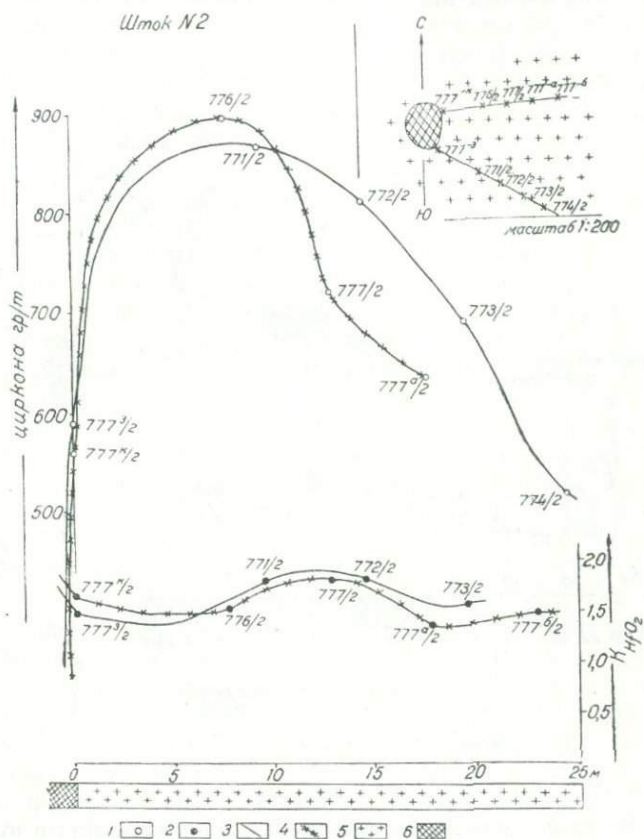


Рис. 26. Изменение содержания циркона и гафния в экзоконтакте пегматита (Коростенский массив, шток № 2).

1 — содержание циркона (в г/т); 2 — содержание гафния (K_{HfO_2}); 3 — кривые содержания гафния и циркона для юго-восточного профиля; 4 — кривые содержания гафния и циркона для восточного профиля; 5 — оvoidные гранитоиды; 6 — пегматит.

контакта с пегматитом (около 0,1%), а далее на расстоянии 10—20 м от этого контакта содержание его постепенно падает, переходя в нормальное (рис. 26). В экзоконтакте штока № 2 цирконовый максимум не совпадает с местом наибольшего содержания гафния в цирконе. Несколько иная картина наблюдается в пегматитовом

штоке № 108 (Коростенский массив), в котором повышение содержания гафния намечилось еще в экзоконтакте (начиная с 8 м от контакта) с главным максимумом внутри пегматита. Общий характер такого распределения очевиден из рисунка (рис. 27), на котором кривая отношения $\text{Hf}:\text{Zr}$ имеет симметричное строение и наибольший гафниевый пик отвечает пегматитовой части (меридио-

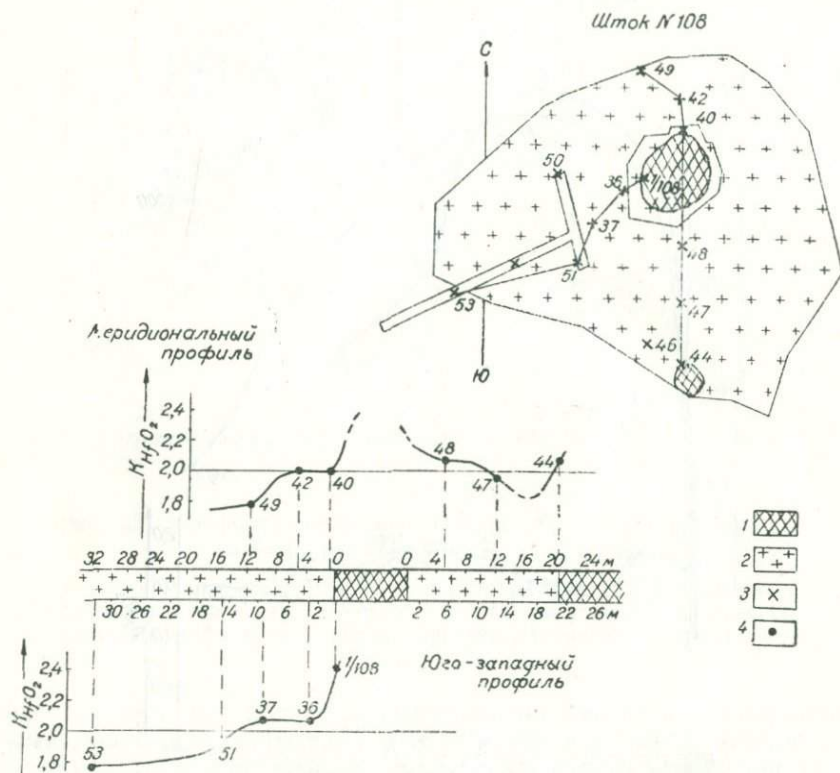


Рис. 27. Изменение содержания гафния (K_{HfO_2}) в пегматите и вмещающей породе (Коростенский массив, шток № 108).

1 — пегматит; 2 — оvoidный гранитоид; 3 — место отбора пробы; 4 — содержание гафния (K_{HfO_2}).

нальный профиль), чем отмечается некоторое повышение гафниеносности собственно в пегматитах внутриинтрузивного типа. Пегматиты, сформированные за счет вещества глубинных частей гранитных интрузий, как правило, должны отличаться наиболее высокой гафниеносностью. В условиях УССР такой тип цирконовых пегматитов менее распространен, хотя и встречается в виде редких больших обособлений среди древней гнейсовой толщи, иногда с весьма высоким отношением $\text{Hf}:\text{Zr}$ (Западное Приазовье — $\text{Hf}:\text{Zr}=1:6,6$). Но обычно в них общее содержание циркона весьма незначительное.

Установленное несомещение максимумов концентрации циркония и гафния, при переходе от гранитоидных пород к их пегматитам, позволяет проследить несколько различное поведение этих элементов в минералообразовании. Достаточно отчетливо эти же явления различного поведения Hf и Zr прослеживаются в щелочных породах и сопутствующих им пегматитах (Ждановское месторождение). В свете обработанных материалов по Ждановскому промышленному месторождению циркона, продуктивные типы пород в нем представлены мариуполитами и щелочными пегматитами. При постоянной связи пегматитов с мариуполитами, наблюдаемые в последних разные текстурно-минеральные вариации находятся не в случайной последовательности, а ставятся в зависимость от процессов наложения и степени их метасоматического изменения, которые охватывают не только мариуполиты, но частично щелочные пегматиты (микроклино-нефелиновые), связанные с ними пространственно и генетически. Зависимость между соотношением Hf:Zr в пегматитах и мариуполитах иллюстрируется зарисовкой, представляющей правый склон б. Мазуровой, в котором вскрыты габбро-пироксениты, мариуполиты и микроклино-нефелиновые пегматиты (рис. 28). При переходе от пегматитов к мариуполитам определяется резкое повышение содержания циркона с главным максимумом в наиболее альбитизированной части мариуполитов. В поведении гафния прослеживается обратная картина: постепенное возрастание гафния в цирконах наблюдается в сторону контакта мариуполитов с пегматитами и наиболее высоким оно является в пегматитах, где отмечено минимальное содержание циркона.

Приведенными новыми данными представляется возможным обосновать положение, что в связи с формированием пегматитов наблюдаются случаи выноса циркония в экзоконтакт (Коростенский и Октябрьский массивы), что позволяет совершенно иначе оценить подвижность циркония в послейнтрузивную стадию и этим отказаться от установившегося представления об общем инертном поведении циркония. Особо заметным оказывается повышение концентрации циркония в тех случаях, когда породы обогащаются щелочами и в частности натрием. Отмечая различное поведение циркония и гафния (несовпадение их максимумов) следует отметить, что в поведении этой пары имеются весьма сходные черты с Nb—Ta. Возрастание массы циркония нередко развивается параллельно с существенно ниобиевой минерализацией, в которой удельное значение Ta является минимальным (Nb:Ta = 10:1). Вместе с этим убывает и содержание гафния в циркониевых минералах. Наблюдаемое в них снижение количества гафния не является какой-то неожиданностью. В свое время А. Е. Ферсман писал, что содержание гафния увеличивается в геофазе Д. «Но далее... содержание Hf должно падать; поэтому мы ждем в наиболее холодных цирконах... почти полного отсутствия гафния. Интересно проверить это аналитически» (А. Е. Ферсман, [43]).

Последние аналитические данные, полученные в результате вы-

полненной работы, позволяют установить такое положение, что в связи с метасоматическими процессами, которые являются сравнительно низкотемпературными, наблюдается постоянное смещение отношения $Hf:Zr$ в сторону заметного уменьшения гафния в циркониевых минералах. Наиболее отчетливо это смещение для Анновского месторождения циркона (Кривой Рог), метасоматическое

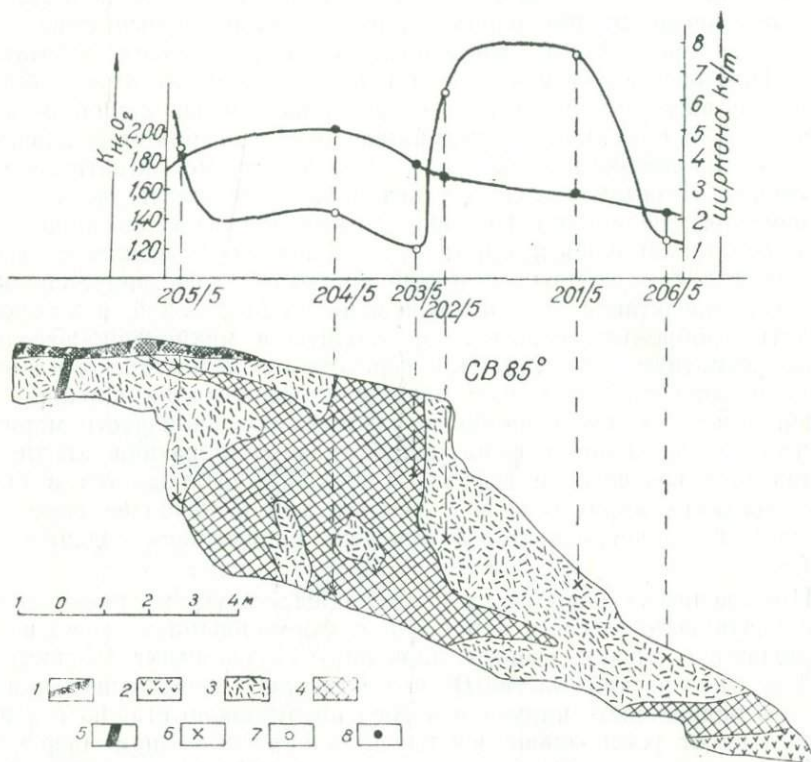


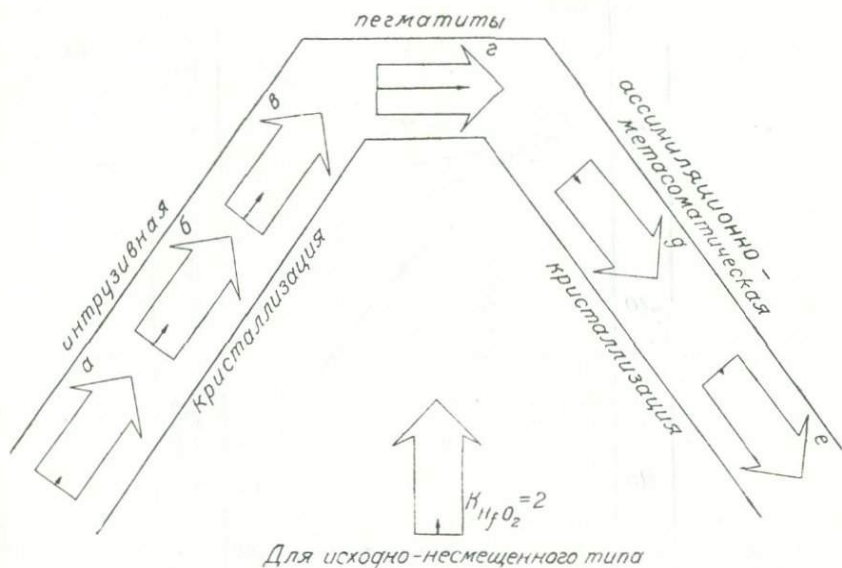
Рис. 28. Изменение содержания циркона и гафния при переходе от пегматита к мариуполитам (Ждановское месторождение циркона).

1 — растительный слой; 2 — габбро-пироксениты; 3 — мариуполиты; 4 — микроклино-нефелиновый пегматит; 5 — лампрофир; 6 — место отбора пробы; 7 — содержание циркона $кг/т$; 8 — содержание гафния (K_{HfO_2}).

происхождение которого решается вполне однозначно. В нем содержание гафния, как это установлено настоящей работой, является минимальным — $K_{HfO_2} < 0,5$ (до 0,02). Но в Ждановском месторождении, как это уже было отмечено выше, понижение коэффициента гафниенности в мариуполитах менее выражено — в среднем на 30% ниже, чем в микроклино-нефелиновых пегматитах.

Сопоставляя полученные результаты о гафниенности гибридных и метасоматических пород, характеризующихся часто повышенной массой циркона, следует заключить, что при подобных условиях гафний ведет себя несколько отлично от ведущего компонента цир-

кония. Это, очевидно, обусловлено тем, что в обстановке метасоматической кристаллизации и переноса вещества имеет место отставание растворенного гафния в сравнении с цирконием. В связи с этим разработанное Д. С. Коржинским представление о «дифференциальной подвижности» породообразующих компонентов при метасоматозе [21], может быть распространено также на поведение Hf и Zr, которые с той или иной степенью разделения образуют свою колонку. В пределах ее устанавливается относительное уменьшение гафния,



Для исходно-несмещенного типа

рис. 29. Геохимическая схема распределения гафния для дифференцированного типа Hf : Zr (длина вектора характеризует изменения содержания гафния в зависимости от генетической обстановки): а) в периферии массивов платформенного типа; б) в центре этих массивов; в) в малых интрузивах; г) в пегматитах, связанных с гранитами (максимальное содержание); д) в гибридных продуктах; е) в метасоматитах, удаленных от интрузивного источника. Для масштаба приведено содержание гафния для исходно-несмещенного типа.

по мере удаления от контактных зон или главных путей поступления минерализованных растворов. Этим намечается обратное течение в порядке изменения отношения Hf:Zr (нисходящая линия) в сравнении с тем, которое было установлено при магматической кристаллизации цирконосодержащих пород (восходящая линия). На переломе размещены пегматиты, завершающие восходящую линию роста содержания гафния (рис. 29). При этом в пегматитах собственно высокотемпературной стадии, как показали настоящие данные, не происходит автолизиса циркониевых минералов, а скорее наоборот, при заметном уменьшении роли ведущего компонента, возрастание гафния скорее указывает на самообогащение таких минералов. Как бы дополнением к пегматитовому процессу являются ассимиляционная и метасоматическая кри-

сталлизация, в связи с которой устанавливается отставание подвижности гафния, что приводит к определенному дефициту его в перекристаллизованных цирконах (рис. 30). Такова общая схема геохимии гафния с установленными двумя линиями смещения Hf:Zr (восходящая и нисходящая линия). Все же при этом метасоматический процесс не доходит до полного отделения Hf от Zr. Такие

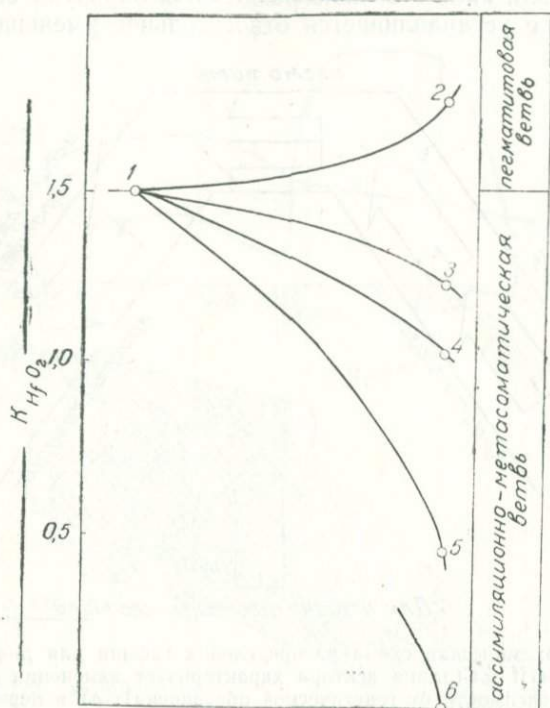


Рис. 30. Восходящая и нисходящая линии распределения гафния (по данным Ждановского и Анновского месторождений). Содержание гафния (K_{HfO_2}): 1 — в фойяитах; 2 — в микроклино-нефелиновых пегматитах; 3 — в мариуполитах; 4 — в альбититах; 5 — в денефелинизированных дериватах, выделившихся среди гранитов; 6 — в эгиринитах, залегающих в метаморфической толще.

случаи определяются для других акцессорных элементов, у которых химические связи с цирконием обычно слабее. Примером этому служит рассеянный элемент Sc (табл. 49).

В распределении Sc, связанного с цирконием, также устанавливается определенная зависимость от генетического типа кристаллизации пород. Sc, оказывается, находится в цирконах, заключенных в кварцосодержащих породах как в Коростенском, так и в Октябрьском массивах. В дальнейшем, по мере появления гибридных сиенитов, содержание его заметно падает (ничтожные следы) и совершенно не представлен Sc в мариуполитах и микроклино-не-

Содержание Sc в цирконах, связанных с породами платформенного типа
(Спектральная лаборатория Института геологических наук АН УССР, аналитик
Е. С. Назаревич)

Название массива	№ пробы	Название вмещающей породы	Sc в %
Коростенский (северо-запад УССР)	46/108	Циркон из овоидного гранитоида (экзоконтат пегматита)	0,04
Коростенский (северо-запад УССР)	775/2	Циркон из овоидного гранитоида (в 25 м от пегматита)	0,005
Кальмиусский (Приазовье)	19/а	Циркон из биотито-роговообманкового гранитоида	0,003
Октябрьский (Приазовье)	48/а	Циркон из биотито-роговообманкового гранитоида	0,003
Октябрьский (Приазовье)	54/а	Циркон из гибридных сиенитов	Н. сл.
Октябрьский (Приазовье)	21/5	Циркон из гибридных сиенитов	Н. сл.
Октябрьский (Приазовье)	22/5	Циркон из микроклино-нефелинового пегматита	Не обн.
Октябрьский (Приазовье)	23/5	Циркон из мариуполита	Не обн.

фелиновых пегматитах — производных фойяитовой магмы. Этим подчеркивается определенное различие в геохимическом поведении Hf и Sc. Обоеднение Hf циркониевых минералов следует за Sc, но при этом Hf, отличаясь относительно меньшей подвижностью, как бы отстает от Sc. Пределы смещения Hf определяются теми данными, которые приведены были выше на схеме распределения гафния в зависимости от характера процессов кристаллизации пород (рис. 29).

Таким образом, сделанный вывод о связи повышения гафниенности с изменением кислотности пород платформенного типа, дополняется новым выводом, что степень повышения гафния в циркониевых минералах пегматитов зависит от способа их отделения от материнских пород (внутриинтрузивные пегматиты незначительно отличаются по содержанию гафния) и что переход ассимиляционной и метасоматической кристаллизации неизменно сопровождается снижением коэффициента гафниенности. При этом содержание гафния, хотя и является минимальным, все же не достигает нулевого значения в циркониевых минералах.

Поведение гафния в гипергенной обстановке специально не изучалось и поэтому в настоящей работе отсутствуют новые данные о поведении гафния в зоне гипергенеза. Существует общее мнение, что наиболее распространенный из циркониевых минералов — циркон — при выветривании пород не разрушается и являет-

ся устойчивым минералом. В связи с этим концентрация гафния в зоне выветривания должна связываться, главным образом, с вторичным накоплением циркона в россыпях. Известно, что бадделит и циркон-фавас рассматриваются большинством, как вторичные продукты, образованные в результате разрушения цирконосиликатов. Содержание гафния в бадделеите и циркон-фавасе определяется данными табл. 50.

Таблица 50

Название минерала или руды	ZrO ₂	HfO ₂	Источник
Бадделит	97,10	1,8	Г. Гевеши [11а]
Бадделит	100,00	0,4	И. Б. Боровский [4]
Циркон-фавас	91,12	2,0	Г. Гевеши [11а, 12]
Циркон-фавас	59,0	9,0	Г. Гевеши [11а, 12]
Циркон-фавас	44,0	1,00	Г. Гевеши [11а, 12]

При общем повышении Zr в этих минералах, содержание гафния в них является пониженным. Для бадделеита по И. Б. Боровскому молекулярное отношение Hf:Zr = 1:428, что более чем в 3,4 раза ниже кларковых чисел. Повидимому, в зоне выветривания происходит перераспределение гафния. Однако, в опубликованной литературе какие-либо достоверные сведения по этому вопросу отсутствуют. В диссертационной работе Е. И. Семенова [37] находим подтверждение наличия на Кольском полуострове вторичного минерала цирфесита, открытого Е. Е. Костылевой, а также указание о смещении в нем Hf:Zr в сравнении с первичным содержанием этих элементов в цирконосиликатах. Это служит подтверждением относительного разделения Hf и Zr при переходе Zr-минералов в более простые соединения. Остается неясной форма миграции и последующая концентрация гафния при частичном его освобождении в зоне гипергенеза из циркониевых минералов. В последнее время появилось указание о обнаружении гафния в фосфоритах вне связи с цирконием [20]. Вряд ли нахождение гафния в фосфоритах может иметь практическое значение, ввиду низкой его концентрации. Но вопрос этот заслуживает специального изучения, хотя бы потому, что это может помочь выявить для гафния новые геохимические закономерности.

О возможных путях изыскания сырьевой базы гафния

Утверждение А. Е. Ферсмана, что пегматиты содержат циркон с наибольшим количеством гафния, обосновывается также представленным материалом. Однако, новые данные позволяют также отметить, что гранитоидные породы, наряду с постоянным не-

смещенным отношением Hf:Zr, при определенных условиях (малые интрузивы), могут отличаться более высоким содержанием гафния, превышающим те данные, которые приведены были А. Е. Ферсманом для пегматитов Карелии [43]. В связи с этим положение А. Е. Ферсмана, что «искать скопления гафния надо только в гранитных пегматитах», лишено практического значения. Сами по себе гранитные пегматиты, отличаясь исключительно низким содержанием циркона, не могут служить объектом промышленного получения циркония. Поэтому при изыскании гафниевого сырья нет оснований ориентироваться на такие пегматиты, так как промышленная ценность гафния, как рассеянного элемента, определяется наличием вполне промышленного по запасам месторождения циркония.

Результаты настоящей работы показали, что промышленные месторождения циркона, как правило, отличаются пониженным содержанием гафния — ниже исходно-несмещенного отношения $Hf:Zr = 1:50$. При таком положении решающим является не собственно высокое содержание гафния, а наличие больших рудных масс циркония, которому обязательно сопутствует гафний. Намечившиеся пути технологического разделения гафния и циркония позволяют по-новому ставить вопрос о получении гафния, который может быть извлечен в качестве побочного продукта. Это становится возможным благодаря повышению требований к циркониевому сырью, которое должно быть получено химически чистым в современном понимании. Проблема получения гафния неразрывно связана поэтому с технологическими возможностями разделения циркония и гафния, которых мы в настоящей работе не касаемся. Нашей задачей являлось указать пути изменения отношения $Hf:Zr$ в зависимости от генетического типа месторождения циркона и этим дать оценку гафниеносности таких месторождений. Нормальное (не смещенное) отношение $Hf:Zr$ устанавливается исключительно для наиболее древних цирконосодержащих гранитоидных пород кристаллического основания, которые вследствие низкой первичной концентрации циркона не могут иметь практического значения. Общими критериями, определяющими характер изменения гафниеносности циркона в породах платформенного типа, могут служить:

а) при интрузивных процессах — степень расчленения пород вплоть до появления отдельных интрузивных тел типа «малых интрузий»;

б) при образовании пегматитов — зависимость от способа их отделения от материнских пород (внутриинтрузивные или экзогенные пегматиты);

в) при явлениях ассимиляции и контактовом метасоматозе — влияние процессов перекристаллизации (главным образом, альбитизация).

Повышение гафниеносности циркона по линии выделения обособленных гранитных фаций на более позднем этапе связано с коростенским комплексом пород (платформенные условия), среди которого представлены малые по размерам обособленные массивы

Лезниковский и Пержанский с $K_{\text{цн.}} = 3-5$. При содержании, например, в Пержанском массиве циркона 0,04% в связи с разрушением его пород, достаточно 8—10-кратного повышения его концентрации, чтобы такое вторичное россыпное месторождение циркона с повышенным содержанием гафния оказалось объектом промышленной добычи.

Внутриинтрузивные гранитные пегматиты (Кальмиусский и Коростенский массивы) по относительному содержанию гафния отличаются от материнских пород не более, чем в 1,2 раза. Вместе с этим количество циркона в них обычно значительно ниже, чем во вмещающих породах. Экзогенные гранитные пегматиты (месторождение Зеленая Могила), хотя и отличаются крайним смещенным отношением $\text{Hf:Zr} = 1:6,6$, все же не могут приобрести значение объектов специального извлечения гафния, по той же причине — низкой, непромышленной концентрации циркония. В то же время микроклино-нефелиновые пегматиты (Октябрьский щелочной массив), отличающиеся промышленным или близким к промышленному содержанием циркона, не выделяются таким высоким количеством гафния. В сравнении с фойяитами, у которых коэффициент относительной гафниености составляет 0,76, в их пегматитах он повышается до 0,84, не достигая однако величины, принятой за единицу для исходно-несмещенного отношения. Дальнейшее снижение содержания гафния в цирконах связывается с мариуполитами (0,59) и альбититами (0,50) Ждановского месторождения, которое не является еще минимальным. При потребности в циркониевом сырье, свободном от гафния, наиболее благоприятным для этой цели может оказаться Анновское, типично метасоматическое месторождение (относительная гафниеность 0,24—0,01), для которого вовсе не устанавливается связь с материнскими породами. Таким образом, наименее разительным является расхождение в содержании гафния в пегматитах и сопутствующих им рудных типах, если они формировались сопряженно из одного общего генетического источника, а для собственно метасоматических месторождений содержание гафния является наиболее пониженным.

В настоящей работе изложены только основные положения, позволяющие определить, на основании проработанного материала по УССР, условия распределения гафния, которые, очевидно, являются общими для других регионов. С этой точки зрения может оказаться интересной таблица циркониевых месторождений, характеризующая различное содержание гафния в цирконе, в зависимости от генетического типа месторождения (табл. 51).

Деление месторождений циркона по содержанию гафния (табл. 51) интересно в том отношении, что позволяет проследить возможные пределы смещения Hf:Zr , а также определить относительную пониженную гафниеность для промышленных по запасам коренных месторождений циркона (типы 1 и 2). Внутри этой группы имеются свои различия, и наименьшим содержанием гафния отличаются такие типично метасоматические месторождения, как Анновское. Промышленные месторождения циркона с повышенным

Типы месторождения циркона с различным содержанием гафния
(по материалам УССР)

Название месторождения и его тип	Генезис	K_{HfO_2}	Относительная гафниенность	Промышленное значение месторождения
Месторождение с исключительно низким содержанием гафния (Анновское, Кривой Рог) Тип 1	Типично метасоматический	0,5—0,02	0,24—0,01	Промышленное по запасам, но без разработанной технологии
Месторождение с пониженным содержанием гафния (Ждановское, Приазовье) Тип 2	Позднемагматический (ассимиляционный) и пегматовый	0,23—1,00 и 1,75	0,59—0,50 и 0,84	Производится добыча циркона из полуразрушенных разностей щелочных пород
Месторождения с нормальным содержанием гафния (гранитоиды кристаллического основания УССР) Тип 3	Магматический (анатектический)	2,08	1,0	Коренные промышленные месторождения неизвестны. Возможна только вторичная концентрация в россыпях (Самоткань и др.)
Месторождения с высоким содержанием гафния (малые интрузивы: Перга и Лезники) Тип 4	Магматический	3,0—4,9	1,44—2,36	Могут иметь значения вторичные месторождения, образованные за счет разрушения гранитов (Пержанский массив)
Месторождение с весьма высоким содержанием гафния (Зеленая Могила, западное Приазовье) Тип 5	Пегматовый	15,0	~ 7,0	Пегматиты как источник сырья для силикатной промышленности; цирконы в них минералогического значения

содержанием гафния возможны только как вторичные (тип 4), образованные за счет продуктов разрушения малых интрузивов гранитного типа. В условиях интенсивного развития коры выветривания на большой площади и последующего переотложения материала этой коры, допускается также появление вторичных месторождений циркона с нормальным отношением $Hf:Zr$ (тип 3). Месторождения типа 5 в условиях УССР, очевидно, во всех случаях останутся, как имеющие только минералогическое значение.

В дальнейшем при исследованиях на гафний следует ориентироваться на те комплексы пород, в которых явно обозначается смещенный дифференциальный тип отношения $Hf:Zr$. К числу таких наиболее вероятных объектов относятся месторождения цир-

кона, связанные с наиболее кислыми членами таких комплексов (но не обязательно пегматиты). При отсутствии месторождений, подобных типу 4, остается рассчитывать на те месторождения циркона, у которых смещение Hf:Zr является минимальным и коэффициент относительной гафниеносности близок хотя бы к единице. В последнем случае вопрос о полутном извлечении гафния должен решаться в соответствии с разработанными технологическими возможностями извлечения из циркониевого сырья низких содержаний гафния.

* * *

Настоящая работа, предпринятая с узкой целевой установкой изыскания сырьевой базы гафния, затем была расширена, по мере того, как определялась необходимость наметить общие вехи для установления причин различного отношения гафния к цирконю. Основные результаты, изложенные в работе, позволяют наметить главные закономерности в распределении гафния, которые обусловлены переменами в геологической обстановке (переход от доплатформенных условий к платформенным). С этим и связано, что исходно-несмещенный тип отношения Hf:Zr с течением времени уступил место дифференциальному. В связи с наступившим смещенным отношением гафния удается проследить два вполне четко выраженные направления, которые в настоящей работе определены, как восходящая и нисходящая линии перераспределения гафния. Каждое из указанных направлений соответствует определенному генетическому типу процесса и поэтому постоянное повышение кислотности пород в платформенных условиях сопровождается увеличением содержания гафния, а явлениям метасоматоза и ассимиляции пород сопутствует относительное снижение количества гафния. Этим намечаются вполне определенные пути поведения гафния и его отношения к цирконю. Относительное накопление гафния в более поздних магматических дифференциатах (малые интрузивы) есть выражение общего процесса повышения концентрации элементов с большим атомным весом, идущих при геохимических процессах в паре с другими элементами со сравнительно меньшим атомным весом*. Завершение этого процесса накопления гафния находим в пегматитах, у которых различная степень отношения Hf:Zr зависит от специфических особенностей их образования. Различие в содержании гафния в циркониевых минералах пегматитов и вмещающих пород может быть небольшим, а иногда значительным с резким увеличением количества гафния. Весьма интересные результаты по специальной геохимии гафния устанавливаются для месторождений циркона ассимиляционного и метасоматического происхождения, в которых определено заметное снижение содержания гафния. Наше внимание должно быть направлено на изучение месторождений последнего типа (очевидно,

* Для Ta-Nb пары это было отмечено в свое время Г. П. Барсановым в его диссертации.

Анновское месторождение не единичное), если принять во внимание, что современные требования к сырью связаны со спросом циркония, практически свободного от гафния (менее 0,05%).

Изложенные общие черты геохимии гафния основаны только на обработанном материале по УССР и поэтому не могут быть исчерпывающими. Но основные положения, приведенные, как выводы, повидимому, сохраняют свое значение и для других регионов, что, как мы надеемся, будет подтверждено другими исследователями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айнберг Л. Ф., Приазовский щелочный массив, Тр. ВГРО, в. 196, Геол. разв. Из-во, Л., 1933.
2. Александров Г. П., Бик Г. О. и Гохштейн Я. П., Получение солей гафния, Укр. химічний журнал, т. XI, кн. 4, Харьков, 1936.
3. Безбородько М. І., Петрогенезис і петрогенетична карта кристалічної смуги України, Тр. Інст. геол. АН УРСР, вип. II, Київ, 1935.
4. Боровский И. Б., Изучение состава некоторых редкоземельных минералов. Вопросы минералогии, геохимии и петрографии (сборник), АН СССР, Москва, 1946.
5. Боровский И. Б. и Блохин М., Определение гафния в циркониевых минералах Союза. Изв. АН СССР, № 1, 1937.
6. Брей Дж., Распределение второстепенных элементов в изверженных породах. Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах (сборник статей), Изд-во иностр. лит., Москва, 1952.
7. Вернадский В. И., Очерки геохимии, ОНТИ, Ленинград, 1934.
8. Винчелл А. Н. и Винчелл Г., Оптическая минералогия, Изд-во иностр. лит., Москва, 1953.
9. Вишневская Л. М., Изучение распространения гафния в цирконах СССР, (Отчет по теме № 17—328 за 1953 г.), Фонды Гиредмета.
10. Гевеши Г., Химия и геохимия группы титана, Основные идеи геохимии, вып. II, ОНТИ, 1935.
11. Гевеши Г., Содержание гафния в циркониевых минералах (там же).
- 12а. Гевеши Г., Содержание гафния в циркониевых минералах (там же).
- 12б. Гевеши Г., О количественном соотношении Nb и Ta в титановых минералах (там же).
13. Герасимовский В. И., К проблеме ниобия и тантала в СССР, Тр. Ин-та геол. АН СССР, вып. 39, 1940.
14. Гидалевич В. А., Результаты геологоразведочных работ Приазовской пегматитовой партии, Вопросы развития сырьевой базы полевого шпата Украинской ССР, АН УССР, 1953.
15. Гольдшмидт В. М., Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах, Сборник статей по геохимии редких элементов, ОНТИ, М.—Л., 1937.
16. Гусяцкая Э. В., Определение гафния, Журнал аналитической химии, т. 10, кн. 2, 1955.
17. Доливо-Добровольский В. В., Кристаллы берилла в связи с общими вопросами классификации внешних форм кристалла минеральных месторождений, ОНТИ, Л.—М., 1936.
18. Захария Н. Ф., Фурга Н. Д. и Суричан Т. А., Отчет по теме № 205—401, Фонды Украинск. филиала Гиредмета, 1952.
19. Каниболоцкий П. М., Петрогенезис пород и руд Криворожского железорудного бассейна, Ин-т геологии АН УССР, Черновицы, 1946.
20. Константинов М. М., Экзогенные сульфиды свинца и цинка, Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 1, Львовский госуниверситет, 1954.

21. Коржинский Д. С., Очерк метасоматических процессов. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, АН СССР, Москва, 1953.

22. Костылева Е. Е. и Владимирова М. Е., Минералогия Союза, серия А, в. 2, АН СССР, 1934.

23. Костылева Е. Е., Материалы по геохимии гафния в СССР, Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 39, 1940.

24а. Костылева Е. Е., Цирфесит — новый циркониевый минерал зоны гипергенеза, ДАН СССР, т. 48, № 7, 1945.

24б. Крашенинникова О. В., Древние свиты западного склона Украинского кристаллического щита, Изд-во АН УССР, 1956.

25. Кульская О. А. и Вдовенко О. Ф., Методика количественного спектрографического определения HfO_2 , Фонды АН УССР, 1954.

26. Лабунцов А. Н., Пегматиты северной Карелии и их минералы, Пегматиты СССР, т. II, АН СССР, 1939.

27. Ларсен Э., Успехи в области химии циркония и гафния, Успехи химии, т. XXI, в. 7, 1952.

28. Левинсон-Лессинг Ф. Ю., Проблемы магмы, Избранные труды, т. I, АН СССР, Москва, 1949.

29. Лучицкий В. И. и Лебедев П. И., Петрография Украины, АН СССР, Ленинград, 1934.

30. Пиццолато Мартин, Гафний (сборник переводных статей), Изд-во иностр. лит., Москва, 1955.

31. Половиюкина Ю. Ир., Эффузивно-осадочные и магматические комплексы Украинского кристаллического массива, Госгеолиздат, Москва, 1954.

32. Пятницкий П. П., Цирконий и законы его распределения в минералах и горных породах, Гостоптехиздат, 1939.

33. Рабинович А. В., Геохимические особенности и формы проявления аксессуарных элементов в некоторых эффузивных породах Украины, Петрология и минералогия некоторых рудных районов СССР (сборник статей), Госгеолиздат, 1951.

34. Сауков А. А., Геохимия, Госиздат геол. литературы, Москва, 1951.

35. Семененко Н. П., Докембрий Украинской ССР, Труды лабор. докембрия, АН СССР, вып. 2, 1953.

36. Семененко Н. П., Сироштан Р. И. и Степанец В. Д., Поле мигматитов и гранитов р. Ингульця, АН СССР, 1954.

37. Семенов Е. И., Минералогия и геохимия вторичных процессов в пегматитах Ловозерского массива (автореферат), Фонды ИГН АН УССР, 1952.

38. Усенко И. С., Стратиграфия кристаллических пород Западного Приазовья, Геол. журнал АН УССР, т. XII, вып. 3, 1952.

39. Усенко И. С., О стратиграфии Украинского кристаллического щита, Геол. журнал АН УССР, т. XV, в. 4, 1955.

40. Ферсман А. Е., Новый минерал гафния в СССР, Природа, № 7—9, 1928.

41. Ферсман А. Е., Геохимия, т. II, ОНТИ, Ленинград, 1934.

42. Ферсман А. Е., Геохимия, т. III, ОНТИ, Ленинград, 1947.

43. Ферсман А. Е., Геохимия, т. IV, Научн.-тех. издат. хим. литературы, Ленинград, 1939.

44. Ферсман А. Е., Институт им. М. В. Ломоносова и задачи его учреждения, Избранные труды, т. II, АН СССР, Москва, 1953.

45. Хализова, О распространении циркония и гафния в СССР, Сводка по фондовым материалам, Фонды ЛАМГРЭ АН СССР, 1954.

46. Хатунцева А. Я., До питання про вікові взаємовідношення бердичівських та житомирських гранітів, Геол. журнал АН УРСР, т. XV, в. I, 1955.

47. Царовский И. Д., К вопросу о генетических взаимоотношениях гранитов восточного Приазовья, ДАН СССР, т. 62, № 3, 1948.

48. Царовский И. Д., Цирконий-ниобиевое месторождение Октябрьского щелочного массива, Фонды ИГН АН УССР, 1949.

49а. Царовский И. Д., Условия распределения гафния в коренных месторождениях циркона (по материалам УССР), Доклад на совещании в Москве, Фонды ЛАМГРЭ АН СССР, 1956.

496. Царовский И. Д., О возрасте сиенитового комплекса юго-востока УССР, ДАН СССР, т. 75, № 5, 1950.
50. Царовский И. Д., Изыскание сырьевой базы гафния, (Промежуточный отчет за 1953 г.), Фонды ИГН АН УССР.
51. Царовский И. Д., Распространение гафния и его отношение к цирконию в породах житомирско-кировоградского и коростенского комплексов, (промежуточный отчет за 1954 г.), Фонды ИГН АН УССР.
52. Царовский И. Д. и Борисенко С. Т., Ильменитовые и цирконильменитовые россыли Приазовья, Материалы по геологии и минералогии россыпей УССР, сборник № 1, АН УССР, 1955.
53. Царовский И. Д., Про диференціацію, зв'язану з пегматитовим процесом нефелінових сієнітів, Доповіді АН УРСР, № 3, 1956.
54. Сборник переводных статей. Цирконий, ч. I, Изд-во иностр. лит., Москва, 1954.
55. Чирвинский В. Н., Докембрий между рр. Собыю и Синюхой с Гнилым Тикичем в правобережной части Украинского кристаллического массива, Рукопись, 1941, Фонды Укр. геол. управ.
56. Щербина В. В., Геохимия, АН СССР, 1939.
57. Щербина В. В. и Амирасланов А. А., Поведение редких и рассеянных элементов в комплексных (сульфидных) рудах СССР, Тр. XVII МГК, т. V, 1937.
58. Юрк Ю. Ю., Гранитные пегматиты Приазовья и их редкие элементы, АН УССР, 1941.
- 59а. Юрк Ю. Ю., Гранитные пегматиты Украины, Фонды ИГН АН УССР, 1951.
- 59б. Юрк Ю. Ю., Петрология Уманского и Антоновского гранитных плутонов, АН УССР, Киев, 1953.
60. Chandler A. B., The optical Society of America, v. 40, № 1, 1950.
61. Feldman C., Spectrochemical determination of Hf-Zr ration, Anal. Chem. v. 21, NIO, 1949.
62. Fleischer M., Hafnium content and hafnium-zirconium ratio in minerals and rocks, Geol., Survey Bull., N 1021-A, 13, 1955. (по Р. Ж. АН СССР № 2, 1956).
63. Goldschmidt V. M., Geochemistry, Oxford University Press, London 1954.
64. Huffman E. H. a. oth., Anion exchange of Zr, Hf, Nb and Ta in hydrochloric acid solutions, Journ. Amer. Chem. Soc., v. 73, № 9, 1951.
65. Huffman E. H. and Lillu R., Anion exchange of complex ions of Hf and Zr. in HCl—HF mixtures, Jour. Amer. Chem. Soc., v. 73, № 6, 1951.
66. Lee O. J., The Mineralogy of Hafnium, Chem. Rev., 5 № I, 1928.
67. Lister B. A. J., The cation exchange separation of zirconium and hafnium, Jour. Chem. Soc., 11, 1951.
68. Morozewicz J., Mariupol i jego Krewniaki, Prace Polck, Inst. geol., t. 11, Warszawa, 1929.
69. Rankama K. and Saha ma Th., Geochemistry, Chicago, 1950.
70. S. Afric. Mining and Engng J., 64, part. 11, № 3168, 1953, Tanganyika orthite found to contain much hafnium, (по Р. Ж. АН СССР № 2, 1954).

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Представления о геохимическом поведении гафния, основанные на опубликованных работах и некоторые известные сведения о распространении гафния в СССР	8
Распределение циркония и гафния в гранитоидных породах УССР и характер смещения отношения Hf:Zr в связи со сменой режима кристаллизации вмещающих пород	13
Распределение гафния в сиенитовом комплексе пород Приазовья и установленные изменения в концентрации гафния Ждановского промышленного месторождения циркона	52
О крайних случаях концентрации и рассеяния гафния (на примере двух месторождений циркона в УССР)	78
О поведении гафния в природных условиях и связанные с этим практические вопросы	93
Литература	118

Опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
14	11—12 сверху	метабазитов в амфиболитах	базитов в амфиболиты
26	10 сверху	[49-а]	[49-б]
26	12 сверху	[24-а]	[24-б]
43	1 снизу	(табл. 12, 13)	(табл. 12—14 и 18—20)
55	1 сверху	полуэффузивных	эффузивных
93	17 снизу	большой	большой
95	11 снизу	отражает	отражают
111	10 снизу	переход	переход к
115	табл. 51	0,23	1,23

5467²¹