

Л. Н. ОВЧИННИКОВ

ПРИКЛАДНАЯ ГЕОХИМИЯ



МОСКВА „НЕДРА“ 1990

ББК 26.301
О-31
УДК 550.4

Овчинников Л. Н.
О-31 Прикладная геохимия.— М.: Недра, 1990.— 248 с.: ил.
ISBN 5-247-01100-7

Рассмотрены основы и методы геохимии применительно к решению практических и теоретических задач геологии, теоретические положения и законы геохимии, служащие основой использования геохимических методов в прикладных целях. Описаны методики геохимических поисков месторождений. Изложены закономерности геохимии рудных тел и основы технологической геохимии, геохимические основы металлогении и прогноза рудных ресурсов, геохимические индикаторы геологических и геодинамических процессов, геохимия ноосферы. Приведены примеры.

Для геохимиков, геологов, петрографов, тектонистов, специалистов, занимающихся рудными месторождениями.

1804020100-278
О 043(01)-90 41-90

ББК 26.301

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ (ПРАКТИЧЕСКОЕ) ИЗДАНИЕ

Овчинников Лев Николаевич

ПРИКЛАДНАЯ ГЕОХИМИЯ

Заведующий редакцией *В. А. Крыжановский*
Редактор издательства *Л. С. Дмитриева*
Художественный редактор *Г. Н. Юрчевская*
Технические редакторы *Э. А. Кулакова, Г. В. Лехова*
Корректор *Э. А. Ляхова*
ИБ № 7813

Сдано в набор 23.03.90. Подписано в печать 03.09.90. Формат 60 × 90¹/₁₆. Бумага офсетная № 1. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 15,5. Усл. кр.-отт. 15,5. Уч.-изд. л. 17,8. Тираж 2460 экз. Заказ 112/1879-2. Цена 1 р. 30 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра»,
125047 Москва, пл. Белорусского вокзала, 3

Набрано в Можайском полиграфкомбинате В/О «Совэкспорткнига»
Государственного комитета СССР по печати
143200, Можайск, ул. Мира, 93

Отпечатано в Московской типографии № 6 Государственного комитета СССР по печати.
109088, Москва, Южнопортовая, 24.

ISBN 5-247-01100-7

© Л. Н. Овчинников, 1990

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге затронут основной круг проблем прикладной геохимии, опирающийся главным образом на результаты многолетних исследований автора. При написании ряда глав, особенно касающихся индикаторной геохимии геологических процессов и геохимии ноосферы, использовалась обширная отечественная и зарубежная литература. Конечно, охватить все стороны этой быстро развивающейся прикладной науки невозможно. Не все направления прикладной геохимии проработаны и освещены в книге в равной степени подробно и основательно. В этом сказались как личный опыт и эрудиция автора, так и неравномерное развитие отдельных направлений, часть из которых (геохимия ноосферы и технологическая геохимия) начала зарождаться только в последние годы.

Многообразие прикладных направлений геохимии предопределило некоторую фрагментарность и неровность изложения, в частности, общие положения сменяются примерами детальных исследований. Все охарактеризованные направления связывает между собой единая теоретическая и методологическая основа, определяющая успех и массовость применения прикладной геохимии. Важнейшим при этом является сочетание двух законов геохимии: закона кларков—средних содержаний химических элементов индивидуальных геологических образований и закона зонального их распределения.

К главным направлениям прикладной геохимии относятся, в первую очередь, поиски месторождений полезных ископаемых, генетическая и технологическая геохимия руд и рудных тел, геохимические основы металлогении и прогноза, индикаторные свойства химических элементов в геологических процессах, радиогеохронология, геохимия ноосферы. При описании геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых главное внимание уделено литохимическим поискам по первичным ореолам, так как здесь автор располагает наиболее обширным материалом. Кроме того, в настоящее время поиски по первичным ореолам получили широкое распространение во всем мире. В геохимии собственно рудных образований охарактеризованы закономерности распределения элементов-примесей в рудных телах, имеющие большое не только практическое, но и генетическое значение, приведен новый структурно-геохимический метод изучения околорудных метасоматитов. Сделана попытка осмыслить цели и задачи технологической геохимии.

В важнейшей области приложения геохимии—металлогении и прогнозе рудных месторождений—основное внимание обращено на необходимость развития стереометаллогенических исследований. Изложены результаты по этому вопросу, полученные в рудных провинциях Алтая и Урала. При изучении различных геологических процессов велика роль геохимических индикаторов—рассеянных элементов, радиоактивных и стабильных изотопов. На большом числе примеров, взятых, главным образом из литературных источников, показано значение геохимии в изучении взаимодействия вещества мантии и коры, процессов геодинамики и магматизма, осадкообразования, метаморфизма, рудообразова-

ния, деятельности различных вод и флюидов, в раскрытии и интерпретации закономерностей и механизмов управляющих этими процессами.

Самостоятельное радиогеохронологическое направление представлено в книге оригинальными материалами исследования геохимических возможностей и ограничений применения калий-аргонового метода датирования пегматитов и продуктов метаморфизма, а также статистическими данными изучения рубидий-стронциевой системы.

Общеизвестна актуальность проблемы ужасающего загрязнения окружающей среды. Теория и методы прикладной геохимии в этом случае приобретают кардинальное значение. Поэтому несомненный интерес представляют сведения о миграции химических элементов в связи с деятельностью человека и намечающихся закономерностях этой миграции. В основном, приводятся данные, полученные в результате исследований, проводимых Институтом минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов под руководством Ю.Е. Саета и Э.К. Буренкова.

Как всегда результаты исследований были получены автором не единолично, а при активном участии коллег, помощников и учеников. Конкретное соавторство автор старался указывать по ходу изложения. К числу лиц, без которых не было бы книги в том ее виде, в котором она представлена, в первую очередь, относятся В. Д. Баранов, Э. Н. Баранов, Э. К. Буренков, А. А. Головин, С. В. Григорян, В. В. Иванов, Г. И. Кондрашкова, Ф. Я. Корытов, С. М. Кравченко, Э. С. Кравченко, А. А. Краснобаев, А. А. Кременецкий, Л. Н. Лисогор, Р. И. Лутков, В. Г. Максенов, В. И. Морозов, Л. В. Овчинникова, В. М. Рыфтин, Т. И. Рябова, Ю. Е. Сает, С. Е. Селиванов, Ю. С. Скрябин, Н. А. Солодов, А. И. Степанов, М. С. Траянова, Г. Э. Федотова, Н. Ф. Челишев. Автор приносит всем им глубокую благодарность.

Глава I ОБЩИЕ ОСНОВЫ

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия значительный прогресс в геологических науках во многом связан с бурным развитием геохимии и широким внедрением в различные геологические исследования геохимических методов. Благодаря применению в геохимии новых и новейших методов исследования вещества, изучения зависимости его состава, строения и свойств от геологических условий нахождения при использовании пространственно-статистического анализа и других логико-математических методов, удалось заметно продвинуться в познании механизмов и закономерностей отдельных природных процессов и причин, ими управляющих.

Впервые понятие *прикладной геохимии* ввел А. Е. Ферсман, который, как никто, умел связывать самые отвлеченные и сложные вопросы геохимии с конкретными задачами обеспечения минерально-сырьевой базы нашей страны. Он писал: «Применение законов и выводов геохимии к проблемам практического характера заставило выдвинуть целую область геохимических дисциплин – прикладную геохимию, которая развивалась в двух направлениях: с одной стороны, законы распределения элементов... приводили нас к очень важным практическим выводам и намечали новые пути поисков, разведок и даже эксплуатации месторождений, с другой стороны – принципы и методы кристаллохимии и теоретической геохимии позволили решать ряд важных и трудных технологических задач... Мы должны особое внимание остановить на топогеохимии – на работах по изучению законов распределения и совместного нахождения элементов в земной коре и связи этих законов с процессами геологического и геохимического характера» [26].

Один из главных вопросов прикладной геохимии – проблема поисков минерального сырья, поисков месторождений полезных ископаемых. «Учение о полезных ископаемых есть часть современной геохимии, и вне методов геохимического и минералогического анализа оно развиваться не может. Отсюда совершенно понятна и огромна роль, роль руководящая во всех стадиях геологической работы по изучению месторождений полезных ископаемых, прежде всего при поисках, где только на основе геохимических идей может идти планомерное накопление материала, в разведках, где приходится учитывать зональное распределение элементов вокруг массивов или по тектоническим линиям, при эксплуатации, где лишь законы геохимии и химии геопроцессов могут дать освещение распространения или изменения рудного комплекса с глубиной и т. д.» [26].

А. Е. Ферсман прозорливо видел и подчеркивал, что «для наших масштабов и для наших темпов только новые геохимические и геофизические методы смогут в ближайшие годы дать стране нужное сырье – в

нужном количестве, нужного качества и в соответствующих местах» [26]. Это писалось в 1938 г., но справедливо и свежо и сейчас, спустя 50 лет. Вслед за А. Е. Ферсманом, мы также уверены, «... что практически проблема поисков полезных ископаемых, по существу своему, проблема чисто геохимическая» [26]. Однако при этом следует всегда помнить, что «геохимический метод имеет значение лишь в тесной и гармонической увязке с методами геологии» [26]. На категорическую необходимость увязки геохимических исследований с геологией неоднократно и настойчиво обращал внимание сам основатель прикладной геохимии. Эта мысль проходит сквозной нитью через все его труды. Он писал, что «... применение идей геохимии к практическим проблемам поисков и разведок весьма эффективно и что геохимия при выявлении ископаемых богатств займет весьма видное место, если она будет умело сочетаться с данными геологического (в первую очередь тектонического), петрографического и стратиграфического характера». Далее А. Е. Ферсман пишет: «Нельзя переоценить роль тектоники в геохимических процессах, и нет никакого сомнения, что только тесная и углубленная связь геотектоники и геохимии может привести к точной формулировке законов распределения и перемещения веществ в земной коре и образования месторождений... Нет никакого сомнения, что точный прогноз при поисках полезных ископаемых должен быть основан прежде всего на хорошем знании петрографического состава пород, тектонических особенностей района, его прошлой геологической истории. Каждое из этих явлений предопределяет тип концентрации химических соединений, и поэтому только глубокий анализ всей геологической картины данного района может помочь геохимику в решении поставленных им задач» [26].

Развитие прикладной геохимии в стране после А. Е. Ферсмана связано с именами А. П. Виноградова, В. Л. Барсукова, А. А. Беуса, И. И. Гинзбурга, С. В. Григоряна, А. Н. Еремеева, Е. М. Квятковского, В. И. Красникова, К. М. Лукашова, В. К. Лукашева, Л. Н. Овчинникова, А. И. Перельмана, В. В. Поликарпочкина, А. А. Саукова, Н. И. Сафронова, А. А. Смыслова, А. П. Соловова, Л. В. Таусона, В. В. Щербины и многих других исследователей. За рубежом важные работы в этой области выполнили Р. И. Аллан, Х. Блум, Р. В. Бойл, Р. Г. Гаррет, Е. Камерон, А. Левинсон, Я. Никол, Дж. С. Уэбб, Х. Е. Хокс и др.

А. Е. Ферсман не только ввел понятие прикладной геохимии, но и заложил ее фундаментальные основы. Дальнейшее развитие прикладной геохимии в основном заключалось в разработке и детализации его идей, намеченных им путей и поставленных проблем. И это несмотря на то, что прикладная геохимия росла и развивалась не только вглубь, но и вширь. Геохимические поиски, геохимия минерального сырья – главный, но не единственный раздел прикладной геохимии. В настоящее время мы с полным правом можем рассматривать *прикладную геохимию как отрасль науки, прилагающую геохимическую методологию, комплекс геохимических методов анализа, синтеза, интерпретации к решению различных задач и проблем геологии, петрологии, тектоники, стратиграфии, учения о полезных ископаемых и других геологических наук, а также задач и проблем технологии минерального сырья, взаимоот-*

ношений человека и природы (экогеохимия, техногеохимия, агрогеохимия).

Кардинальной основой прикладной геохимии являются, с одной стороны, учение о кларках, а с другой – всеобщий закон многоликости геохимической зональности как следствия неизбежной непрерывной дифференциации вещества Земли.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА ЭЛЕМЕНТОВ

Внутреннее строение атома определяет его свойства, а отсюда – распространенность и поведение в геологических процессах. Еще в 1924 г. В. М. Гольдшмидт, основываясь на способности химических элементов концентрироваться в той или иной среде, в той или иной зоне-оболочке Земли и создавать определенные химические соединения в природе, выделил четыре геохимические группы: *литофилы, халькофилы, сидерофилы и атмофилы*. Это, как подтвердилось в дальнейшем, имело глубокий генетический смысл. В. И. Вернадский [6] в основу геохимической систематики положил следующие общие закономерности поведения элементов в земной коре: 1) способность к участию в химических и радиохимических природных процессах; 2) обратимость или необратимость этих процессов; 3) способность создавать химические соединения или молекулы, состоящие из нескольких атомов. От принадлежности к той или иной геохимической группе В. М. Гольдшмидта или к группе В. И. Вернадского во многом зависят индикаторная роль элемента и характер выполняемой им прикладной задачи. В табл. 1 приведен один из возможных вариантов геохимической систематики элементов, в котором объединены классификации В. М. Гольдшмидта и В. И. Вернадского. В нее добавлена *гидрофильная группа*, по А. А. Беусу и др. [2], включающая в себя наиболее характерные элементы гидросферы.

Совершенно естественно, что разделение В. М. Гольдшмидта, основанное на результатах исследования метеоритов, носит общий качественный характер и не всегда может быть применено к конкретным особенностям распространенности и распределения отдельных элементов в земной коре. Его классификация в основном опирается на сходство электронных конфигураций элементов внутри различных групп – распределение электронов на внешних атомных орбиталях. Атмофильные элементы существуют главным образом в виде неионизированных атомов и молекул. В целом, у литофилов валентные электроны находятся над оболочкой из 8 электронов; они стремятся к образованию ионных связей с О. У халькофилов валентные электроны расположены над оболочкой из 18 электронов; для них характерно образование ковалентных связей с S. Внешние валентные электроны редких сидерофилов при определенных химических условиях мало доступны для связи с другими элементами, и они стремятся к существованию в самородном виде. Все это достаточно условно. Некоторые элементы могут принадлежать нескольким группам. Как предположил еще В. М. Гольдшмидт, поведение таких элементов в той или иной ситуации зависит от относительной распространенности Fe, S и O. Это хорошо видно на

Таблица 1

Геохимическая классификация элементов.
По В. М. Гольдшмидту и В. И. Вернадскому

Группы элементов		Ассоциации элементов
по В. М. Гольдшмидту	по В. И. Вернадскому	
Атмофильные	Циклические Инертные газы	H, N, O, C He, Ne, Ar, Kr, Xe
Литофильные	Сильно радиоактивные Циклические	Rn Be, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Sr, Zr, Ba, Hf, W
	Рассеянные Сильно радиоактивные Редкоземельные	Li, Br, Rb, Y, Nb, I, Cs, Ta U, Th, Ra, Ac, Pa La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu
Халькофильные	Циклические	S, Cu, Zn, Ge, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi
	Благородные Рассеянные	Au, Pd In
Сидерофильные	Сильно радиоактивные Циклические	Po Fe, Co, Ni, Mo, P
	Благородные	Ru, Rh, Os, Ir, Pt
Гидрофильные		O, H, Cl, Br, I, S

примере халькофилов, образующих в зависимости от соотношения в минералообразующей среде химических потенциалов O и S соединения с O или с S. По этому принципу Е. Садецкий-Кардош даже разделяет группу халькофилов на две: сульфидо- и оксихалькофильную.

При обилии железа Ni и Co являются сидерофильными (концентрируются в железной фазе метеоритов), тогда как Cr становится халькофильным, присоединяясь к сульфидной составляющей. В земной коре Ni и Co становятся халькофильными и ассоциируют с S, в то время как Cr приобретает литофильный характер и тяготеет к O. Одним из объяснений этому отличию от метеоритов служит суждение, что в земной коре Fe распространено менее O и S [4]. Однако это не совсем верно. В земной коре серы значительно меньше железа и в этих условиях по своему поведению, особенно при образовании рудных месторождений, совершенно закономерно к сидерофилам принадлежат элементы семейства железа (выделяемого в классификациях А. Е. Ферсмана и А. Н. Заварицкого), в которое входят Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni.

Существует еще ряд геохимических классификаций элементов (Г. Вашингтон, Г. Берг, А. Е. Ферсман, Е. Садецкий-Кардош и др.). Для практических целей удобна классификация А. Н. Заварицкого [28], выделившего, при особом положении H, десять групп.

1. Благородные газы.
2. Элементы горных пород.
3. Элементы магматических эманаций.
4. Элементы семейства железа.
5. Редкие элементы.
6. Радиоактивные элементы.
7. Платиноиды.

8. Элементы сульфидных руд.
9. Металлоиды.
10. Тяжелые галоиды.

Это деление, основанное на поведении химических элементов в земной коре в то же время закономерно отражает зависимость от строения атома: каждая выделенная А. Н. Заварицким группа занимает определенное место в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Для прикладных целей полезна также классификация А. И. Перельмана [20], основанная на свойствах, определяющих поведение химических элементов в земной коре и их миграционную способность. В ней выделено девять групп, часть из которых совпадает с прежними классификациями.

Особое место в миграции химических элементов занимает биосфера. Многие химические элементы и их радиоактивные и стабильные изотопы входят в тех или иных количествах в состав всех живых организмов. В различных организмах установлено содержание более 60 элементов. Некоторые сравнительные количественные данные приведены в табл. 47 (гл. VII). По своему влиянию на флору и фауну, на живые организмы выделяют биофильные и биофобные элементы. Их подразделяют на три группы: элементы макро- и микропитания и несущественные элементы. Количества макро- и микроэлементов, необходимые для жизненного цикла организмов, имеют свои пределы, при превышении которых они могут становиться токсичными. Несколько подробнее об элементах биосферы будет сказано в гл. VII.

ВИДЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Химический элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра – сложное явление. Атомы – мельчайшие частицы, сохраняющие свойства химических элементов, состоят из различных сочетаний нуклонов (протонов и нейтронов) в их ядрах (нуклидах). В зависимости от характера сочетания различают три типа нуклидов: изотопы – нуклиды с одинаковым числом протонов в ядре, т.е. принадлежащие одному химическому элементу; изобары – нуклиды с одинаковым массовым числом, отличающимся числом протонов; изотоны – нуклиды, имеющие одинаковое число нейтронов, но разное число протонов.

Вид существования обусловлен внутренними свойствами химического элемента, форма нахождения – внешней средой. Различное сочетание этих двух факторов определяет поведение химического элемента в геологических процессах, пути его миграции в земной коре и условия накопления, а тем самым – разнообразные индикаторные возможности. По виду существования изотопы делят на стабильные (устойчивые) и нестабильные (радиоактивные). Естественных изотопов 340, из них 273 относят к стабильным, хотя некоторые из них проявляют очень слабую радиоактивность. Строго говоря, большинство известных изотопов неустойчиво, но обладает весьма малыми скоростями распада, неуловимыми современной измерительной техникой. По мере совершенствования измерений количество выявленных радиоактивных изотопов постепенно растет.

Радиоактивность – самопроизвольный переход ядер нестабильных атомов в более стабильное состояние. При этом переходе происходит излучение α -частиц – ядер ${}^4\text{He}$, β -частиц – потоков электронов и γ -квантов – электромагнитное излучение; могут выделяться и рентгеновские лучи. У K, V, Te и La наблюдается также K-захват (β^+ -позитронный распад). Испускание α - или β -частиц приводит к изменению заряда ядра и, следовательно, химических свойств атома. При испускании α -частицы атомный номер уменьшается на две единицы, а массовое число – на четыре единицы. При испускании β -частицы атомный номер возрастает на единицу, а при K-захвате, наоборот, уменьшается на единицу.

Радиоактивные изотопы (табл. 2) в прикладной геохимии имеют особое значение. Они позволяют получать информацию не только о времени того или иного события, но и генетическую, в частности, на основе измерения так называемого первичного соотношения радиогенный изотоп – стабильный дочерний изотоп, относящегося к началу кристаллизации изучаемого минерала или породы. Радиогенные изотопы Sr, Nd, Pb, He, Ar все чаще используют в качестве геохимических индикаторов самых различных геологических процессов. Однако следует сказать, что, хотя мы и оперируем с цифрами, т.е. получаем количественные данные, из-за неопределенности в знании прошедших событий вынуждены прибегать к различным допущениям и строить несколько альтернативных моделей поведения элементов, связывающих содержания радиогенных изотопов в породах с теми или иными процессами их образования и изменения в ходе эволюции земной коры и верхней мантии.

Кроме того, в космических условиях материнские U, Th, Rb и K отличаются от дочерних Pb, Rb и Ar разной степенью стойкости (летучести), поэтому очень трудно, если вообще возможно, отличить вариации в соотношениях U-Pb, Th-Pb, Rb-Sr, K-Ar, вызванные космическими процессами образования планеты в догеологический период, от вариаций, обусловленных интересующими нас внутренними геологическими процессами. Пара Sm-Nd из-за близости их свойств характеризуется большей стойкостью по сравнению с другими радиогеохронометрами длительного действия, и их отношение для системы земная кора – мантия более достоверно.

Широко используемые в настоящее время методы радиогеохронологии (ядерной геохронологии) опираются на количественное сопоставление содержаний радиоактивного материнского и радиогенного дочернего изотопов в изучаемом объекте. В основе лежит использование закона радиоактивного распада:

$$dN/dt = -\lambda N,$$

где N – число материнских радиоактивных атомов, сохранившихся по прошествии времени t ; λ – константа распада, характеризующая вероятность распада материнского атома в единицу времени.

Величина N определяется по уравнению:

$$N = N_0 \exp(-\lambda t),$$

Естественные долгоживущие радиоизотопы

Материнский изотоп			Распространенность, %	Тип распада	Константа распада λ , лет ⁻¹	Период полураспада, лет	Дочерний стабильный изотоп		
символ	порядковый номер	масса					масса	порядковый номер	символ
K	19	40	0,0119	β (89%)	$4,962 \cdot 10^{-10}$	$1,25 \cdot 10^9$	40	20	Ca
				K (11%)	$0,581 \cdot 10^{-10}$	—	40	18	Ar
V	23	50	0,25	β (30%)	—	$6 \cdot 10^{15}$	50	24	Cr
				K (70%)	—	—	50	22	Ti
Rb	37	87	27,85	β	$1,42 \cdot 10^{-11}$	$4,88 \cdot 10^{10}$	87	38	Sr
In	49	115	95,77	β	—	$6 \cdot 10^{14}$	115	50	Sn
Te	52	123	0,87	K	—	$1,2 \cdot 10^{13}$	123	51	Sb
La	57	138	0,089	K (70%)	$4,59 \cdot 10^{-12}$	$1,12 \cdot 10^{11}$	138	56	Ba
				β (30%)	$2,58 \cdot 10^{-12}$	—	138	58	Ce
Ce	58	142	11,07	α	—	$5 \cdot 10^{15}$	138	56	Ba
Nd	60	144	23,87	α	—	$2,4 \cdot 10^{15}$	138	58	Ce
Nd	60	150	5,60	β	—	10^{16}	150	62	Sm
Sm	62	147	15,07	α	$6,54 \cdot 10^{-12}$	$1,05 \cdot 10^{11}$	143	60	Nd
Gd	64	152	0,20	α	—	$1,1 \cdot 10^{14}$	148	62	Sm
Lu	71	176	2,60	β	$1,94 \pm 0,07 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{10}$	176	72	Hf
Hf	72	174	0,163	α	—	$2 \cdot 10^{15}$	170	70	Yb
Re	75	187	62,93	β	—	$4,3 \cdot 10^{10}$	187	76	Os
Pt	78	190	0,0127	α	—	$6,9 \cdot 10^{11}$	186	76	Os
Th	90	232	100	α, β	$4,9475 \cdot 10^{-11}$	$1,41 \cdot 10^{10}$	208	82	Pb + 6He
U	92	235	0,714	α, β	$9,8485 \cdot 10^{-10}$	$7,07 \cdot 10^8$	207	82	Pb + 7He
U	92	238	99,28	α, β	$1,55125 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^9$	206	82	Pb + 8He
U	92	238	»	α, β	$1,42 \cdot 10^{-17}$	—	136	54	Xe

где N_0 – первоначальное число материнских радиоактивных атомов.

Основное уравнение геохронологии имеет вид:

$$D/P = \exp(\lambda t) - 1,$$

где D – современное число дочерних атомов, образовавшихся за время t ; P – современное число материнских атомов.

Отсюда изотопный возраст вычисляется по уравнению:

$$t = (1/\lambda) \ln(1 + D/P).$$

Наибольшее распространение получили в радиогеохронологии уран-торий-свинцовый, рубидий-стронциевый и калий-аргоновый методы, все шире внедряют самарий-неодимовый. В последние годы начали применять также лютетий-гафниевый метод, основанный на β -распаде изотопа ${}^{176}\text{Lu}$. Уран-торий-свинцовый метод включает в себя три независимые разновидности, основанные на распаде трех материнских изотопов – ${}^{238}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$, ${}^{232}\text{Th}$ с образованием соответственно трех стабильных дочерних изотопов свинца – ${}^{206}\text{Pb}$, ${}^{207}\text{Pb}$, ${}^{208}\text{Pb}$.

Для расчета возраста минерала применяют следующие формулы:

$$t_I = (1/\lambda_{238U}) \ln(1 + {}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U});$$

$$t_{II} = (1/\lambda_{235U}) \ln(1 + {}^{207}\text{Pb}/{}^{235}\text{U});$$

$$t_{III} = (1/\lambda_{232Th}) \ln(1 + {}^{208}\text{Pb}/{}^{232}\text{Th}).$$

Для расчета возраста Rb-Sr методом используют уравнение

$$t = (1/\lambda_{87Rb}) \ln(1 + {}^{87}\text{Sr}/{}^{87}\text{Rb}).$$

Широко применяют изохронный Rb-Sr метод (модель Николайсена), основанный на использовании когенетичных разновозрастных проб, при котором уравнение

$$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_t = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0 + ({}^{87}\text{Rb}/{}^{86}\text{Sr})_t [\exp(\lambda_{87Rb}t) - 1]$$

представляет собой уравнение прямой линии ($y = a + bx$), наклон которой b равен:

$$b = \text{tg } \alpha = \exp(\lambda_{87Rb}t) - 1,$$

а отрезок a , отсекаемый ее пересечением с осью ординат, составляет:

$$a = ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0.$$

Возраст анализируемой серии проб, образующих изохрону, можно вычислить по уравнению:

$$t = \frac{1}{\lambda_{87Rb}} \ln(1 + \text{tg } \alpha).$$

Имеются и другие расчетные модели. Расчет возраста для Sm-Nd и Lu-Hf методов тождествен применяемому для Rb-Sr метода. Калий-аргоновый возраст рассчитывается по уравнению:

$$t = \frac{1}{\lambda_K + \lambda_{Ar}} \ln \left(1 + \frac{1 + \lambda_K/\lambda_{Ar} {}^{40}\text{Ar}}{\lambda_K/\lambda_{Ar} {}^{40}\text{K}} \right).$$

Известен также ксенон-урановый метод, основанный на определении количества ксенона в урансодержащих минералах как продукта спонтанного деления ${}^{238}\text{U}$. Для определения возраста в пределах последних 450 тыс. лет и скорости седиментации морских осадков используют разновидность иониевого метода, основанного на неравновесных соотношениях ${}^{230}\text{Th}$, ${}^{232}\text{Th}$, ${}^{238}\text{U}$, ${}^{231}\text{Pa}$, ${}^{226}\text{Ra}$.

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ

Число стабильных изотопов, составляющих отдельные химические элементы, различно и колеблется от одного до десяти. Возможность вариации количественных соотношений стабильных изотопов в элементе и ее большое значение для геологии предвидел В. И. Вернадский [6] еще в 1925 г. Х. В. Бриско и П. Л. Робинсон заметили, что атомная масса V меняется в зависимости от источника. В 1932 г. А. Холмс предложил использовать колебания изотопного состава Ca при петрогенетических исследованиях. Широкие изотопные исследования последних десятилет-

ний показали не только массовое смещение изотопных соотношений у легких и средних элементов в зависимости от условий их образования и нахождения, но и большую индикаторную роль этих смещений при генетической интерпретации условий и механизмов различных геологических процессов.

Принципиально разделение изотопов в геохимических процессах возможно для всех элементов периодической системы, но в настоящее время оно обнаружено лишь у ограниченного их числа. К таким изотопам – индикаторам в первую очередь относят H , O , C , S , в меньшей степени B , N , Cl и др. (табл. 3). Наблюдаемое изотопное разделение у стабильных элементов вызывается рядом природных процессов, систематизированных в табл. 4, где наряду с массой, различие в которой обуславливает изотопный эффект, указан также и ядерно-спиновый (магнитный) изотопный эффект. Возможность возникновения ядерно-спиновых изотопных эффектов, обнаруженная недавно Э. М. Галимовым, значительно расширяет пределы вариаций изотопного состава тяжелых элементов и, тем самым, индикаторные возможности изотопной геохимии. К числу элементов, которые имеют благоприятные для анализа пары стабильных изотопов, различающихся ядерными спинами, принадлежат: рудные элементы – Ti , V , Cr , Ni , Mo , Sn , W , Pt , Hg , Pb , U ; рассеянные элементы – Te , Nd , Gd , Dy , Er , Yb , Lu , Hf , Os , Ge , In , Se , Ir , Ru , Pd , Cd . Породообразующие элементы (O , Si , Mg , Ca , Fe) также имеют пары изотопов с разными ядерными спинами.

Фракционирование изотопов в природных процессах происходит в результате обменных реакций типа $aA_1 + bB_2 \rightleftharpoons aA_2 + bB_1$ [a и b – число молекул веществ A и B , участвующих в реакции; индексы 1 и 2 указывают, что молекула содержит преимущественно легкий (1) или тяжелый (2) изотопы]. Константа равновесия такой реакции обычно выражается через коэффициент фракционирования α , который при фракционировании изотопов между двумя веществами A и B определяется как $\alpha_{A-B} = R_A/R_B$ (R_A и R_B – отношение изотопов в веществах A и B соответственно). Смещения (сдвиги) в изотопных отношениях выражаются через величину

$$\delta = [(R_{обр} - R_{ст})/R_{ст}] 1000,$$

где $R_{обр}$, $R_{ст}$ – отношение тяжелого изотопа к более легкому соответственно в образце и стандарте.

Величины α и δ связаны между собой уравнением

$$\alpha_{A-B} = \frac{1 + \delta_A/1000}{1 + \delta_B/1000} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B}.$$

Для удобства представления, особенно графического, данных по изотопному фракционированию (‰) часто используют величину $10^3 \ln \alpha$, что примерно соответствует разности $\delta_A - \delta_B$ [24].

Природные вариации изотопного состава серы

В целях объективной оценки колебаний соотношения стабильных изотопов распространенных химических элементов как возможных по-

Изотопы-индикаторы

Элементы	Изотопы	Распространенность, %	Индикаторное отношение	Мировой стандарт индикаторного отношения	Интервал колебаний изотопных отношений, от – до	Период полураспада, лет	Характеристика мирового стандарта
H	1	99,9844	D/H	$15,576 \cdot 10^{-5}$			Океаническая вода (среднее) Дистиллированная вода, р. Потомак (США) Снеговая вода, Йеллоустонский парк (США) Антарктические атмосферные осадки
	2(D)	0,0156		$15,03 \cdot 10^{-5}$			
	3(T) радио- генный					12,5	
Li	6	7,52	${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$				
	7	92,48					
B	10	18,98	${}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}$				
	11	81,02					
C	12	98,892	${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$	$1123,72 \cdot 10^{-5}$	$\delta^{13}\text{C} - 38... + 40\text{‰}$		Кальций окаменелости Bellemmitella americana позднего мела, шт. Южная Каролина (США)
	13	1,108					
	14 радио- генный						
N	14	99,64	${}^{14}\text{N}/{}^{15}\text{N}$				Атмосферный азот
	15	0,36					
O	16	99,763	${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$	$199,34 \cdot 10^{-5}$			Океаническая вода (среднее) Дистиллированная вода, р. Потомак (США) Снеговая вода, Йеллоустонский парк (США) Антарктические атмосферные осадки
	17	0,0357		$197,74 \cdot 10^{-5}$			
	18	0,1995		$194,58 \cdot 10^{-5}$			
				$188,39 \cdot 10^{-5}$	$\delta^{18}\text{O} - 40... + 40\text{‰}$		
Mg	24	76,8	${}^{24}\text{Mg}/{}^{25}\text{Mg}$				
	25	10,15					
Si	26	11,06	${}^{24}\text{Mg}/{}^{26}\text{Mg}$ ${}^{30}\text{Si}/{}^{28}\text{Si}$				
	28	92,27					
	29	4,68					
	30	30,05					
S	32	95,1	${}^{32}\text{S}/{}^{34}\text{S}$	22,20			Троилит (FeS) железного метеорита, Каньон Дьявола (США)
	33	0,74					
	34	4,2					
	36	0,016					
K	39	93,08	${}^{39}\text{K}/{}^{41}\text{K}$				
	40	0,049					
	радио- генный						
He	41	6,91	${}^4\text{He}/{}^3\text{He}$				
	3	$10^{-4} - 10^{-5}$					
Ne	4	100	${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$				
	20	20,514					
Ar	21	0,266	${}^{36}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar}$				
	22	9,22					
Kr	36	0,337	${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$ ${}^{83}\text{Kr}/{}^{86}\text{Kr}$				
	38	0,063					
	40	99,600					
Kr	78	0,354	${}^{78}\text{Kr}/{}^{86}\text{Kr}$				
	80	2,27					
	82	11,56					
	83	11,55					
	84	56,90					
	86	17,37					

Элементы	Изотопы	Распространенность, %	Индикаторное отношение	Мировой стандарт индикаторного отношения	Интервал колебаний изотопных отношений, от — до	Период полураспада, лет	Характеристика мирового стандарта						
Xe	124	0,096	$^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	0,295—0,330									
	126	0,090											
	128	1,92											
	129	26,44											
	130	4,08											
	131	21,18											
	132	26,89											
	134	10,44											
	136	8,87											
	Sr	84						0,56	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	0,0698—0,1			
		86						9,86					
		87						7,02					
	Hf	88						82,56	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	0,2822119—0,283476	$2 \cdot 10^{15}$		
174		0,18											
176		5,20											
177		18,50											
178		27,14											
179		13,75											
180		35,24											
182	—												

Систематика изотопных эффектов. По Э. М. Галимову (1979)

Свойство, различие в котором обуславливает изотопное фракционирование	Изотопный эффект	
	Тип	Разновидность
Масса	Инерциальный (корпускулярный)	Гравитационный Диффузионный Электромагнитный (разделение ионов в электрическом и магнитном поле)
	Корпускулярно-химический Химический	Фазовый Адсорбционный Термодинамический Кинетический Фотохимический Туннельный
Спин, магнитный момент	Ядерно-химический	Ядерно-спиновый К-захват

казателей механизма и условий формирования разнообразных геологических образований нами, совместно с Т. В. Рябовой, проведено геологостатистическое исследование вариаций изотопного состава серы. На результатах этого исследования остановимся подробнее. Изменение отношения $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ весьма прочно вошло в арсенал современных методов геологии, особенно при изучении рудных месторождений. Существует обширная, непрерывно пополняющаяся литература, и уже накоплен значительный экспериментальный материал, который подкрепляет теоретические основы геологического приложения метода и дает возможность провести статистическое сопоставление зависимости величины $\delta^{34}\text{S}$ от условий образования соответствующего минерала.

Результаты статистического сопоставления

В простейшую статистическую обработку включено свыше 6 тыс. значений $\delta^{34}\text{S}$, опубликованных в нашей и зарубежной печати и относящихся к более чем двум десяткам распространенных серосодержащих минералов (пирит, халькопирит, сфалерит, галенит, пирротин, барит и др.), которые характеризуют все известные генетические группы рудных месторождений, отдельные типы месторождений нерудных полезных ископаемых, а также примесные сульфиды различных горных пород. Одновременно сравнивались данные по различным серным компонентам (H_2S , HS^- , SO_2 , SO_3 , SO_4^{2-} , S^0) вод разного происхождения, эвапоритов различного возраста, вулканических эксгаляций.

Использованные данные получены в лабораториях СССР, США, Японии, Великобритании, Канады, Франции, Индии, ФРГ, Австралии, Польши, ЧСФР, а также некоторых других стран и характеризуют геологические объекты всех континентов. Распределение значений $\delta^{34}\text{S}$ внутри генетических групп месторождений, геологических формаций, рудных провинций и прочих выборок аппроксимируется нормальным законом. Основные полученные результаты приведены на рис. 1.

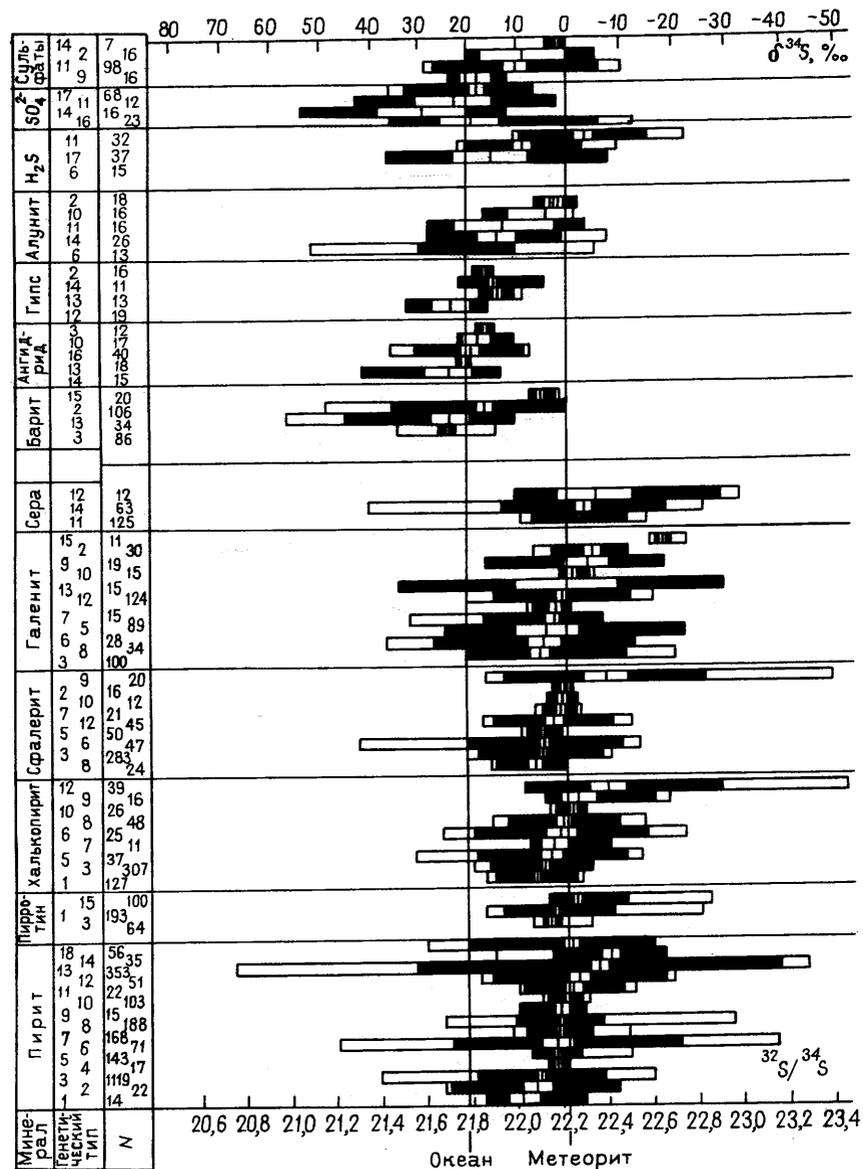
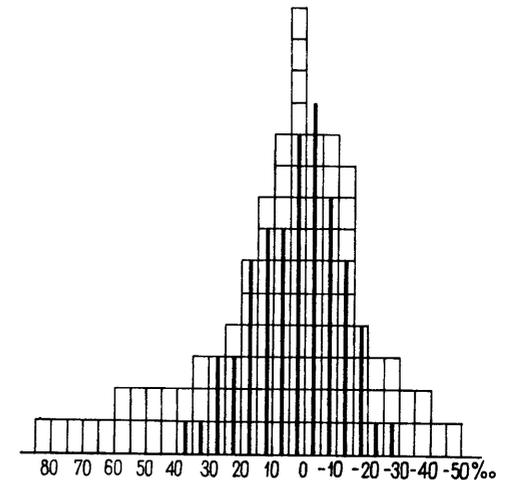


Рис. 1. Изотопный состав S месторождений и ассоциаций различного генезиса. Показаны фактический разброс значений, среднее, точность среднего, толерантные пределы при уровне значимости 0,05 (зачернено). 1 – магматические месторождения; 2 – телетермальные ртутные месторождения; 3 – колчеданные месторождения; 4 – золотоносные конгломераты; 5 – жильные полиметаллические месторождения; 6 – скарновые месторождения Fe, Cu, Zn, Pb; 7 – кварцево-жильные золоторудные месторождения; 8 – вкрапленность в интрузивных породах; 9 – метасоматические полиметаллические месторождения; 10 – месторождения медно-порфирирового типа; 11 – вулканические эксгалляции; 12 – стратиформные медные и полиметаллические месторождения; 13 – сингенетичная вкрапленность и конкреции в осадочных породах; 14 – месторождения самородной серы; 15 – карбонатитовые месторождения; 16 – эвапориты; 17 – воды нефтяных областей; 18 – месторождения каменного угля; N – число определений

Рис. 2. Повторяемость значений $\delta^{34}\text{S}$ пирита и галенита (черное) в генетических типах рис. 1



Амплитуда колебания $\delta^{34}\text{S}$ у минералов достигает 1,7%. Данные диаграммы на рис. 1 наглядно свидетельствуют о большом разбросе значений $\delta^{34}\text{S}$ у всех проанализированных минералов и растворенных веществ, лежащем в одном и том же интервале для всех сульфидов и для всех сульфатов всех выделенных генетических групп и типов. Наиболее распространенные величины $\delta^{34}\text{S}$, близкие у сульфидов к метеоритному стандарту, – сквозные для многих генетических типов месторождений и ассоциаций (рис. 2).

Таким образом, одинаковое значение $\delta^{34}\text{S}$ может быть присуще сульфидам (аналогично и сульфатам), входящим в самые различные ассоциации и образованным разными путями. В то же время, разброс значений $\delta^{34}\text{S}$ в пирите, каком-либо другом рудообразующем минерале в пробах, относящихся к разным участкам одного и того же месторождения, обычно перекрывает различие в величинах (не только единичных, но и средних) месторождений разных генетических типов. Так, по данным Ф. К. Шипулина и В. И. Виноградова, для пирита руд Дашкесанского скарнового месторождения изотопный состав S колеблется в пределах почти 0,9%: $\delta^{34}\text{S}$ от +47,0‰ до -40,2‰. Что касается средних значений $\delta^{34}\text{S}$, то их равенство статистически установлено для всех главных минералов значительного числа генетических групп месторождений и ассоциаций.

Все эти данные совершенно однозначно показывают, что набор того или иного количества цифр соотношения изотопов S еще не является основанием для каких-либо генетических суждений и интерпретаций, касающихся изучаемого объекта. Достаточно ясно, что не только по единичным значениям $\delta^{34}\text{S}$, но и по корректным средним совокупностям этих значений нельзя судить об условиях образования анализируемого минерала и о происхождении той минеральной (рудной или иной) ассоциации, которая характеризуется данной совокупностью проб. Нельзя вынести суждение и об источнике серы, формирующей то или иное месторождение или минеральный парагенезис.

Иногда обращают внимание на то, что генетическую информацию

Зависимость среднего значения $\delta^{34}\text{S}$
пирита колчеданных месторождений СССР от их изотопного возраста

Рудная провинция	Число определений	Изотопный возраст, млн лет	$\delta^{34}\text{S}$, ‰
Карелия	143	1870	-0,3
Урал	501	310-360	+0,9
Алтай	107	290	+1,4
Кавказ (мезозой)	142	140-170	+3,7

содержат не столько собственно величины $\delta^{34}\text{S}$ как таковые, сколько диапазон их разброса. Разброс единичных значений $\delta^{34}\text{S}$, выраженный через стандартное отклонение или толерантные пределы (см. рис. 1), у отдельных сульфидов действительно заметно варьирует и для разных генетических групп может различаться на порядок и более. Наименьшие колебания единичных цифр наблюдают у минералов медно-порфировых месторождений при средних значениях, наиболее близких к метеоритному стандарту. Мала стандартные отклонения величины $\delta^{34}\text{S}$ у ряда сульфидов кварцево-жильных золоторудных месторождений, пирита золотоносных конгломератов, галенита карбонатитов, сфалерита телермальных ртутных месторождений, пирита и сфалерита жильных полиметаллических месторождений. Наибольший разброс цифр $\delta^{34}\text{S}$ у пирита и галенита вкрапленников в осадочных породах, хотя среднее $\delta^{34}\text{S}$ галенита в этом случае совпадает с метеоритным стандартом. Большие стандартные отклонения и у галенита из месторождений скарнового типа, известных длительностью и многоэтапностью формирования. Во всех прочих случаях стандартные отклонения $\delta^{34}\text{S}$ достаточно близки и колеблются в пределах 4-9‰.

Таким образом, как в средних значениях $\delta^{34}\text{S}$, так и в размахе отклонений частных величин от этого среднего, статистически можно уловить некоторые тенденции. Но для этого необходимо набрать представительный и статистически значимый материал. Что видно из сопоставления больших выборок, то пройдет незамеченным или (что значительно хуже) будет искажено при использовании ограниченного числа данных, относящихся к небольшому количеству изучаемых объектов.

Разброс значений $\delta^{34}\text{S}$ всех сульфидов и сульфатов лежит в одной и той же зоне. У ряда групп наблюдается равенство дисперсий $\delta^{34}\text{S}$, хотя в целом по разбросу значений этой величины, как уже было сказано, проявляется и дифференциация отдельных генетических выборок. Соотношения $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов и сульфидов, как частные, так и средние по месторождениям и генетическим группам, варьируют в заметных пределах. Коэффициент фракционирования в системе сульфид-сульфат, рассчитанный по формуле $\alpha = 1 + (\delta^{34}\text{S}_{\text{сульфат}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{сульфид}})$, колеблется от 1,007 (месторождения каменного угля) и 1,008 (карбонатиты) до 1,027 (конкреции в осадочных отложениях) и 1,026 (месторождения самородной серы). В прочих группах он принимает промежуточные значения. При $\delta^{34}\text{S}$, среднем для сульфидов генеральной выборки равном +2,3‰ и среднем для сульфатов этой выборки +16,5‰, средний коэффициент фракционирования равен 1,014. Достаточная репрезентативность генеральной выборки дает возможность предположить, что не только сульфаты, но и сульфиды земной коры закономерно обогащены тяжелым изотопом S по сравнению с метеоритной S, отвечающей подкоровому веществу.

Наибольшее число цифр опубликовано для пирита месторождений колчеданной формации, и по ним можно попытаться проследить вариации значений $\delta^{34}\text{S}$ в пространстве и во времени. По материалам, относящимся к месторождениям различных провинций СССР, наблюдается некоторое утяжеление S пирита колчеданных месторождений с

течением времени. Изменения невелики (в пределах 0,04% для средних значений), но они отчетливо передают тенденцию. Как видно из табл. 5, среднее значение $\delta^{34}\text{S}$ меняется от -0,3‰ для пирита докембрийских серно-колчеданных месторождений Карелии до +3,7‰ для пирита мезозойских колчеданно-полиметаллических месторождений Кавказа.

Статистический анализ показывает отсутствие какой-либо возможности генетических интерпретаций и геологических выводов по ограниченному набору и комбинациям этих цифр. Следует отметить, что к такому заключению можно прийти и без статистического исследования, так как оно вытекает из самой природы изучаемого параметра и из эффекта воздействия на него суммы факторов, которое неизбежно в любой обстановке.

Факторы, влияющие на изотопный состав минералов

Процессы, приводящие к изотопному фракционированию, регулируют те же законы и факторы, которые регулируют обычные химические реакции. Изотопный состав серы в исходном рудообразующем растворе или в какой-либо другой привносящей и взаимодействующей среде, а также в отлагающихся серосодержащих минералах зависит от весьма большого числа факторов и контролируется термодинамическими и физико-химическими условиями, при которых совершается каждый отдельный акт минерало- и рудообразования. Это убедительно показали Х. Сакаи, Х. Омото, Р. Рай и др.

Каждая цифра $\delta^{34}\text{S}$ отражает результирующее, часто разнонаправленное влияние различных факторов. Число факторов, участвующих в появлении той, а не иной цифры, как и число комбинаций факторов, приводящих к одной и той же цифре, может быть различным и не всегда доступным не только для измерения, но и для простого учета. Чтобы избежать иллюзий и приблизиться к истине, необходимо разобраться в степени и направленности влияния на изотопные соотношения всех известных нам факторов. Следует изучить закономерности изменения этих соотношений и зависимость их от геологической обстановки, технологии и механизмов протекания различных геологических процессов.

Факторы, влияющие на изотопный состав образующегося минерала, можно подразделить на внутренние и внешние. К *внутренним факторам* относятся форма нахождения серы и тип соединения, в которое она

входит. В соответствии со статистической теорией химических равновесий изменения соотношения изотопов реагирующих веществ определяются различием в величинах колебательных энергий их молекул. Отсюда, независимо от условий образования и внешних факторов, различные типы соединений серы (при прочих равных условиях) всегда будут характеризоваться разным соотношением ее изотопов. Изотопные свойства соединений серы при обычных температурах были определены в 50-х годах А. Таджем и Э. Ходом, а для более высоких температур – Х. Сакаи.

В качестве одного из следствий влияния энергетических свойств молекул выступает важная закономерность, выражающаяся в том, что чем более окислено соединение серы, тем больше в нем содержание тяжелого изотопа, т. е. по величине $\delta^{34}\text{S}$ образуется ряд $\text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_3 > \text{SO}_2 > \text{S}^0 > \text{S}^{2-}$. Различие между крайними членами ряда, при прочих равных условиях, может достигать 0,8% и более. Зависимости величины $\delta^{34}\text{S}$ от типа соединения проявляется и в природных системах, что нашло отчетливое отражение в полученных нами статистических данных. Весьма интересным и важным для ряда $\text{H}_2\text{S} - \text{S}^0 - \text{SO}_2 - \text{SO}_3 - \text{SO}_4^{2-}$ оказалось совпадение различия в средних $\delta^{34}\text{S}$ с теоретическим, расчетным. Как видно из рис. 3, в этом ряду находится и пирит, $\delta^{34}\text{S}$ которого, как среднее большого числа значений ($n = 2380$), также совпадает с расчетным.

Соотношение $\delta^{34}\text{S}$ статистического и теоретического не зависит от температуры, оно одинаково во всем расчетном диапазоне (300–800 К). Таким образом, исходя из установленных зависимостей, можно утверждать, что рассчитанные теоретически колебания соотношения $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ в разных типах соединений серы сохраняются и в природных условиях, обуславливая расхождение в величинах $\delta^{34}\text{S}$, достигающее нескольких десятых процента. Для значений $\delta^{34}\text{S}$, лежащих на прямой $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_4^{2-}$ (см. рис. 3), при данной температуре влияние внешних факторов равно нулю. По степени и направленности отклонения от этой прямой фигуративных точек, характеризующих различные генетические типы или конкретные объекты, можно судить о степени и направленности влияния различных внешних факторов на полученную величину $\delta^{34}\text{S}$.

Сосуществующие разные типы соединений образуют характерные ассоциации в месторождениях с неизбежным фракционированием изотопов серы между ними и тем самым являются хорошими свидетелями условий образования таких ассоциаций. Особенно показательны в этом отношении могут быть пары сульфид–сульфат. В пределах одного месторождения коэффициент фракционирования α между пиритом и ангидритом, например, может достигать 1,017 и более. В различных генетических группах он колеблется от 1,007 до 1,027, составляя в среднем по выборке 1,014. От типа к типу $\delta^{34}\text{S}$ меняется довольно закономерно. В месторождениях эндогенной «чистой» линии он растет с увеличением доли тяжелого изотопа как в сульфиде, так и в сульфате; в последнем рост $\delta^{34}\text{S}$ при этом заметно больший. В месторождениях сложного генезиса и типичных для осадочно-экзогенного цикла α растет за счет облегчения S сульфидов при примерно постоянном соотношении $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ сульфатов. Влияние внутренних свойств обуславливает различие

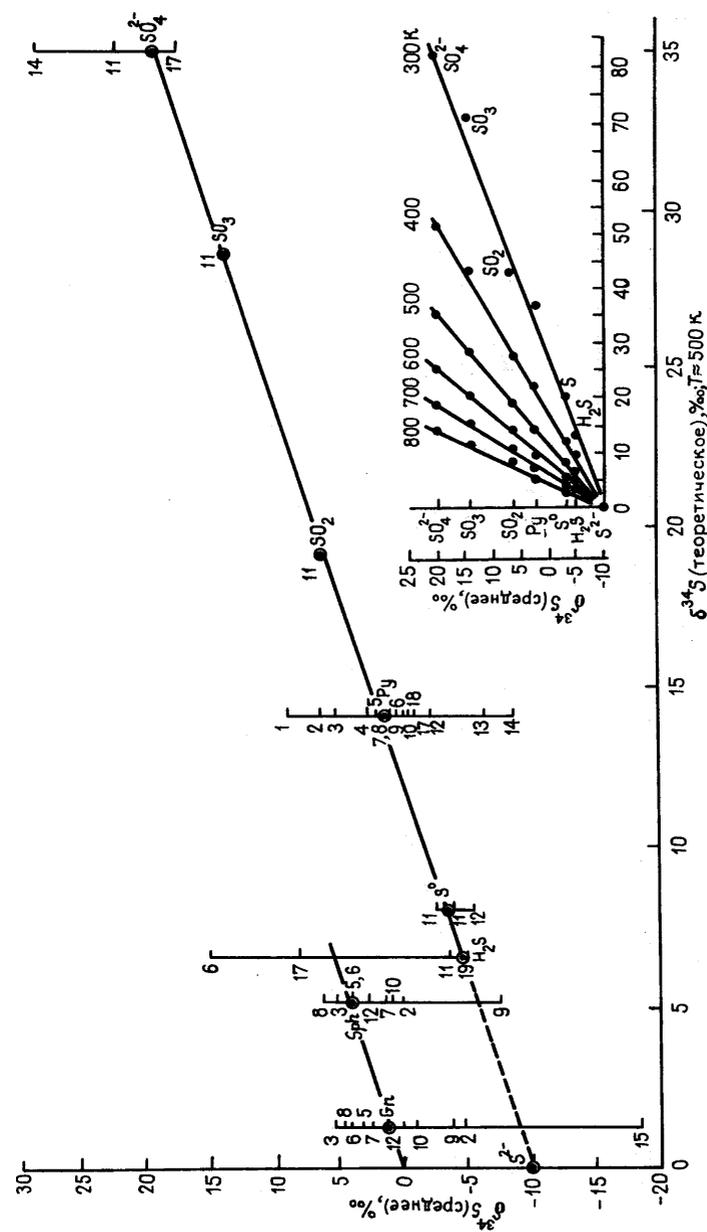


Рис. 3. Соотношение $\delta^{34}\text{S}$ (среднего статистического различных соединений S) с $\delta^{34}\text{S}$ теоретическим, рассчитанным Х. Сакаи для температур 300–800К.

Степень влияния внешних факторов на $\delta^{34}\text{S}$ – среднее для сульфидов и прочих соединений серы различного происхождения – выражена величиной отклонения ее от генеральной прямой $\text{S}^{2-} - \text{SO}_4^{2-}$.

в величинах $\delta^{34}\text{S}$ и между сульфидами. По данным Х. Сакаи, отношение $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ пирита, сфалерита и галенита в равновесных условиях равно соответственно 11:4:1.

Внешние факторы, регулирующие соотношение изотопов серы в серосодержащих соединениях, многочисленны и разнообразны. Главные из них: 1) температура, 2) фугитивность кислорода $-f\text{O}_2$, 3) фугитивность серы $-f\text{S}$, 4) pH раствора, 5) общая концентрация серы в растворе, 6) величина $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ в исходном растворе при осаждении минералов, 7) количественное и качественное сочетание типов соединений и форм нахождения серы в этом растворе, 8) общее количество раствора в его сочетании с продолжительностью отложения, 9) закрытость – открытость системы, 10) степень завершенности реакции изотопного обмена, 11) количественное и качественное сочетание осаждающихся серосодержащих минералов, 12) присутствие органического вещества и его количество, 13) типы бактерий и характер их деятельности, 14) размеры пространства, заключающего систему (размеры рудного тела, зоны осаждения и т. д.), 15) место в пространстве и времени данной пробы, 16) тип механизма формирования рудного тела или минеральной ассоциации, 17) источник растворов, 18) возможность смещения вод (растворов), типы вод и характер их смещения, 19) процессы последующего воздействия на образовавшийся минерал (метаморфизм, гипергенез и т. д.). Остановимся на некоторых данных, характеризующих степень и направленность влияния отдельных факторов на величину $\delta^{34}\text{S}$ минералов.

Соотношение изотопов S в минералах весьма сильно зависит от температуры их образования. Еще в 1960 г. В. Олт и И. Калп показали зависимость изотопного равновесия $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}^{2-}$ от температуры. Позднее достаточно многочисленные теоретические и экспериментальные исследования различных авторов привели к обоснованию возможности определения температуры образования минералов и парагенетических ассоциаций по различию $\delta^{34}\text{S}$ в парах сульфид–сульфид или более контрастных парах сульфид–сульфат. При детальных исследованиях сульфидных парагенезисов и при использовании действительно равновесных пар, когда воздействие прочих факторов сведено до минимума, этот геологический термометр может служить хорошим подспорьем.

Еще более значительно, чем температура, на отношение $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ образующихся минералов влияют параметры исходного раствора (химический состав, содержание серы, величина $\delta^{34}\text{S}$ и т. д.). При более высокой концентрации серы в растворе значительнее и разброс значений $\delta^{34}\text{S}$ в образующихся сульфидах или сульфатах. Так, по данным Х. Омото, в пирите, осаждающемся при температуре 250 °C из раствора, содержащего 0,1 М общей серы, $\delta^{34}\text{S}$ может изменяться на 30,5‰ (от +4 до –26,5‰), тогда как при выпадении пирита из раствора с концентрацией 0,001 М – всего лишь на 18‰ (от 0 до –18,0‰). В австралийских углях Д. Смитом и Б. Баттсом установлена явная зависимость величины $\delta^{34}\text{S}$ от общего содержания серы. При среднем содержании серы 0,58% среднее $\delta^{34}\text{S}$ равно +6,9‰, а при содержании 5,2% оно уже в 2 раза больше (+13,5‰).

Вариации $\delta^{34}\text{S}$ в сульфате (ионе или минерале), H_2S и сульфидах в зависимости от изменения отношения $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ в растворе ($\delta^{34}\text{S}$ раствора равен 0,0‰, $t = 200$ °C). По Р. Рей и Х. Омото (1974)

$\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$	$\delta^{34}\text{S}$, ‰			
	H_2S	SO_4^{2-}	ZnS	PbS
1:9	–28,8	+3,2	–30,0	–33,3
1:1	–16,0	+16,0	–17,2	–20,5
9:1	–3,2	+28,8	–4,4	–7,7

Близость $\delta^{34}\text{S}$ к нулю не может служить показателем ювенильного происхождения серы, так как сульфиды с $\delta^{34}\text{S} = 0,0$ ‰ не обязательно должны осаждаться из растворов, в которых $\delta^{34}\text{S}$ также равно 0,0‰. Например, у сульфидов из месторождения Куроко в Японии в типичном случае величины $\delta^{34}\text{S}$ колеблются от +8 до –6‰, т. е. они находятся в интервале, считающемся индикаторным для магматогенной серы. Однако, согласно Х. Омото, детальное комплексное минералого-геохимическое изучение заставляет считать, что только сера раствора с $\delta^{34}\text{S}$ в пределах +20‰ (т. е. сера морской воды) могла вызвать наблюдаемые величины $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов в условиях осаждения руд Куроко.

Степень и направленность воздействия состава раствора на изотопный состав серы хорошо иллюстрирует табл. 6. Значения $\delta^{34}\text{S}$ образующихся сфалерита и галенита колеблются от –4,4 до –33,3, у H_2S от –3,2 до –28,8, а у иона SO_4^{2-} или аналогично у сульфата – от +3,2 до +28,8‰.

Как уже было показано, относительный порядок обогащения ^{34}S следующий: сульфатная разность $\gg \text{H}_2\text{S} \approx$ сульфидные минералы $> \text{S}^{2-}$. Следовательно, при преобладании в растворе H_2S (низкие $f\text{O}_2$ и pH) осаждающиеся сульфиды будут иметь $\delta^{34}\text{S}$, равную $\delta^{34}\text{S}$ исходного раствора. В случае преобладания ΣSO_4^{2-} (высокая $f\text{O}_2$) эти же сульфиды будут иметь более низкие величины $\delta^{34}\text{S}$ по сравнению с $\delta^{34}\text{S}$ раствора. Наконец, при преобладании S^{2-} (низкая $f\text{O}_2$, высокий pH) сульфиды будут иметь несколько более высокое значение $\delta^{34}\text{S}$, чем $\delta^{34}\text{S}$ раствора (Х. Омото, 1972).

Пирит и другие сульфиды в равновесии с магнетитом, гематитом и сульфатными минералами могут обнаруживать гораздо меньшие величины $\delta^{34}\text{S}$ по сравнению с $\delta^{34}\text{S}$ раствора со значительными колебаниями при даже небольших изменениях $f\text{O}_2$ или pH раствора. Пирротин или другие сульфиды при таком равновесии должны иметь $\delta^{34}\text{S}$, близкие к $\delta^{34}\text{S}$ раствора, т. е. они могут быть хорошими индикаторами для определения $\delta^{34}\text{S}$ раствора. То же самое относится и к сульфатным минералам: различие в $\delta^{34}\text{S}$ между ними и водным сульфатом должно быть мало, и таким образом по $\delta^{34}\text{S}$ ангидрита или барита можно судить о величине $\delta^{34}\text{S}$ исходного раствора.

Если присутствуют в значительных пропорциях различные водные

разности серы, то даже небольшие колебания рН или fO_2 могут существенно отразиться на величине $\delta^{34}S$ минерала.

Изотопный состав минералов контролируется также полнотой осаждения и длительностью соприкосновения раствора с осажденной фазой. Это особенно характерно для процессов рудообразования, протекающих в динамических условиях обычно просачивающегося раствора, а также бактериальной деятельности. В общем случае, по Л. Меландеру, зависимость между относительным содержанием малого изотопа в находящемся в растворе реагенте и сохранившимся количеством этого реагента x определяется формулой $a = (1 - x_2)^{(k_1/k_2)^{-1}}$, в которой для серы $k_1/k_2 = {}^{34}S/{}^{32}S = 0,045$. В приложении к реальным процессам бактериального восстановления сульфатов эта зависимость подтверждается весьма наглядно.

По Х. Сакаи, в системе сульфид– H_2S величина $\delta^{34}S$ осаждающегося минерала определяется по уравнению

$$\delta^{34}S_{\text{сульфид}} = \delta^{34}S_{\text{H}_2\text{S}} + \left(\frac{1}{1 + R} \right) \ln a,$$

где $\delta^{34}S_{\text{H}_2\text{S}}$ – изотопное отношение сульфидных ионов в растворе до осаждения сульфида; R – отношение между количествами осажденной серы и сульфидных ионов, остающихся в растворе; a – коэффициент фракционирования.

В условиях рудоотложения R может значительно меняться как во времени, так и в пространстве, что, в свою очередь, влечет за собой (даже при постоянстве t , рН, fO_2 и других параметров) заметные различия между величинами $\delta^{34}S$, как для продуктов отложения различных стадий единого процесса, так и для сульфидов, отлагающихся в различных участках рудных тел и околорудного пространства. Следовательно, по величине $\delta^{34}S$ в этом случае будут различаться разные типы руд (сплошные и вкрапленные особенно), сульфиды рудного тела и окружающего ореола.

Не останавливаясь на дальнейшей характеристике факторов, влияющих на отношение ${}^{32}S/{}^{34}S$ в природных соединениях, подчеркнем лишь то, что неизбежно вытекает из изложенного: *изотопные исследования геологических объектов могут дать существенные результаты только в сочетании с детальными минералого-геохимическими и геолого-петрологическими исследованиями.* Зависимость соотношения изотопов в образующихся минералах от местной физико-химической обстановки и прочих условий – не индивидуальное свойство серы. Подобная зависимость должна быть присуща также и всем прочим химическим элементам, соотношения стабильных изотопов которых используют при различных генетических интерпретациях.

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Форма нахождения химического элемента в какой-либо геолого-геохимической системе во многом определяет его поведение. В. И. Вернадский [6] выделил четыре формы: 1) горные породы и минералы (в том числе природные воды и газы); 2) магмы (силикатные расплавы);

3) живое вещество; 4) рассеяние. Каждую из этих форм отличает особое состояние атомов и то или иное количество разнообразных видов. Различают *минеральный* и *безминеральный*, *концентрированный* и *рассеянный* виды. Среди минеральных видов выделяют: а) самостоятельные минеральные виды (кристаллохимические и коллоидные системы – молекулы и их соединения); б) изоморфные примеси в минералах: закономерное вхождение атомов и ионов в чужие кристаллические системы. Особо следует выделить *биогенное* состояние химических элементов, их нахождение в живых организмах в виде сложных органических соединений, а также в виде неорганических соединений – минералов в элементарной и оксидной формах (например, магнетит в бактериях).

Важнейшее значение в индикаторной геохимии имеет состояние *рассеяния*, на что еще в 1909 г. обратил внимание В. И. Вернадский [6]. Состояние рассеяния присуще всем химическим элементам земной коры, для некоторых же оно является преобладающим и даже единственным. Существует различная равноправная терминология, определяющая то или иное состояние рассеяния элемента: элементы-следы, редкие элементы, малые элементы, элементы-примеси, рудные элементы, микроэлементы. Безминеральный (рассеянный) вид нахождения химических элементов в земной коре имеет различные формы и состояния. Выделяют следующие важнейшие его формы [23].

1. Растворы в горных породах
Растворы в твердой фазе:
изоморфные (изовалентные, гетеровалентные)
неизоморфные (заполнение дефектов в кристаллических решетках; образование соединений включения; квазигазообразное состояние)
Растворы в жидкой фазе (во внутрипородных молекулярных и волоснопленочных водах):
истинные и коллоидные; сорбция на гранях и ребрах минералов, стенок пор
2. Растворы во внутрикристаллических твердых расплавленных, жидких и газообразных включениях.
3. Природные коллоиды.
4. Сорбированное состояние в природных коллоидах (в природном минеральном поглощающем комплексе).
5. Растворы (истинные и коллоидные) в подземных и поверхностных водах.
6. Пары и газы в почвенном и приповерхностном воздухе.
7. Растворы, коллоиды, металлоорганические соединения в растительном и животном мире.

Рассеянные элементы не участвуют в строении кристаллических решеток, что имеет важнейшее геохимическое значение. При различных воздействиях на минерал или породу рассеянные элементы значительно легче выносятся, поскольку для их мобилизации не нужно тратить энергию на разрушение связей в решетке. Большая легкость извлечения рассеянных элементов широко известна. Подкрепляется она многими наблюдениями и лабораторными экспериментами. А. И. Перельман [20] выделил подвижные и инертные формы нахождения химических элементов в земной коре. Подвижная форма – состояние, находясь в котором элемент может легко переходить в раствор и мигрировать. Инертная форма предопределяет низкую миграционную способность элемента в условиях данной обстановки.

СРЕДНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ (КЛАРКИ)

Все химические элементы распространены в природе повсеместно, с развитием аналитической техники их обнаруживают все в более малых количествах всюду. Естественно, при этом возникает проблема их количественных соотношений в различных объектах, условиях и процессах. В связи с этим громадное значение приобрела проблема *кларков*.

Понятие «кларк» было введено А. Е. Ферсманом в 1923 г. Он определяет его как относительное количество атомов данного элемента в данном космическом теле или его части, т. е. характеризующее частоту, распространенность, среднее содержание элементов. В январе 1941 г. А. Е. Ферсман писал: «Сейчас, после долгой полувековой работы, геохимия овладела новым числом – новой константой мира. Долго к ней относились скептически и химики, и геологи, и геофизики, и только сейчас мы начинаем понимать, что число, определяющее относительное количество какого-либо элемента в космосе, есть величайшая константа... Даже в условиях земной коры кларк есть функция времени и места, величины кларков меняются в зависимости от условий, в которые поставлен атом» [26].

В. И. Вернадский проблеме кларков также придавал основополагающее значение. Не вполне принимая термин кларк, считая, что он не будет понятен за пределами нашей страны, В. И. Вернадский писал: «Числа кларков не случайны, они дают нам в руки могучее средство... идти глубоко в понимании закономерностей атомного строения планеты... Таблица кларков выражает очень основное свойство вещества планеты, все ее сложнейших химических, атомных изменений – дает понятие о равновесиях атомов, закономерных в верхних частях земной коры... Таблица кларков стоит в геохимии на равном месте с таблицей атомных весов – в периодическом ее выражении в таблице Менделеева» [6].

В настоящее время ясно, что эта величина имеет весьма большое значение в прикладной геохимии, в познании процессов рудообразования, при поисках. Достаточно сказать, что масштабы накопления металлов в рудных месторождениях определяют степень их распространения в земной коре. Между средними содержаниями химических элементов в земной коре (кларками) и запасами этих элементов в месторождениях, а также содержаниями в рудах существует прямая связь [19]. Зависимость накопления металла в месторождениях от их кларков раскрывается не только в глобальном масштабе. Она характерна и для совокупности месторождений, и для отдельных территорий – континента, крупного государства, рудной провинции; проявляется она даже в пределах отдельной рудной формации. Размеры и максимальные запасы наиболее крупного месторождения каждого металла лимитируются его кларком. Соотношение запасов ассоциации металлов в совокупности месторождений внутри какой-либо рудной формации, провинции или рудного узла отвечает соотношению кларков этих металлов в породах первоисточника. Не только степень концентрации металлов в рудных месторождениях, но и их рассеяние, т. е. любое перемещение в природе, зависят от кларка. Количество металлов, ежегодно выпадающих с континенталь-

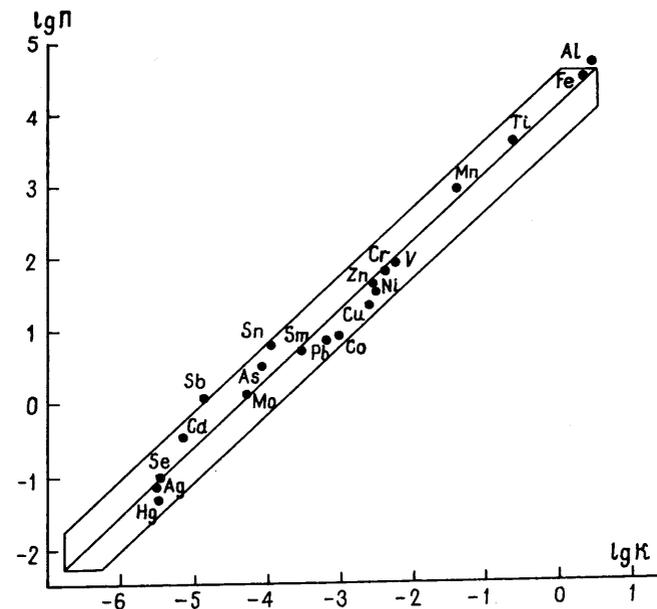


Рис. 4. Соотношение между кларками (К) и количествами металлов (П), ежегодно выпадающими с пылью (континентальной и вулканической)

ной и вулканической пылью, атмосферными осадками, а также выносимых речными стоками пропорциональны их кларкам (рис. 4). Такая же зависимость наблюдается и в случае технической миграции (см. гл. VII).

Эта важная закономерность – прямое свидетельство, что среднее содержание химического элемента в какой-либо естественной геохимической системе – *величина постоянная*. Всякое статистически значимое отклонение от кларка в ту или иную сторону причинно обусловлено и тем самым пригодно для широкого использования в прикладных целях. Как показывает практика, для оценки значимости конкретных случаев таких отклонений в сторону накопления иногда достаточно сопоставления местных значений содержания металла с его глобальным кларком пород того или иного типа. Однако в связи с пространственной и временной латеральной и вертикальной неоднородностью состава геологических образований земной коры более эффективно использование уровня так называемого местного геохимического фона (нормального поля) – «нормальных» средних содержаний химических элементов в различных исследуемых типах горных пород данного района или рудного поля. В связи с этим целесообразно принять и развивать представления не только о кларках земной коры в целом, но и о кларках горных пород, провинциальных и региональных кларках.

Впервые данные о среднем химическом составе земной коры были опубликованы в 1889 г. Ф. У. Кларком. За прошедшие 100 лет многие исследователи занимались этой проблемой. С развитием химико-анали-

Кларки главных типов изверженных горных пород, % (масс.)

Элементы	Ультра-базиты	Базиты	Андезиты, диориты	Гранодиориты	Граниты	Сиениты	Степень дифференциации $\frac{K_{max}}{K_{min}}$
H	—	0,12	0,11	$9 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	—	2
Li	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	49
Be	$2 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	18
B	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	4
C	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	—	$3 \cdot 10^{-2}$	—	3
N	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	4
O	43,1	44,0	46,5	48,0	48,7	—	—
F	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	0,12	12
Na	0,32	1,86	2,78	2,82	2,61	4,04	13
Mg	21,8	4,55	2,15	0,99	0,22	0,58	99
Al	1,71	8,22	8,95	8,33	7,27	8,8	5
Si	20,0	23,25	27,1	31,1	34,23	29,1	1,7
P	$2,8 \cdot 10^{-2}$	0,13	0,135	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	5
S	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	1,7
Cl	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	6
K	$2,2 \cdot 10^{-2}$	0,80	1,71	2,52	3,97	4,8	218
Ca	2,28	7,30	4,76	2,49	0,71	1,8	7
Sc	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10
Ti	0,16	1,07	0,61	0,46	0,16	0,35	7
V	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	8
Cr	0,20	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	1000
Mn	0,13	0,17	0,12	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	4
Fe	9,35	8,56	5,36	3,07	1,56	3,67	6
Co	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	150
Ni	0,2	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	500
Cu	$1 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	18
Zn	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	3
Ga	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	60
Ge	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	4
As	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	11
Se	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	2
Br	$9 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	5
Rb	$7 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	257
Sr	$7 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	66
Y	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	25
Zr	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	12
Nb	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	3
Mo	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	5
Pd	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-7}$	—	—
Ag	$6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	3
Cd	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4
In	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	—	2
Sn	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	8
Sb	$2 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	11
Te	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	—	1
I	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	1,5
Cs	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	50
Ba	$8 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,16	2000
La	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	13
Ce	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	211
Pr	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	7
Nd	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	9
Sm	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	13

тических методов, с увеличением точности, а главное – чувствительности химического анализа, данные по содержаниям химических элементов в земной коре уточнялись; расширился и круг определяемых элементов. Свой вклад внесли в это многие известные химики и геохимики: И. и В. Ноддаки, Г. Хевеши, П. Ниггли, И. Фохт, В. М. Гольдшмидт, В. И. Вернадский, А. Е. Ферсман и др. В последние десятилетия опубликовано большое число авторских таблиц кларков земной коры. В табл. 7 приведены средние значения кларков, основанные на публикациях А. П. Виноградова, С. Р. Тейлора, К. Х. Ведеполя, Д. М. Шоу, Б. Мейсона, К. К. Турекяна и К. Х. Ведеполя, А. А. Беуса.

Теми же исследователями одновременно публиковались данные о средних содержаниях химических элементов в главных типах изверженных и осадочных пород [2, 4], сводка по которым дана в табл. 8 и 9. Средний химический состав воды океанов приведен в табл. 10. Корректное, достаточно строгое определение репрезентативных средних содержаний химических элементов (кларков) в отдельных типах горных пород – задача весьма сложная и до сих пор должным образом нерешенная. Вся сложность ее решения и методические подходы охарактеризованы А. А. Беусом [2]. Однако, как показывает практика, те под-

Таблица 7

Средние содержания (кларки) химических элементов в земной коре (% масс.; для благородных газов – He, Ne, Ar, Kr, Xe значения даны в см³/г)

Порядковый номер	Элементы	Кларк	Порядковый номер	Элементы	Кларк	Порядковый номер	Элементы	Кларк
1	H	0,11	29	Cu	$5,3 \cdot 10^{-3}$	57	La	$3 \cdot 10^{-3}$
2	He	$6 \cdot 10^{-5}$	30	Zn	$6,8 \cdot 10^{-3}$	58	Ce	$6,1 \cdot 10^{-3}$
3	Li	$2,5 \cdot 10^{-3}$	31	Ga	$1,7 \cdot 10^{-3}$	59	Pr	$7,6 \cdot 10^{-4}$
4	Be	$2 \cdot 10^{-4}$	32	Ge	$1,4 \cdot 10^{-4}$	60	Nd	$3 \cdot 10^{-3}$
5	B	$9 \cdot 10^{-4}$	33	As	$1,8 \cdot 10^{-4}$	62	Sm	$7,3 \cdot 10^{-4}$
6	C	$2 \cdot 10^{-2}$	34	Se	$7,3 \cdot 10^{-6}$	63	Eu	$1,2 \cdot 10^{-4}$
7	N	$2 \cdot 10^{-3}$	35	Br	$2,4 \cdot 10^{-4}$	64	Gd	$7,2 \cdot 10^{-4}$
8	O	46,5	36	Kr	$4,2 \cdot 10^{-9}$	65	Tb	$1,9 \cdot 10^{-4}$
9	F	$6,4 \cdot 10^{-2}$	37	Rb	$1,1 \cdot 10^{-2}$	66	Dy	$4,7 \cdot 10^{-4}$
10	Ne	$7,7 \cdot 10^{-8}$	38	Sr	$3,7 \cdot 10^{-2}$	67	Ho	$1,5 \cdot 10^{-4}$
11	Na	2,38	39	Y	$3,2 \cdot 10^{-3}$	68	Er	$3 \cdot 10^{-4}$
12	Mg	2,26	40	Zr	$1,6 \cdot 10^{-2}$	69	Tm	$3,6 \cdot 10^{-4}$
13	Al	8,07	41	Nb	$2,1 \cdot 10^{-3}$	70	Yb	$3,1 \cdot 10^{-4}$
14	Si	27,99	42	Mo	$1,2 \cdot 10^{-4}$	71	Lu	$9 \cdot 10^{-5}$
15	P	0,1	43	Tc	$1,0 \cdot 10^{-7}$	72	Hf	$2,4 \cdot 10^{-4}$
16	S	$3,3 \cdot 10^{-2}$	44	Ru	$4 \cdot 10^{-7}$	73	Ta	$2,2 \cdot 10^{-4}$
17	Cl	$1,8 \cdot 10^{-2}$	45	Rh	$5 \cdot 10^{-7}$	74	W	$1,4 \cdot 10^{-4}$
18	Ar	$2,2 \cdot 10^{-5}$	46	Pd	$9 \cdot 10^{-7}$	75	Re	$8 \cdot 10^{-8}$
19	K	2,13	47	Ag	$7,3 \cdot 10^{-6}$	76	Os	$2 \cdot 10^{-7}$
20	Ca	3,81	48	Cd	$1,7 \cdot 10^{-5}$	77	Ir	$6,5 \cdot 10^{-8}$
21	Sc	$1,7 \cdot 10^{-3}$	49	In	$1,5 \cdot 10^{-5}$	78	Pt	$5,7 \cdot 10^{-7}$
22	Ti	0,53	50	Sn	$2,3 \cdot 10^{-4}$	79	Au	$3,5 \cdot 10^{-7}$
23	V	$1,2 \cdot 10^{-3}$	51	Sb	$3 \cdot 10^{-5}$	80	Hg	$7,2 \cdot 10^{-6}$
24	Cr	$9,3 \cdot 10^{-3}$	52	Te	$3 \cdot 10^{-7}$	81	Tl	$9 \cdot 10^{-5}$
25	Mn	$9 \cdot 10^{-2}$	53	I	$4,7 \cdot 10^{-5}$	82	Pb	$1,3 \cdot 10^{-3}$
26	Fe	5,33	54	Xe	$3,4 \cdot 10^{-10}$	83	Bi	$1,9 \cdot 10^{-5}$
27	Co	$2,3 \cdot 10^{-3}$	55	Cs	$4,3 \cdot 10^{-4}$	90	Th	$1 \cdot 10^{-3}$
28	Ni	$7,0 \cdot 10^{-3}$	56	Ba	$4,7 \cdot 10^{-2}$	92	U	$2,6 \cdot 10^{-4}$

Продолжение табл. 8

Элементы	Ультра-базиты	Базиты	Андезиты, диориты	Гранодиориты	Граниты	Сисниты	Степень дифференциации $\frac{K_{max}}{K_{min}}$
Eu	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	8
Gd	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	11
Tb	$2 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	8
Dy	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	25
Ho	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	12
Er	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	13
Tm	$6 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	7
Yb	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	9
Lu	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	17
Hf	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	24
Ta	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	9
W	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	52
Re	—	$6 \cdot 10^{-8}$	—	$n \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	2
Os	—	$5 \cdot 10^{-8}$	—	$n \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-9}$	1
Ir	—	$2,6 \cdot 10^{-8}$	—	$n \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-9}$	3
Pt	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	—	—	$8 \cdot 10^{-7}$	—	18
Au	$6 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	3
Hg	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	333
Tl	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	187
Pb	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	48
Bi	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	—	2
Th	$4 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	4450
U	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	2771

Таблица 9

Кларки главных типов осадочных пород (% масс.)

Элементы	Глубоководные глины	Глинистые сланцы	Песчаники	Граувакки	Степень дифференциации $\frac{K_{max}}{K_{min}}$	Глубоководные карбонаты	Карбонатные породы	Почвы
H	—	0,4	0,25	—	—	—	$9 \cdot 10^{-2}$	—
Li	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	4	$5 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
Be	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5}$	—	6	$n \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$
B	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	7	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
C	—	1,1	1,3	0,43	3	—	—	2,0
N	—	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	9	—	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,1
O	—	50,3	51,5	49,4	1	—	49,2	49,0
F	0,13	$7 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	—	5	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Na	4,0	1,0	0,53	2,15	8	2,0	0,14	0,63
Mg	2,1	1,5	0,7	1,27	3	0,4	3,97	0,52
Al	8,4	7,72	2,63	7,15	3	2,0	0,8	7,12
Si	25,0	21,5	36,1	31,1	1,7	3,2	3,1	33,0
P	0,15	$7 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	6	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$
S	0,13	0,26	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,12	11	0,13	0,12	$7,8 \cdot 10^{-2}$
Cl	2,1	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	2100	2,1	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
K	2,5	2,64	1,15	1,66	2	0,29	0,34	1,38
Ca	2,9	2,1	3,5	1,78	2	31,2	31,4	1,37

Продолжение табл. 9

Элементы	Глубоководные глины	Глинистые сланцы	Песчаники	Граувакки	Степень дифференциации $\frac{K_{max}}{K_{min}}$	Глубоководные карбонаты	Карбонатные породы	Почвы
Sc	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	19	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	—
Ti	0,46	0,44	0,2	0,38	2	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	0,49
V	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	3	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Cr	$9 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	3	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	—
Mn	0,67	$8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	17	0,1	$8,3 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$
Fe	6,5	4,42	1,59	3,86	4	0,9	0,9	3,8
Co	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	247	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Ni	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	112	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Cu	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	250	$3 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Zn	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	8	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$
Ga	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Ge	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	2	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
As	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	8	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Se	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	—	12	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$
Br	$7 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	70	$7 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Rb	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	27	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
Sr	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	17	$2 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Y	$9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	3	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Zr	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	3	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Nb	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-6}$	—	700	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	—
Mo	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	—	135	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Rn	—	$n \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—	—
Pd	—	$n \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—	—	—
Ag	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	—	5	$n \cdot 10^{-6}$	—	$1 \cdot 10^{-5}$
Cd	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	20	$n \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$
In	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	—	1	$n \cdot 10^{-6}$	—	—
Sn	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	30	$n \cdot 10^{-5}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$
Sb	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	30	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Te	—	$1 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	—	—
I	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	—	38	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Cs	$6 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-5}$	—	13	$4 \cdot 10^{-5}$	—	$5,7 \cdot 10^{-4}$
Ba	0,23	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	13	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$
La	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	364	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Ce	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	6	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Pr	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	5	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	—
Nd	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—
Sm	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	7	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	—
Eu	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	6	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	—
Gd	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	49	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-5}$	—
Tb	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	6	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	—
Dy	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	24	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	—
Ho	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	7	$8 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	—
Er	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	6	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	—
Tm	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	—	5	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	—
Yb	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	—	5	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	—
Lu	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	9	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	—
Hf	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	—	1	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Ta	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-6}$	—	75	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	—
W	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	4	$n \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	—
Re	—	$n \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—	—
Os	—	$n \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—	—

Элементы	Глубоководные глины	Глинистые сланцы	Песчаники	Граувакки	Степень дифференциации $\frac{K_{max}}{K_{min}}$	Глубоководные карбонаты	Карбонатные породы	Почвы
Ir	—	$n \cdot 10^{-8}$	—	—	—	—	—	—
Pt	—	$n \cdot 10^{-7}$	—	—	—	—	—	—
Au	$n \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-7}$	—	—	$n \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	—
Hg	$n \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	—	14	$n \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Pb	$7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	4	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Pb	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	—	4	$9 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Bi	—	$9,7 \cdot 10^{-6}$	—	—	—	—	$1,3 \cdot 10^{-6}$	—
Th	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	—	2	—	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
U	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	8	—	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Таблица 10

Средний химический состав воды океанов.
По А. П. Виноградову (1967) и Д. Г. Гольдбергу

Элементы	Содержание, % (масс.)	Элементы	Содержание, % (масс.)
H	10,8	Kr	$3 \cdot 10^{-8}$
He	$5 \cdot 10^{-10}$	Rb	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Li	$1,5-2 \cdot 10^{-5}$	Sr	$8 \cdot 10^{-4}$
Be	$6 \cdot 10^{-11}$	Y	$3 \cdot 10^{-8}$
B	$4,6 \cdot 10^{-4}$	Nb	$1 \cdot 10^{-9}$
C	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Mo	$1 \cdot 10^{-6}$
N	$5 \cdot 10^{-5}$	Ag	$3 \cdot 10^{-8}$
O	85,7	Cd	$1,1 \cdot 10^{-8}$
F	$1,3 \cdot 10^{-4}$	In	$2 \cdot 10^{-6} (1 \cdot 10^{-9})$
Ne	$1 \cdot 10^{-8}$	Sn	$5 \cdot 10^{-8} (3 \cdot 10^{-7})$
Na	1,04	Sb	$5 \cdot 10^{-8}$
Mg	0,13	I	$6 \cdot 10^{-6}$
Al	$1 \cdot 10^{-6}$	Xe	$1 \cdot 10^{-8}$
Si	$3 \cdot 10^{-4}$	Cs	$4,4 \cdot 10^{-8}$
P	$7 \cdot 10^{-6}$	Ba	$2,5 \cdot 10^{-6}$
S	0,089	La	$3 \cdot 10^{-8} (2,9 \cdot 10^{-10})$
Cl	1,93	Ce	$4 \cdot 10^{-8} (1,3 \cdot 10^{-10})$
Ar	$6 \cdot 10^{-5}$	Pr	$6 \cdot 10^{-11}$
K	0,038	Nd	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Ca	0,04	Sm	$4,2 \cdot 10^{-11}$
Sc	$4 \cdot 10^{-9}$	Eu	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Ti	$1 \cdot 10^{-7}$	Gd	$6 \cdot 10^{-11}$
V	$2 \cdot 10^{-7}$	Dy	$7,3 \cdot 10^{-11}$
Cr	$5 \cdot 10^{-9}$	Ho	$2,2 \cdot 10^{-11}$
Mn	$2 \cdot 10^{-7}$	Er	$6 \cdot 10^{-11}$
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	W	$1 \cdot 10^{-8}$
Co	$5 \cdot 10^{-8}$	Au	$4 \cdot 10^{-10}$
Ni	$2 \cdot 10^{-7}$	Hg	$3 \cdot 10^{-9}$
Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	Tl	$1 \cdot 10^{-9}$
Zn	$1 \cdot 10^{-6}$	Pb	$2 \cdot 10^{-8}$
Ga	$7 \cdot 10^{-9}$	Rn	$6 \cdot 10^{-16}$
As	$3 \cdot 10^{-7}$	Ra	$1 \cdot 10^{-10}$
Se	$4 \cdot 10^{-7}$	Th	$7 \cdot 10^{-8}$
Br	$6,5 \cdot 10^{-3}$	U	$3 \cdot 10^{-7}$

Средние содержания некоторых рудообразующих элементов в земной коре Забайкалья, % (масс.)

Элементы	Гранит-осадочная зона K_{1-1}	Диорит-метаморфическая зона K_{1-2}	Базальтовая зона K_{1-3}	Земная кора Забайкалья K_1	Земная кора в целом K_0	Отклонение от K_0 , %	Степень дифференциации $\frac{K_{max}}{K_{min}}$
Sn	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	+13	6
Mo	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	+17	1
Pb	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	-12	3
Zn	$4,74 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$	$3,52 \cdot 10^{-3}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	-49	1,5
Cu	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$2,38 \cdot 10^{-3}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	-43	1
As	$2,06 \cdot 10^{-3}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	+350	15
Be	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-25	7
Li	$3,64 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-31	3
Nb	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	+300	2
V	$6,17 \cdot 10^{-3}$	$9,26 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$4,18 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	-54	7
F	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$5,19 \cdot 10^{-2}$	$4,25 \cdot 10^{-2}$	$4,51 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	-30	2
V	$5,29 \cdot 10^{-3}$	$6,96 \cdot 10^{-3}$	$6,65 \cdot 10^{-3}$	$6,71 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	+459	1,3
Co	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	+352	1,4
Cr	$5,64 \cdot 10^{-3}$	$6,26 \cdot 10^{-3}$	$8,05 \cdot 10^{-3}$	$6,48 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	-30	1,4
Ni	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$4,39 \cdot 10^{-3}$	$3,68 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-47	3

счета, которые предпринимались рядом исследователей, для подавляющего большинства химических элементов оказались достаточно удовлетворительными, с величинами кларков, пригодными для различных сопоставлений и выявления важных закономерностей.

В качестве примера расчета провинциальных (региональных) кларков, пока еще весьма редкого, можно привести данные А. Д. Канищева и Г. И. Менакера (1974), характеризующие распространение 15 рудообразующих элементов в горных породах Забайкалья (табл. 11). Как видно из нее, порядок величин кларков земной коры большинства анализируемых элементов в целом сохраняется и для этой отдельной рудной провинции; заметное обогащение наблюдается только для As, Nb, V и Co. Обращает на себя внимание малая степень дифференциации металлов между зонами. Для большинства коэффициент $D = K_{max}/K_{min}$ равен 1-3 и только для Sn, Be, В он поднимается до 7, а для As до 15.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ КАК ИНДИКАТОРЫ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Прикладная геохимия, по существу, геохимия индикаторов — закономерностей распространения и распределения в пространстве и времени химических элементов-примесей как естественных следов проявления различных геологических процессов. Индикаторную роль могут играть не только элементы-примеси, но и породообразующие (главные и второстепенные) элементы, однако наиболее ярко и контрастно эту роль выполняют элементы-примеси, редкие и рассеянные элементы. Все химические элементы распространены всюду. То или иное содержание их

свойственно любой породе, но количественные соотношения, особенно рассеянных элементов, в силу закона дифференциации могут различаться в сотни и даже в тысячи раз (см. табл. 8 и 9).

Индикаторная роль отдельных элементов часто лимитируется малой чувствительностью, сложностью, а следовательно, и высокой стоимостью их анализа. Поэтому с совершенствованием аналитической техники число элементов, вовлекаемых в круг индикаторов различных геологических процессов, все время расширяется. В последние десятилетия выполнено большое число исследований по применению в качестве контрастных индикаторов индивидуальных редких земель, а позднее и платиноидов. При решении вопросов генезиса ультрабазитов элементы группы платины играют такую же индикаторную роль, как, например, редкие земли в отношении других типов пород. В связи с изучением офиолитовых массивов за рубежом в настоящее время возрос объем исследований по геохимии платиноидов. Широко используется индикаторная роль стабильных и радиоактивных изотопов с привлечением тонких методов изотопного анализа.

При массовом применении геохимических индикаторов, например при поисках рудных месторождений, необходимость в дешевом экспрессном анализе приводит не только к использованию оправданного в данном случае эмиссионного спектрального анализа малой точности, но и к привлечению таких элементов-индикаторов, на которые чувствительность этого вида анализа значительно меньше их кларка. Работы по увеличению чувствительности эмиссионного спектрального анализа продолжаются. В то же время поисковики в связи с малой чувствительностью анализа характерных индикаторов используют ряд приемов для усиления интенсивности ореолов рудных месторождений, контрастности зональности и тем самым увеличения познаваемости размеров ореолов и повышения глубинности поисков.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ

В основе всех геологических процессов, включая образование рудных месторождений, лежит главный геохимический закон – закон дифференциации вещества Земли, определяющий зональность распределения металлов во всех измерениях и на всех уровнях организации вещества. Единый закон геохимической зональности обуславливает как мегазональность земного шара, земной коры и верхней мантии, так и макрозональность структурно-формационной зоны, интрузивной зоны, рудной благоприятной зоны, рудной провинции, узла, рудного поля, макрозональность ореолов распространения ассоциаций характерных химических элементов вокруг интрузивов и рудных месторождений, внутри рудных тел, осадочных толщ и региональных метасоматических формаций в связи с глубинными разломами и другими рудоконтролирующими элементами, а также во многих других случаях.

Дифференциация вещества Земли – закономерное отражение движения и развития материи в диалектическом единстве пространства и времени. Эти всеобщие формы бытия материи особенно ясно обнаруживают свое единство в геологических процессах и в тех закономерностях,

которые определяют образование продуктов этих процессов. Последние характеризуют *единство зональности и стадийности – дифференциации в движении, динамической дифференциации*. Зональность – неперемный элемент пространства – передает не только его протяженность и структурность, но и детерминированное сосуществование и взаимодействие элементов во всех материальных геологических системах. Эта детерминированность сосуществования и взаимодействия составных частей системы в другой форме бытия материи – *времени* – закономерно трансформируется в *стадийность* – последовательную смену состояний геологических систем в течение всей длительности их существования. Методы прикладной геохимии позволяют раскрывать закономерности геологических процессов в координатах пространства и времени как раздельно, так и в их единстве, взаимодействии.

Динамическая дифференциация вещества, дифференциация в движении, осуществляется с помощью различных процессов и механизмов. Пожалуй, главным из них, определяющим, является *химико-плотностная конвекция*, проявляющаяся как в пространстве и во времени, так и в эндогенных и в экзогенных условиях. Масштабы и механизмы этого процесса многообразны. Механическая, физико-химическая, химическая раздельная миграции химических элементов и их ассоциаций происходят при всех геологических процессах. К зональности распределения в пространстве и к стадийности распределения во времени химических элементов и их ассоциаций приводят геодинамика (спрединг, субдукция, апвеллинг и др.), магматизм, метаморфизм, деятельность интрателлурических растворов, седиментация, диагенез, эпигенез, гипергенез при участии флюидов и вод различного происхождения.

Основу зональности и стадийности составляет разная *подвижность* химических элементов, зависящая как от их внутренних свойств, так и от внешней среды, в которой происходит миграция. Суть и действие некоторых механизмов дифференциальной миграции будут рассмотрены при описании конкретных прикладных задач, решаемых геохимией. Здесь только обратим внимание на наиболее распространенный в геологических процессах, но совершенно не оцененный *хроматографический* механизм разделения, широко используемый в аналитической химии и химическом производстве. Хроматография – метод разделения смесей в газовой или жидкой среде на основе их распределения между неподвижной и подвижной фазами, основанный на различной способности компонентов к *адсорбции* (адсорбционная хроматография), *абсорбции* (распределительная хроматография), ионному обмену (ионообменная хроматография). Эти процессы, осложненные обязательным нахождением в гравитационном, электрическом и магнитном полях, широко распространены в земной коре, происходят повсеместно и непрерывно.

Все виды, типы и ранги многоликкой геохимической зональности распределения металлов, а также других элементов-индикаторов имеют то или иное прикладное значение. В схеме геохимической зональности разных *уровней* можно выделить, по крайней мере, 12 *рангов*: I – Солнечной системы; II – планетарный, корово-мантийный; III – коровый; IV – структурно-геодинамический; V – блоковый, наборов геологических формаций в отдельных блоках; VI – формационный, интрузивный, руд-

ного узла; VII – рудного поля, комплексного ореола; VIII – рудного месторождения и его ореола; IX – рудного тела и его ореола; X – парагенетических минеральных ассоциаций, типов и сортов руд; XI – минеральный агрегатный; XII – минеральный монокристалльный. Рангам с IV по X соответствуют также уровни зональности, связанной с разломами разной степени региональности. Ранги I–VI принадлежат к *региональной* зональности, а начиная с VII и ниже – к *локальной*.

Зональность разных классов, типов, видов и рангов выявляется с помощью важнейшего метода пространственно-статистического анализа изменения ряда геохимических величин и параметров. Ниже приведены главнейшие типы и виды геохимической зональности, важные в прикладном отношении.

1. Геологические типы пространственной геохимической зональности.

Внутренняя:

региональная:

внутримагматическая: плутоническая, вулканическая
метаморфическая: стратиграфическая, стратозональная, латеральноносущая и латеральнозональная
ультраметаморфическая: страто- и латеральнозональная

локальная:

осадкообразования: внутрипластовая
внутриразломная
внутрирудная

Внешняя:

региональная:

околоинтрузивная
околоэффузивная
околоразломная

локальная:

околорудная
околоразломная

2. Геологические типы временной геохимической зональности:

Предруднопроцессная

Синруднопроцессная: пре-, син- и эпигенетическая

Поструднопроцессная: гипо- и гипергенная

3. Морфологические виды геохимической зональности:

Относительно земной коры:

вертикальная
латеральная
радиальная

относительно объекта:

монозалежная
комплексная (группы залежей)
поперечная
продольная («осевая»)
диагональная

По внутреннему строению:

симметричная
асимметричная
непрерывно-монотонная
дискретная
волновая

Относительно направления движения растворов:

продольная
поперечная
диагональная

Все прикладные геохимические исследования сводятся к раскрытию и использованию проявлений зональности. С этой целью изучают содержание и тренд изменения содержания элементов-индикаторов в интересующих объектах, исследуют соотношения элементов-индикаторов друг с другом и с главными химическими элементами, а главное – выясняют зависимость этих разнообразных соотношений и их трендов от соответствующей геологической обстановки, вида, типа, происхождения объекта и прочих геологических параметров. Особенно важно использование *количественных* геохимических показателей, из которых в первую очередь следует назвать запасы главных металлов и металлов-спутников отдельных месторождений, их групп и совокупностей, характеризующие масштабы рудного процесса и их зависимость от генетических и геологических факторов. Качественный показатель, выраженный через содержание элементов в руде, – величина для характеристики рудного процесса менее устойчивая, зависящая от условий рудоотложения, объемов рудной массы и других геологических факторов. Более точен, устойчив и объективен в различных сопоставлениях количественный показатель – запасы металла.

Глава II

ПОИСКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

В настоящее время для поисков месторождений полезных ископаемых успешно применяют широкий комплекс непрерывно совершенствующихся геохимических методов: *литохимических, атмохимических, гидрогеохимических, биогеохимических*. Наибольшего развития и эффективности достигли литохимические методы поисков *по вторичным ореолам и потокам рассеяния*, а в последнее время и методы поисков *по первичным геохимическим ореолам*. В основе теории геохимических методов поисков рудных месторождений лежит концепция, рассматривающая процесс образования месторождений как единственно возможный переход металлов от изначально рассеянного состояния в земной коре и мантии к концентрированному состоянию с многоступенчатой дифференциацией, приводящей к обязательному образованию первичных геохимических ореолов. Попытка достаточно обоснованного доказательства этому была предпринята автором ранее [19]. Возникновение вторичных гипергенных ореолов рассеяния, связанное с разрушением месторождений и их первичных ореолов, является единственно возможным обратным процессом – переходом, также дифференциальным, от концентрации вновь к рассеянию.

ЛИТОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ПОИСКИ ПО ПЕРВИЧНЫМ ОРЕОЛАМ

Состав ореолов

Как уже отмечалось, образование промышленных рудных скоплений, рудного месторождения – это переход металлов от рассеянного состояния к концентрированному. В связи с этим в процессе рудообразования всегда участвует значительное количество рудообразующих растворов, которые извлекают металлы из больших объемов первичного источника, тем самым приводя в движение множество химических элементов, и в зоне рудоотложения затрагивают пространства, значительно превышающие объемы собственно рудных тел. Всякое рудное месторождение мы должны рассматривать не только как скопление минеральных форм какого-либо металла, достигшего промышленного содержания, а как включающее в себя и собственно рудное тело, и окружающий его первичный геохимический ореол, составляющие генетически и пространственно единое целое; различие между ними – лишь в уровнях концентрации главных металлов.

В рудном месторождении, особенно в его ореольной части, сосредоточены элементы почти всей Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Достаточно сказать, что в практике геохимических поисков по первичным литохимическим ореолам в настоящее время используют около 40 элементов-индикаторов. Отметим также обязательное присутствие газов, петрогенных элементов и элементов, рассеянных в весьма малых количествах и в ореолах, не поддающихся пока аналитическому определению. Ореольные элементы-индикаторы, как известно, распределены в околорудном пространстве всегда закономерно и подразделяются в зависимости от генетического типа месторождений на несколько генетических групп, ассоциаций. На основании накопленного опыта среди эндогенных рудных месторождений по составу комплексных ореолов различают: 1) месторождения литофильных металлов (преимущественно редкометалльные пегматитовые, грейзеновые, апогранитовые, скарновые, метасоматические), связанные с кислым магматизмом и метасоматизмом; 2) месторождения сидерофильных металлов (главным образом, магнетитовые, хромитовые); 3) месторождения халькофильной группы, наиболее разнообразно и обширно представленной, включающей, помимо меди и полиметаллов, генетически разнообразные месторождения Au, W, Mo, Sn, флюорита и другие, содержащие примесные сульфиды.

Хотя геохимические спектры ореолов этих трех главных геохимико-генетических групп месторождений заметно различаются, нельзя не отметить и определенную общность их ореольных ассоциаций. По степени распространенности элементы-индикаторы делятся на сквозные, встречающиеся в ореолах нескольких групп месторождений, и присутствующие только какой-либо одной группе. Восемь элементов-индикаторов относятся к сквозным и наблюдаются в ореолах всех трех групп. К ним, в первую очередь, принадлежат важнейшая индикаторная триада – Cu, Zn,

Pb, а также элементы семейства железа – Co и Ni (следует отметить, что само железо ведет себя во всех ореолах весьма подвижно, его распределение и перераспределение также может использоваться как важный вспомогательный признак); сюда же относятся Sn, Mo и Ba.

Семь элементов-индикаторов постоянно присутствуют в ореолах лито- и сидерофильных месторождений: Sc, Ti, V, Cr, Y, Sr, Zr. Пять других элементов – Be, Na, K, Bi, W – встречаются одновременно в ореолах лито- и халькофильных месторождений.

Обязательная дифференциация элементов в ореоле, их закономерное зональное распределение в направлении движения растворов и дают возможность поисков и прогноза соответствующих типов рудных месторождений с привлечением разнообразных коэффициентов и показателей распределения в пространстве относительно предполагаемого рудного тела. Во всех трех группах ореолов устанавливаются как частные, так и общие эмпирические ряды зональности, успешно используемые в поисковой практике. Наличие восьми сквозных элементов-индикаторов дает возможность установить не только зональность распределения элементов внутри отдельных геохимико-генетических групп месторождений, но и последовательность их ореольных ассоциаций относительно друг друга т.е. выстроить их в единый пространственно-генетический ряд. Совершенно закономерно индикаторы-литофилы, связанные с более высокотемпературными (или более глубинными) месторождениями по сравнению с гидротермальными халькофильными, своим рядом предвеляют ряд халькофилов. Для сквозных элементов-индикаторов, типичных для халькофильных месторождений, в ореолах лито- и сидерофильных месторождений характерна та же последовательность, т.е. от тыла к фронту среди них наблюдается та же зональность.

Отличительная особенность первичных ореолов всех групп месторождений – не только *привнос* большого количества химических элементов, но и их весьма подвижное поведение внутри ореольных зон в зависимости от физико-химических условий формирования месторождений. Многие элементы-индикаторы, устойчиво фиксирующиеся на своем месте в зональном ряду ореола одного типа месторождений, могут легко *выноситься* и *переотлагаться* в месторождениях другого типа, преимущественно занимающих менее глубинные и более низкотемпературные зоны в единой гидротермальной колонне.

Во всех типах месторождений может наблюдаться, и довольно часто, вынос из ореольных зон вверх элементов семейства железа: Ti, V, Cr, Sc. К ним часто присоединяется и само железо, образующее широко распространенные характерные зоны осветления. Из ореолов лито- и сидерофильных месторождений могут выноситься также Ba, Sr, Zr; лито- и халькофильных – Co, Ni, Zn, Pb; халько- и сидерофильных – В; литофильных – Cu; сидерофильных – V. Таким образом, из ореольной зоны выносятся 16 элементов. В месторождениях со значительным вертикальным протяжением промышленной рудной зоны или при большой мощности покрывающих рудные тела пород можно наблюдать вторичное отложение выносимых из нижних зон элементов (Гайское и Подольское медно-колчеданные месторождения на Урале).

В качестве примера распространенности элементов индикаторов в

Таблица 12

Распространенность элементов-индикаторов в первичных геохимических ореолах колчеданных месторождений (в % по отношению к их общему числу, равному 98)

Элементы	Распространенность в ореолах			Элементы	Распространенность в ореолах		
	привнос	перераспределение	в целом		привнос	перераспределение	в целом
Cu	100	—	100	Cr	4	16	20
Zn	100	—	100	Sb	20	—	20
Pb	100	—	100	Hg	18	—	18
Co	96	4	100	Ge	15	—	15
Mo	98	1	99	W	12	—	12
Ba	90	1	91	Sr	11	—	11
Ag	89	—	89	Au	10	—	10
				Ga	2	7	9
As	56	—	56	Sc	2	4	6
Bi	44	—	44	Ti	5	1	6
Sn	42	—	42	Be	4	—	4
V	17	25	42	Tl	4	—	4
Cd	39	—	39	I	2	—	2
Ni	21	10	31	Zr	1	—	1
Mn	9	21	30	Se	1	—	1

первичных геохимических ореолах приведем статистические данные по колчеданной рудной формации, основанные на результатах исследования 98 месторождений. Как видно из табл. 12, установленные в ореолах колчеданных месторождений 29 элементов распределены между месторождениями неравномерно. К группе элементов, наблюдающихся в преобладающих концентрациях в ореолах всех без исключения изученных месторождений, естественно принадлежат три главных рудообразующих металла: Cu, Zn и Pb. К ним по степени распространенности близки такие важнейшие индикаторы, как Co, Mo, Ag и Ba, установленные в ореолах 89–99% месторождений. Эти семь главных элементов-индикаторов несут основную поисково-прогностическую информацию по всему диапазону асимметричной зональности ореолов, что обусловлено сочетанием устойчиво тыловых (подрудных, нижнерудных) Co и Mo с устойчиво фронтальными (надрудными, верхнерудными) Pb, Ag и Ba. К ним добавляется зонально весьма чувствительное соотношение Cu и Zn.

Широкий геохимический спектр ореолов соответствует комплексному составу руд колчеданной формации. Качественно состав ореолов всех колчеданных месторождений в главном сходен и не зависит от минерально-геохимического типа. Однако чем сложнее минеральный и химический состав месторождений, тем комплекснее сопровождающий их первичный геохимический ореол. Количественные соотношения элементов-индикаторов в ореолах разного минерально-геохимического типа различны. Они очень точно (по месту в ранжированном ряду главных элементов) соответствуют составу руд, т. е. минерально-геохимическому

Таблица 13

Типоморфные ассоциации главных металлов ореолов колчеданных месторождений

Минералого-геохимический тип	Число месторождений	Индикаторная ассоциация (начало ранжированного ряда)
Серно-колчеданный	2	Co, Mo, Cu
Медно-колчеданный	9	Cu, Zn, Co
Медно-цинковый	20	Cu, Zn, Pb
Цинковый	1	Zn, Cu, Pb
Медно-цинково-баритовый	9	Cu, Zn, Ba
Медно-свинцово-цинково-баритовый	10	Cu, Zn, Pb, Ba
Медно-свинцово-цинковый:		
многосернистый	15	Zn, Pb, Cu, Mo
малосернистый	9	Zn, Pb, Cu, Ag
Свинцово-цинковый	7	Zn, Pb, Cu, Ag, Ba
Свинцово-цинково-баритовый	1	Pb, Zn, Ba
Барит-полиметаллический (комплексный)	6	Pb, Ag

типу оруденения (табл. 13). В естественном ряду месторождений от серно-колчеданных к барит-полиметаллическим в ореолах закономерно возрастает роль Zn, Pb, Cd, Ag, As, Au и Ba и уменьшается роль Co, Cu, Bi, Mo, Sn.

Все металлы-спутники, накапливающиеся в рудах, образуют ореолы, причем концентрация некоторых из них, согласно закону зональности, в ореолах часто выше, чем в рудных телах. Количества (запасы) металлов в ореолах близки к их количествам в рудных телах, а часто могут и превышать их в несколько раз ввиду больших объемов распространения (рис. 5).

Морфоструктурные типы, строение и размеры ореолов

Первичные геохимические ореолы, имея большие размеры, обычно не только целиком охватывают рудоконтролирующие структуры и рудные поля, но и могут распространяться на значительные расстояния вдоль рудоподводящих и рудовмещающих структур. Форма ореолов и их геологическая позиция весьма полно и контрастно отражают роль различных структурных элементов рудных полей и месторождений в рудном процессе. Среди геологических условий, определяющих тип ореола, его размеры и форму, внутреннее строение, контрастность и вектор зональности, кардинальное значение имеют:

геологическое строение рудного поля, а также размеры, форма рудных тел и их протяженность по вертикали;

элементы дизъюнктивной тектоники: форма, размеры, плотность распространения и условия залегания рудоподводящих, рудораспределяющих, рудоконтролирующих структурных элементов, а также элементов дорудной тектоники вообще;

наличие даек, их размеры, плотность насыщения, элементы залегания, возрастные соотношения с рудными телами;

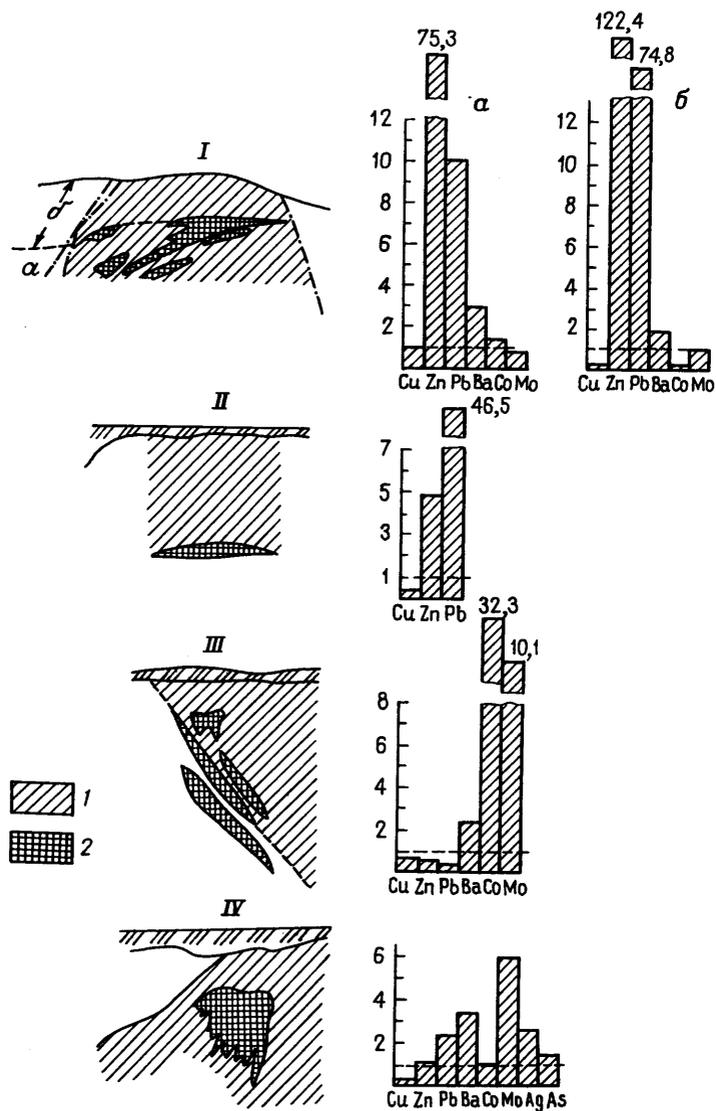


Рис. 5. Соотношение запасов металлов в рудных телах (принятых за единицу) и первичных геохимических ореолах Маднеловского (I), Лениногорского, Быструшинская залежь (II), Гайского (III) и Озерного (IV) месторождений:

1 - площадь ореола, в пределах которой подсчитывались запасы; 2 - рудное тело; зоны: а - подрудная, б - надрудная

условия залегания рудных тел, их структурно-тектонические и возрастные взаимоотношения с вмещающими и покрывающими породами; физические свойства рудовмещающих, подстилающих и перекрывающих пород, контрастность и вектор изменчивости пористости и проницаемости, степень трещиноватости рудного поля, отдельных его блоков и зон;

литологический и химический состав вмещающих, подстилающих и покрывающих пород, степень их изменения, количество и мощность отдельных слоев в пачках;

направление движения растворов относительно горизонта, напластования вмещающих пород, залегания рудных тел, элементов трещинной тектоники и даек.

В зависимости от геолого-структурных условий локализации и различной роли согласных и секущих нарушений выделяют ореолы в пологозалегающих (обычно согласных), крутопадающих и комбинированных структурах. Важнейшее значение для размеров и формы ореолов имеет также направление движения растворов относительно той конкретной структурно-геологической обстановки, в которой осуществляется рудоотложение.

В первую очередь, следует отметить, что *кинжальное* или *фронтальное* проникновение рудообразующего раствора в зону рудоотложения обуславливает образование резко различных морфогенетических типов не только рудных тел, но и первичных ореолов. При *кинжальном* варианте в результате просачивания растворов по узким ослабленным зонам или простой циркуляции по открытым трещинам также образуются узкие плосковытянутые ореолы в связи с зонами расщепления с промышленной вкрапленностью или жильными рудными телами. В поперечном сечении ширина ореолов весьма невелика, но распространение элементов индикаторов в пределах самой трещинной зоны очень значительно; при крутом падении таких зон глубинность поисков будет, безусловно, большая - сотни метров.

Характерный пример развития ореолов этого типа можно наблюдать на свинцово-цинковом месторождении Яман-Сай в Таджикистане (рис. 6). Здесь ореолы Pb, Ba и Ag при небольшой ширине протягиваются над рудным телом далеко вверх, обрываясь дневной поверхностью на расстоянии более 320 м. Часто это не единичные трещины или зоны сближенных трещин, а их серии, с которыми связаны отдельные рудных тел и таких же в разрезе ленточных ореолов (рис. 7). Подобные серии ленточно-плоскостных ореолов и рудных тел при значительной интенсивности процесса и достаточной густоте рудоконтролирующих трещин могут сливаться, в результате чего возникает сложное внутреннее распределение металлов как в объединенной рудной зоне (см. рис. 7), так и теперь уже в едином обобщенном ореольном пространстве. Нетрудно заметить, что при кинжальном типе глубинность поисков зависит от угла падения трещины или зоны. Она велика при вертикальных или крутых углах; если же направление движения растворов горизонтальное или близкое к нему (положение зоны, трещины горизонтальное или пологое), то глубинность обнаружения рудной залежи незначительна (в лучшем случае, первые десятки метров).

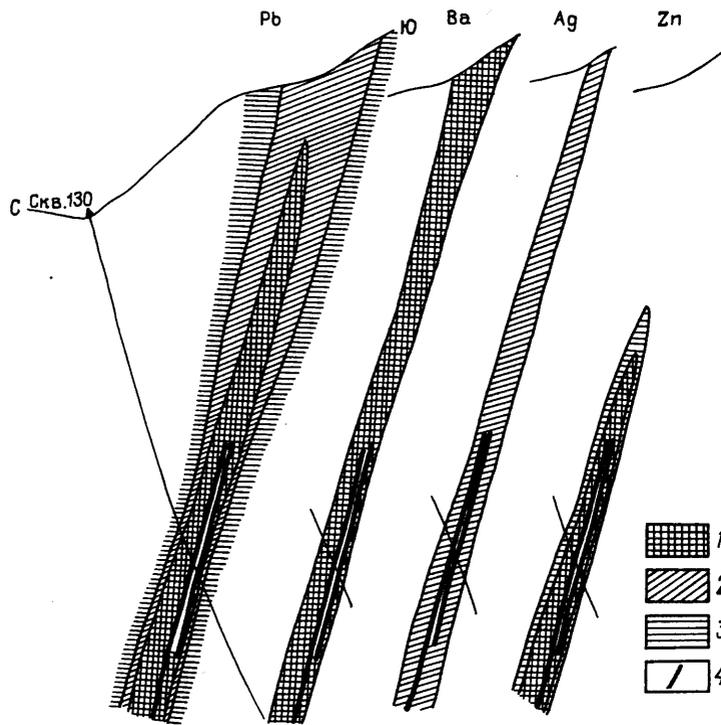


Рис. 6. Первичные геохимические ореолы Pb, Ba, Ag и Zn. Разрез полиметаллического месторождения Яман-Сай. По Г.Э. Федотовой.
1-3-убывающие градации содержаний индикаторов в ореоле; 4-рудное тело

Подобное плоскостное развитие первичных ореолов при горизонтальном движении создается также и в совершенно иной обстановке-подводно-осадочного рудообразования. Как известно, в донных осадках впадин Красного моря в настоящее время накапливается ряд металлов, образующих крупные гидротермально-осадочные месторождения. Одновременно с поступлением металлов во впадины и формированием высококонцентрированных рудных скоплений происходит и их рассеяние, т.е. ореолообразование. С конца вюрмского оледенения, примерно за 30 тыс. лет, в донных осадках осевой долины Красного моря в результате такого рассеяния на протяжении более 10 км образовался ореол с контрастной зональностью (от тыла к фронту) Fe-Zn-Mn-Cu-Hg (рис. 8), совпадающей с зональностью первичных ореолов сульфидных эндогенных месторождений. Установлено также, что концентрации этих металлов в осадках Красного моря возрастают от шельфа в направлении центральной части осевой долины, что указывает также и на значительную ширину возникающего ореола. Этот факт открывает хорошие перспективы поисков поисков стратиформных месторождений, особенно в складчатых областях, где их глубинность прямо связана с крутизной

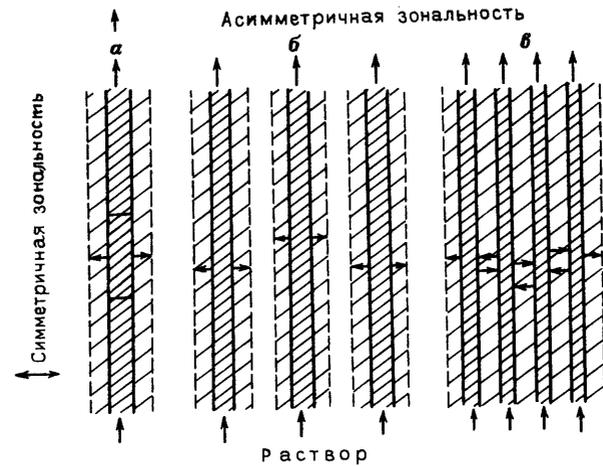


Рис. 7. Кинжальный вариант вертикального движения растворов (а) и его усложнение в системах сближенных трещин (б) до образования единых ореолорудных зон со сложным внутренним строением (в)

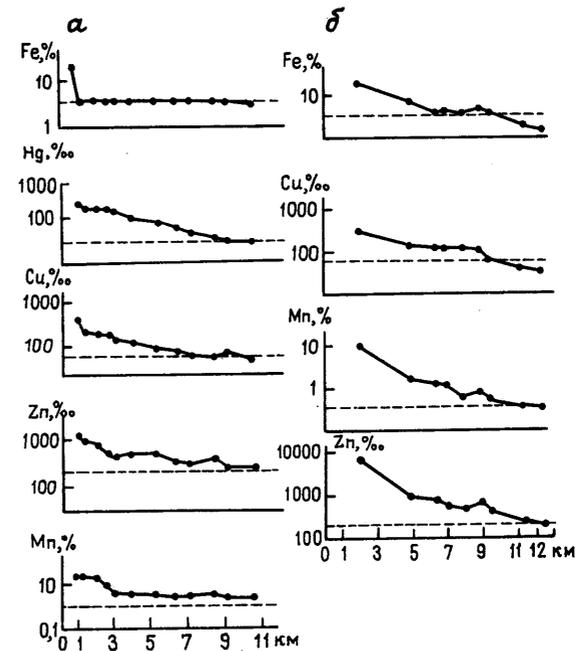


Рис. 8. Рассеяние металлов в донных осадках Красного моря в зависимости от степени удаления от рудного скопления впадины Атлантик II (а) и впадины Нерейс (б). По Р. Бигнеллу и др. (1976). Пунктирная линия-фоновое содержание

складок, в строении которых участвует рудовмещающая продуктивная толща.

При фронтальном продвижении просачивающиеся растворы захватывают во много раз большие объемы вмещающих пород, что определяет значительные объемы обрабатываемого пространства с ореолами распространения элементов-индикаторов, широко развитыми во всех трех измерениях в отличие от ореолов кинжального происхождения, имеющих большие размеры только в плоскости трещины или зоны.

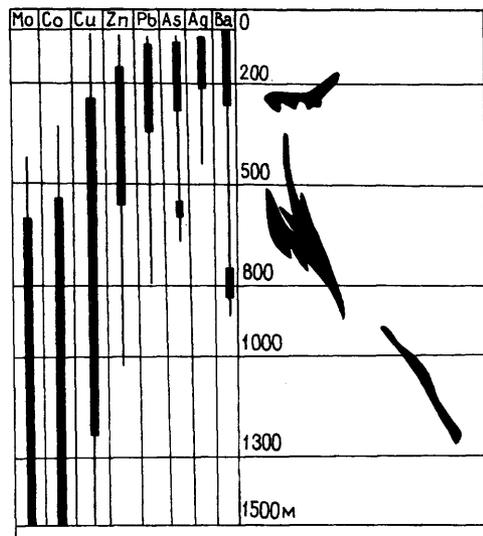


Рис. 9. Распределение металлов в ореоле Гайского медно-колчеданного месторождения. Разрез 105. По В. М. Рыфтину.
Черное слева – рудные тела

Ореолы этого типа формируются в результате фильтрации растворов по крупным блокам (зонам) повышенной проницаемости. Они имеют контрастно асимметричную зональность, хорошо улавливаемую в пределах изучаемого пространства, отличаются широким морфологическим разнообразием и тесно связаны с зонами распространения гидротермально измененных околорудных пород. Характерные ореолы фронтального типа наблюдаются на месторождениях колчеданной и медно-порфировой формаций, полиметаллических метасоматических месторождений и месторождениях многих других генетических типов.

Широко распространены также ореолы комбинированного типа, когда в месторождении и даже одном рудном теле формирование ореола и рудного скопления происходит в результате сочетания кинжально-трещинного и фронтального распространения растворов. Примером могут служить ореолы, связанные с образованием окологематитовых редкометалльных метасоматитов в Саянах [19].

Независимо от механизма проникновения растворов и направления их движения большое значение для структурно-морфологического типа ореолов и соответственно глубинности поисков имеет расположение месторождений и ореолов в крутопадающих или пологозалегающих геологических структурах. Частично значение крутопадающих структур было видно при рассмотрении ореолов кинжально-линейного типа. Добавим лишь, что и при фронтальном типе глубинность в крутопадающих структурах также неограниченно велика (рис. 9).

В пологозалегающих структурах при спокойном (ненарушенном) горизонтальном или близком к нему залегании надрудные ореолы имеют заметно меньшие размеры, поскольку растворам приходится просачиваться поперек разнопористой пачки пластов, поперек напластования пород, различных как по физическим свойствам, так и по минерально-химическому составу пород. В этом морфогенетическом типе

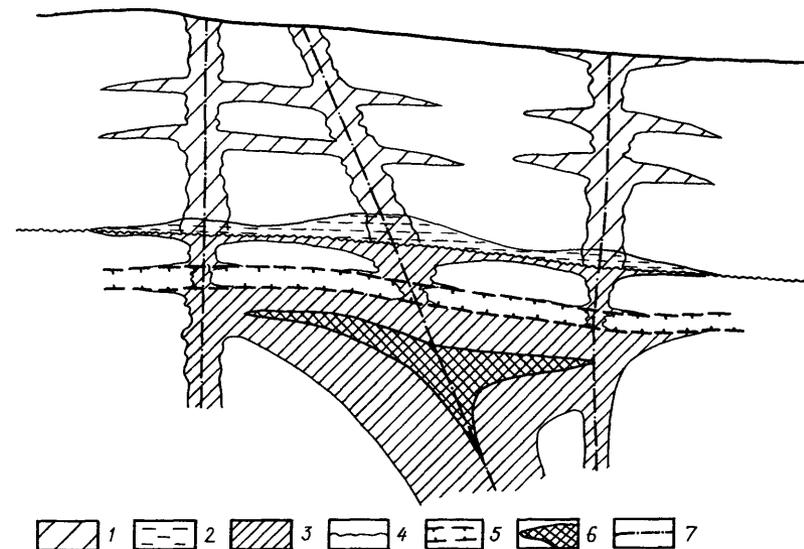


Рис. 10. Схема строения комплексного первичного ореола Подольского медноколчеданного месторождения. По Э. Н. Баранову.

Ореолы: 1 – эпигенетические, 2 – конседиментационные, 3 – сингенетичные; 4 – граница структурных ярусов; 5 – контуры экранирующего субвулканического тела; 6 – рудная залежь; 7 – разрывные нарушения

глубинность поисков в основном определяется значительным распространением ореольных ассоциаций индикаторов вверх в связи с многочисленными и разнообразными дизъюнктивными структурно-тектоническими элементами или же с многочисленными и разнообразными до- и интеррудными (в меньшей степени пострудными) дайками.

Характерным примером образования протяженных столбообразных ореолов над пологим рудным телом в пологозалегающей покрывающей толще может служить Подольское медно-колчеданное месторождение на Южном Урале, автономно локализованное на глубине свыше 600 м от современной дневной поверхности и открытое геофизическими методами (рис. 10). Роль даек в вытягивании ореолов (рис. 11) вверх хорошо видна также на Светлинском медно-колчеданном месторождении (Южный Урал). В качестве иллюстрации размеров первичных геохимических ореолов и их зависимости от положения в различных структурах приведем данные А. А. Головина по колчеданно-полиметаллическим месторождениям Рудного Алтая (табл. 14).

Следует подчеркнуть, что ни один из приведенных в табл. 14 ореолов ни по одному из трех измерений не оконтурен, указанные размеры относятся только к доступной для их изучения части. Рваное, доскутно-прерывистое строение ореолов, особенно наглядное в пологозалегающих структурах с горизонтальным (или близким к нему) напластованием пород, обусловлено фронтальным продвижением растворов поперек пачки разнообразных по литологическому составу и физическим свойст-

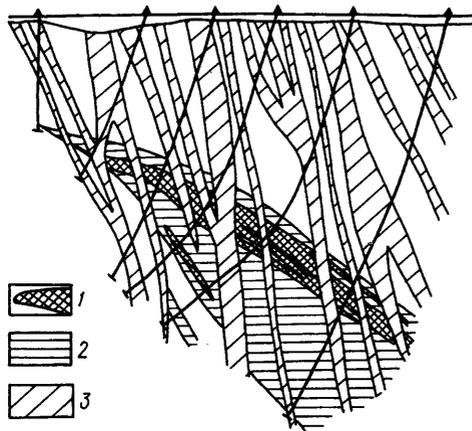


Рис. 11. Схема строения первичного ореола Светлинского медно-колчеданного месторождения:
1 - рудные тела; 2 - сингенетические ореолы; 3 - развитие эпигенетических ореолов в связи с дайками

Условия образования ореолов

В процессе рудообразования происходит непрерывная многоступенчатая дифференциация металлов, приводящая, в конечном итоге, к формированию преимущественно промышленно-монометалльных месторождений. Однако главный металл всегда сопровождается большим числом металлов-спутников, металлов-примесей как способных в иных условиях образовать собственные месторождения, так и рассеянных, не имеющих в природе индивидуализированных промышленных скопленений. Наличие таких металлов-спутников, сопровождающих главный металл в рудообразующем растворе и отличающихся большим диапазоном свойств, — существенный фактор, определяющий возможность поисков глубокозалегающих рудных тел и месторождений.

В области рудоотложения рудообразующие растворы при своем движении охватывают значительные пространства, просачиваясь через толщ горных пород, объем которых во много раз превышает объемы промышленных рудных тел, возникающих при этом. В момент выпадения осадка из растворов рудное вещество отлагается во всем объеме обрабатываемого пространства. При возникновении участков с промышленной концентрацией всегда сохраняется невозможность отложения всего материала в одной точке с четким разграничением руды и вмещающей породы. На месторождениях любого типа и происхождения, вплоть до осадочных, вокруг и в связи с промышленными рудными телами всегда будут создаваться зоны распространения малых концентраций осаждающихся металлов, которые мы сейчас и называем первичными геохимическими ореолами.

Морфология ореолов и часто весьма сложное внутреннее строение, в основном, определяются гидродинамическими условиями, возникающими на месте ореоло- и рудообразования. Регулирующим фактором гидродинамического строения и механизма потока ореолообразующих растворов является проницаемость вмещающих пород, степень и характер ее изменчивости в направлении движения растворов, ее распределения в обрабатываемом пространстве. Стационарное движение растворов подчиняется основному закону теории фильтрации — закону Дарси:

$$V = -\frac{K}{\mu} \cdot \frac{dP}{dL},$$

где V — скорость фильтрации; K — коэффициент проницаемости; μ — вязкость; dP/dL — градиент гидродинамического движения, вызывающий фильтрацию (P — давление, L — длина пути).

Ореолообразование и отложение руд происходят в условиях сочетания конвективного переноса вещества по трещинам, трещинным зонам, разломам, нарушениям с распространением раствора в окружающей эти трещины пористой среде. Гидродинамическая взаимосвязь растворов, продвигающихся по контролирующему нарушению и по вмещающим породам, была рассмотрена А. А. Пэком. Степень концентрации металлов и размеры ореолов в околорудном пространстве, сложенном пачкой переслаивающихся пород, зависят от степени проницаемости этих по-

вам пород. Степень концентрации элементов-индикаторов в ореолах сильно зависит от степени пористости и проницаемости пород. Причем здесь возможны все количественные переходы между двумя резко различными крайними случаями: от полной (или почти полной) непроницаемости до почти свободного течения. Возникшие над рудным телом или над ближайшей к нему ореольной частью непроницаемые для растворов экраны препятствуют проникновению вверх не только рудного вещества для формирования промышленных скопленений, но и рассеянных металлов для образования ореолов. Облегченное проникновение растворов обусловлено не только естественной большой первичной пористостью и проницаемостью, но и наложенными, обычно предшествующими рудоотложению трещиноватостью, дроблением, катаклизмом, рассланцеванием.

Таблица 14

Размеры первичных геохимических ореолов колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая в зависимости от типа локализирующих структур

Месторождения	Линейные параметры ореолов, м			Объем ореолов, км ³
	глубина	ширина	длина	
<i>Пологие структуры</i>				
Ново-Золотушинское	1000	900	1900	1,7
Степное	400	1500	2000	1,2
Корбалихинское	220	120	900	0,02
<i>Крутопадающие структуры</i>				
Петровское	530	100	1000	0,05
Тишинское	1000	800	12 000	1,0
<i>Комбинированные структуры</i>				
Белюсовское	1600	900	8000	11,5
Зыряновское	800	400–1800	5000	4,4

род, и внутреннее строение ореола тем сложнее, чем изменчивее проницаемость при смене в разрезе пластов одних пород другими.

Изменение проницаемости контролирующего разлома и вмещающих пород вдоль линейно восходящего потока приводит к изменению его направленности. При увеличении проницаемости вмещающих пород поток растекается из разлома (трещин) во вмещающие породы. То же должно наблюдаться и в случае, когда проницаемость трещины при движении растворов уменьшается. При снижении проницаемости вмещающих пород раствор будет двигаться в обратном направлении, т. е. стекаться (стягиваться) в разлом (трещину). То же произойдет при увеличении проницаемости разлома. Этим можно объяснить наличие ритмически-полосчатых ореолов в надрудных толщах многих месторождений, их рваное, лоскутное строение, древовидную форму строения ореолов в связи с дайками и другие осложнения формы и строения первичных ореолов. Описанные соотношения определяют и гидродинамические условия экранирования, однако здесь более сложная картина, чем простое подпруживание, так как в зависимости от соотношения проницаемостей образующих структуры элементов восходящий поток растворов может или растекаться под экранирующим пластом из подводящего разлома во вмещающие породы, или, наоборот, стягиваться из вмещающих пород в разлом, который в таком случае играет роль дренирующей структуры.

Единая зональность ореолов

Геохимическая зональность – одна из примечательных особенностей первичных ореолов рудных месторождений. В теоретическом и практическом отношении наиболее важна осевая геохимическая зональность первичных ореолов, которая проявляется в направлении движения рудоносных растворов. Результаты сравнительного изучения особенностей состава и строения первичных ореолов более 400 различных по составу и условиям формирования рудных месторождений позволили установить, что осевая геохимическая зональность первичных ореолов гидротермальных *сульфидсодержащих месторождений* едина, т. е. в ореолах в направлении движения рудоносных растворов существует упорядоченное размещение элементов.

Установленная единая геохимическая зональность первичных ореолов этой группы месторождений выражается последовательным рядом наиболее распространенных элементов-индикаторов рудных месторождений (от тыла к фронту): $W_1 - Be - As_1 - Sn_1 - Au_1 - U - Mo - Co - Ni - W_2 - Au_2 - Cu_1 - Zn - Pb - Sn_2 - Ag - Cd - Au_3 - Cu_2 - Hg - As_2 - Sb - Ba$. В этом ряду повторное появление некоторых элементов отражает минеральную зональность, обусловленную закономерной сменой в направлении геохимической зональности различных минералов-носителей одних и тех же элементов: Cu_1 отвечает халькопириту; Cu_2 – борниту, халькозину, блеклым рудам; As_1 – арсенипириту и примеси в раннем пирите; As_2 – блеклым рудам; Sn_1 – касситериту; Sn_2 – станнину; W_1 – шеелиту; W_2 – вольфрамиту.

Универсальная зональность первичных ореолов месторождений халькофильной группы была впервые описана нами с С. В. Григоряном в

1970 г. на основании сопоставления и обобщения фактических данных по 47 месторождениям различных рудных формаций. В 1979 г., когда эта зональность была зарегистрирована как научное открытие, мы предполагали данными, относящимися к ореолам уже около 250 месторождений [1]. В 1986 г. банк данных содержал материалы более чем по 400 месторождениям. С помощью зональных соотношений обнаружены десятки месторождений. И все-таки объективность этого универсального ряда и его свойства до сих пор оказываются не всеми и не во всем понятыми.

Прежде всего, хотелось бы обратить внимание наших оппонентов и других специалистов на два важных исходных обстоятельства. *Первое:* универсальная вертикальная зональность первичных ореолов месторождений халькофильной группы, в своих основных чертах не зависима ни от промышленного металла, ни от типа и происхождения месторождения, – не наше предположение, не результат, пусть даже строгого теоретического исследования, а объективная реальность, выявляющаяся при сопоставлении данных опробования, относящихся к околорудному пространству большого числа месторождений, разнообразных по составу и геолого-структурной обстановке. Эта зональность настолько наглядна, что проявляется на любом месторождении, независимо от воли и желания исследователя, как только исследователь приступает к объективной статистической обработке и систематизации полученных геохимических данных. *Второе:* любую природную закономерность, как выведенный ряд зональности элементов-индикаторов, ни в коем случае нельзя воспринимать догматически. При сохранении общей тенденции, отдельные соседние члены этого вероятностного ряда, в силу влияния дополнительных локальных факторов могут меняться местами.

Зональность выражается в закономерном изменении в пространстве качественных и количественных параметров и может проявляться в любом сечении месторождения. Более всего она контрастна в направлении движения рудоносных растворов, что обусловлено дифференциальным распределением элементов вдоль оси этого движения. В большинстве случаев можно говорить о вертикальной зональности с преимущественным накоплением одних ассоциаций элементов в головных (фронтальных) частях ореолов, а других – в тыловых. Асимметричная зональность ореолов в направлении движения растворов представляет собой главнейший поисковый фактор. Степень ее контрастности, сжатость или растянутость зональной колонны ореола, градиент зональности и определяют в основном эффективность открытия месторождений, глубинность их обнаружения. В ореолах большинства типов месторождений наблюдается преимущественно фронтальная зональность, образующаяся в результате просачивания растворов по крупным зонам (блокам) повышенной проницаемости. Зональность такого типа обычно контрастно асимметрична и хорошо проявлена в пределах изучаемого околорудного пространства. На гидротермально метасоматических месторождениях она одинакова как в продольном (вдоль рудовмещающих структур, по падению и склонению зон), так и в поперечном (вкрест рудовмещающих структур), направлениях. Обычно наиболее контрастна вертикальная зональность.

Ряды осевой (фронтальной) зональности первичных ореолов месторождений колчеданной формации

Геохимический тип	Число месторождений	Ряды зональности (от тыловых зон к фронтальным)
Серно-колчеданный	3	Mo ₁ – Co – Bi – Cu ₁ – Zn – Pb – Ag – Ba ₂ – As ₂
Медно-колчеданный	12	Co – Mo ₁ , Sn ₁ – Ba ₁ – Ni – Bi – Cu ₁ – Mo ₂ – Zn – As ₂ – Ge – Ag – Pb – Ba ₂
Медно-цинковый	21	W – Sn ₁ – Mo ₁ – Co – Ba ₁ – Ni – As ₁ – Bi – Cu ₁ – Zn – Cd – Sb – Sn ₂ – Mo ₂ – As ₂ – Pb – Ge – Ag – Ba ₂ – Mn – Hg – I
Цинково-колчеданный	12	Co – Mo ₁ – As ₁ – Ni – Cu ₁ – Mo ₂ – Bi – Zn – Cd – Pb – As ₂ – Ag – Ba ₂ – Hg – I
Медно-свинцово-цинково-баритовый	12	Sn ₁ – Co – Ba ₁ – Mo ₁ – As ₁ – Bi – Cu ₁ – Zn – Cd – Pb – Ag – Sn ₂ – Sb – As ₂ – Ba ₂
Медно-свинцово-цинковый многосернистый	15	W – Mo ₁ – Sn ₁ – Co – Ba ₁ – Ni – Au ₁ – Bi – Cu ₁ – As ₁ – Zn – Cd – Pb – Cu ₂ – Ag – As ₂ – Mo ₂ – Sb – Sr – Ba ₂ – Hg
малосернистый	9	W – Co – Sn ₁ – Ni – Mo ₁ – Ba ₁ – Bi – Cu ₁ – As ₁ – Cd – Zn – Ag – Pb – Sb – As ₂ – Sr – Mo ₂ – Ba ₂
Свинцово-цинковый	7	W – Sn ₁ – Mo ₁ – Co – Ni – Ba ₁ – As ₁ – Bi – Cu ₁ – Au ₁ – Cd – Zn – Pb – Mo ₂ – Ag – As ₂ – Sr – Ba ₂ – Hg
Барит-полиметаллический комплексный	6	Ni – W – Co – Mo ₁ – Sn ₁ – Bi – As ₁ – Cu ₁ – Au ₁ – Tl – Zn – Mo ₂ – Cd – Ge – Sb – Pb – Au ₂ – As – Ag – Cu ₂ – Ba ₂ – Sr – Hg
Формация в целом (в скобках дан % месторождений)	98	W Mo ₁ ¹ Sn ₁ Co Ni Ba ₁ Be As ₁ (9) (93) (32) (93) (22) (11) (1) (18) Bi Cu ₁ Au ₁ Tl Zn Cd Mo ₂ (38) (100) (4) (2) (100) (30) (12) Ge Au ₂ Pb Sn ₂ Sb As ₂ Ag (4) (4) (99) (3) (11) (38) (83) Cu ₂ Sr Ba ₂ Mn Hg I (3) (8) (83) (1) (11) (4)

* Выделены главные элементы-индикаторы

Геохимически зональность ореолов выражается в относительном изменении концентраций металлов, в смене зон геохимических ассоциаций элементов-индикаторов, размеров их аномальных полей, в изменении соотношений количеств металлов, характера и количества корреляционных связей.

Наиболее наглядна пространственная смена зон (полей) ассоциаций одних элементов другими в пределах общего контура ореола. Такая смена геохимических ассоциаций обусловлена постепенным выбыванием из ассоциации аномалий одних элементов и появлением в ней аномалий других (см. рис. 9). Пространственное обособление аномальных полей отдельных элементов, как правило, не наблюдается. Зональность, в конечном счете, заключается в развитии во фронтальных зонах ореолов (как правило, с более высоким гипсометрическим положением) преимущественно Ba, Pb, Ag, Cd, As, Hg. Центральные зоны ассоциаций содержат большинство элементов-индикаторов, в тыловых зонах ореолов развиты главным образом Mo, Co, Bi, Ni, Sn, W. В первичных ореолах гидротермально осадочных месторождений зональность имеет симметрично-концентрический характер в плане при асимметричном характере сверху вниз, от всячего бока к лежащему и от периферии к центру. При этом состав элементов тыловых и фронтальных зон аналогичен ореолам гидротермально метасоматических месторождений. Асимметрия зональности, обусловленная преобладающей ролью одних элементов в тыловых, а других элементов – во фронтальных зонах ореолов, находит свое выражение в изменении величин различных параметров ореолов: концентраций металлов, их линейных продуктивностей, коэффициентов контрастности зональности, показателей зональности, коэффициентов зональности. Выявленная одним или несколькими из этих способов, дающих близкие результаты, дифференциация элементов в направлении движения рудообразующих растворов от тыловых (подрудных) к фронтальным (надрудным) зонам ореолов может быть выражена определенным рядом зональности для каждого месторождения.

Изменения в рядах зональности ореолов месторождений колчеданной формации, например, обусловлены принадлежностью этих месторождений к тому или иному геолого-геохимическому типу. В табл. 15 приведены ряды зональности первичных ореолов изученных к настоящему времени 98 колчеданных месторождений. В них включены химические элементы ореолов, место которых в ряду хотя бы одного месторождения достаточно определено. Всего в зональном распределении участвует 22 элемента, занимающие 28 позиций, поскольку для шести элементов закономерно двойное положение. По числу месторождений, в которых они встречены, ореольные элементы разделены на три дискретные группы (см. табл. 12): 1) *главные* – встреченные в ореолах 89–100% месторождений: Mo, Co, Cu, Zn, Pb, Ag, Ba₂; 2) *распространенные* – обнаруженные в ореолах 9–38% месторождений: W, Sn₁, Ni, Ba₁, As₁, Bi, Cd, Mo₂, Sb, As₂, Sr, Hg; 3) *второстепенные* – установленные в ореолах одиночных (1–4%) месторождений: Be, Au₁, Tl, Ge, Au₂, Sn₂, Cu₂, Mn, I.

Нетрудно понять, что семь главных элементов представляют собой преобладающие рабочие индикаторы, входящие в различные показатели

и коэффициенты зональности. Этому благоприятствует не только большая распространенность, но и широкий разброс их по зональной колонне от ее начала до конца одновременно с устойчивым положением отдельных элементов в зональном ряду. Анализ приведенных в табл. 15 рядов зональности различных геохимических типов колчеданных месторождений показывает их большое сходство, что подчеркивает универсальность зональности. При переходе от одного типа колчеданных месторождений к другому в зональном ряду их ореолов в группе главных элементов только соседние Mo₁ и Co, а также Pb и Ag взаимно меняются местами. Обобщенный статистически зональный ряд этих семи главных элементов совпадает с универсальным рядом Л. Н. Овчинникова и С. В. Григоряна [1].

Из группы распространенных элементов, дополнительно к главным, значительную индикаторную роль играют в первую очередь Sn₁, As₂, Bi, иногда Sb и Sr. Довольно хорошо улавливается в ореолах Cd. Однако тесное геохимическое сродство с Zn строго определяет его положение в зональном ряду непосредственно вместе с последним, ограничивая тем самым его самостоятельную индикаторную роль. В то же время разброс Cd по зональной колонке значительно меньше разброса Zn, что при детальной прогнозной интерпретации конкретных ореолов может иметь важное значение.

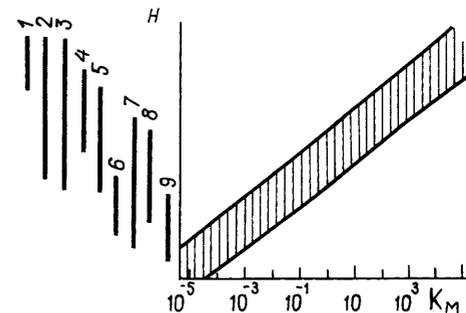
Два и более положений некоторых элементов в ряду зональности определяются, как уже говорилось, наличием не одной, а нескольких распространенных минеральных форм их нахождения как отражения степени валентности ореолообразующего иона. Наличие Mo₂ наряду с преобладающим Mo₁ связано с проявлением различной полиморфности молибденита. Месту Mo₁ отвечает обычная гексагональная форма – молибденит 2H с формулой 2[MoS₂]; Mo₂ представлен тригональной модификацией – молибденит 3R(MoS₂). Барит обладает характерной ретроградной растворимостью [1] и ассоциирует как с высокотемпературными сульфидными парагенезисами (свыше 350 °С) – Ba₁, так и парагенезисами, возникающими при температурах ниже 250 °С – Ba₂. Поэтому на месторождениях, в которых барит откладывался при температурах ниже 250 °С, наблюдается обычная картина распространения Ba в ореоле; в более высокотемпературных условиях (370–250 °С) с понижением температуры отложившийся Ba₁ вновь растворяется и перетлагается в холодных зонах околорудного пространства (Подольское месторождение, Урал). Обнаружение Ba₁ в ореолах 11% изученных колчеданных месторождений в глубоком тылу зональной колонки связано с сохранением на этих уровнях высокотемпературной разности барита.

Изучение первичных геохимических ореолов различных типов золоторудных месторождений позволило выявить и для этих месторождений ту же единую зональность в размещении всех элементов-спутников золота, характеризующуюся приведенным ранее универсальным рядом. При строгом постоянстве взаимоотношений в ряду элементов-спутников для золота устанавливаются отчетливые перемещения: Au₁ развивается на уровне ореолов As₁, W₁, Mo₁ Co и других мало подвижных элементов-индикаторов, что обычно характерно для высокотемпературных месторождений; Au₂ отражает пространственное взаимоотношение ореолов золота и его спутников для среднетемпературных месторождений, где Au интенсивно развивается на уровне Cu₁ и Bi. На низкотемпературных месторождениях золото – один из наиболее подвижных элементов (Au₃). Следует отметить еще раз, что обычно геохимическая зональность ореолов представляет собой не резкую смену в пространстве одного элемента другим, а при их достаточно широком совместном распространении только преимущественное накопление каждого из элементов на том или ином уровне околорудного пространства.

В качестве геохимической зональности первичных ореолов используют различные индикаторные отношения, которые выбирают исходя из наиболее контрастного положения сопоставляемых эле-

Рис. 12. Изменение с глубиной величины мультипликативного коэффициента зональности ($K_m = \frac{Pb \cdot Ag \cdot Sb}{Cu \cdot Bi \cdot W}$) первичных ореолов оловорудных месторождений Дальнего Востока. По С. В. Григоряну и А. Г. Миронюку.

Месторождения: 1 – Южное, 2 – Смирновское, 3 – Зимнее, 4 – Верное, 5 – Ветвистое, 6 – Ивановское, 7 – Дальнетаежное, 8 – Трудное, 9 – Обычное



ментов-индикаторов в ряду зональности. Это могут быть следующие параметры: коэффициент аномальности – $K_A = C/C_{фон}$; ряд коэффициентов зональности – парные $K_n = C_{Афронт}/C_{Бтыл}$, аддитивные $K_a = \sum K_{Афронт}/\sum K_{Бтыл}$, мультипликативные $K_m = nC_{фронт}/nC_{тыл}$; показатели интенсивности (привноса – выноса) типа $K_{пв} = (C_{Zn}C_{Pb}C_{Cu})/(C_V C_{Cr} C_{Mn})$.

Наиболее контрастную, а следовательно, и надежную в практическом использовании зональность выявляют с помощью так называемых мультипликативных коэффициентов, в которых используют группу элементов-индикаторов. Исследования последних лет показали, что зональность мультипликативных ореолов, кроме повышенной контрастности, имеет еще одну в практическом отношении весьма важную особенность: она одина не только качественно (единый ряд элементов-индикаторов зональности), но и количественно, когда одинаковые уровни ореолов разных месторождений характеризуются строго определенными значениями мультипликативного коэффициента зональности. Графики изменения с глубиной величин мультипликативного коэффициента геохимической зональности девяти оловорудных месторождений (рис. 12) тесно совмещены. Это обстоятельство, а также значительный градиент по вертикали (десять порядков на глубину всего лишь на 500–600 м) позволяют надежно дифференцировать различные уровни ореолов по величине мультипликативного коэффициента зональности, что успешно можно использовать для оценки уровня эрозийного среза геохимических аномалий. В этом примере величина коэффициента более 10⁵ будет отвечать надрудным ореолам, перспективным на скрытое оруденение, а также ореолам, развитым на уровне верхних частей рудных тел (слабоэродированное оруденение); низкие значения мультипликативного коэффициента зональности (10⁻³ и менее) будут фиксировать бесперспективные глубокоэродированные аномалии, представленные подрудными ореолами, а также ореолами, развитыми на уровне корневых частей рудных тел. Аналогичное контрастное стандартное изменение с глубиной K_m наблюдается и в ореолах полиметаллических месторождений (рис. 13).

Единая геохимическая зональность первичных ореолов гидротермальных месторождений позволяет успешно решать многие практические задачи [1, 11]. К ним относятся: а) оценка уровня эрозийного среза выявленных при поисках геохимических аномалий; б) определение

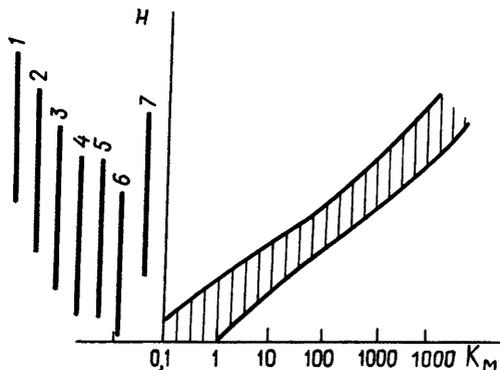


Рис. 13. Изменение с глубиной мультипликативного коэффициента зональности $(K_m = \frac{Ag \cdot Pb \cdot Zn}{Cu \cdot Bi \cdot Co})$ первичных ореолов полиметаллических месторождений. По [11].

Месторождения: 1 – Гарпенберг, 2 – Алтын-Топкан, 3 – Курусай, 4 – Восточный Канмансур, 5 – Кансай, 6 – Акташ, 7 – Садон

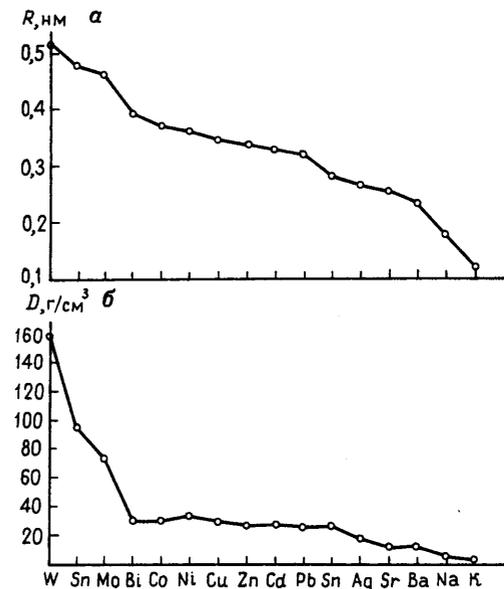
промышленного типа оруденения при прогнозировании скрытых рудных тел и месторождений; в) отбраковка геохимических аномалий, представленных непромышленными зонами рассеянной рудной минерализации; г) оценка примерных запасов прогнозируемого по геохимическим данным скрытого и слабоэродированного оруденения; д) раскрытие условий формирования месторождений.

Ореол и рудные залежи месторождений халько- и сидерофильных ассоциаций независимо от их генетического типа и первоисточника растворов и металлов образуются из универсального, стандартного в своей основе рудообразующего раствора в сходных физико-химических условиях, меняющихся в одном и том же диапазоне. При определенном разнообразии компонентов и переносимых металлов основой всякого рудоносного раствора всегда остается газированная вода, в которой осаждающиеся металлы находятся в виде комплексных соединений с очень близкими термодинамическими свойствами при единой стехиометрии. Это дало возможность предложить модель формирования эндогенных месторождений [19] и на ее основе создать методику их геохимических поисков, опирающуюся на единую зональность первичных геохимических ореолов.

В основе ореолообразования лежит трещинный метасоматоз, при котором конвективный перенос вещества по трещинам сочетается со сложным турбулентным движением раствора в пористой среде. Медленно движущийся гидротермальный раствор и трещинно-поровое пространство отложения создают весьма совершенную хроматографическую систему, в которой в условиях снижающейся температуры проявляется адсорбция, диффузия, ионный обмен и другие последовательные и параллельные процессы распределительного, фракционирующего, осадительного, гидролизующего, окислительно-восстановительного, комплексообразующего и комплексоразрушающего действия. Конечно, результирующее свидетельство всех этих процессов – зональность ореолов с закономерно последовательной сменой осаждаемых соединений металлов в направлении движения растворов от тыла к фронту гидротермальной хроматографической колонны.

Стабильность комплексов не зависит от типа лиганда, т. е. в общем случае не столь существенно, в виде каких именно комплексных соедине-

Рис. 14. Связь положения элемента в зональном ряду первичных ореолов с радиусом его гидратированного иона $R(a)$ и ионной плотностью $D(b)$



ний будут переноситься металлы. Это весьма важно при многообразии возможных типов комплексов и обилии существующих представлений о том, в виде каких соединений переносятся те или иные металлы в растворах. Еще более важно, что определяющими в устойчивости комплексов являются свойства, присущие самим ионам. Это хорошо подтверждает отчетливая связь положения 16 главных элементов в зональном ряду первичных ореолов с такими величинами, как радиус гидратированного иона или его ионная плотность (рис. 14).

Ореолы сидерофильной группы месторождений изучены в меньшей степени, чем халькофильной. Однако и здесь универсально проявляется зональность ореолов, контрастная в направлении движения растворов. Некоторое обобщение по уральским и казахстанским скарново-магнетитовым месторождениям дало возможность Г. П. Павлову выделить в первичном ореоле две контрастные ассоциации. Устойчиво накапливаются в рудно-скарновых зонах Mn, Cu, Co, Zn, Pb, Ag, Ni, Sn, Mo при попутном, также закономерном выносе из них Ti, Cr, Sr, V, Sc, Zr, Y, Ba, W, которые фиксируются в надрудной толще. Таким образом, в объеме ореолов скарново-магнетитовых месторождений можно выделить две крупные зоны, резко различающиеся по составу: внутреннюю (нижнюю), охватывающую рудно-скарновую залежь и вмещающие породы на расстоянии до 300 м, и внешнюю (верхнюю), занимающую вмещающие породы на расстоянии до 1000 м от рудно-скарновой зоны. Эта зональность описывается рабочим мультипликативным коэффициентом зональности

$$K_m = \frac{Ti \cdot V \cdot Cr \cdot Y \cdot Zr \cdot Sc \cdot B \cdot Ba \cdot Sr}{Mn \cdot Co \cdot Ni \cdot Cu \cdot Zn \cdot Pb \cdot Ag \cdot Mo \cdot Sn}$$

который может меняться от значений меньше единицы на уровне рудных тел до $n \cdot 10^{11}$ в удаленных надрудных сечениях. Внутренняя зона ореола соответствует обычно скарнам, внешняя – окол- и близскарновым, часто осветленным метасоматитам.

ПЕРВИЧНЫЕ ОРЕОЛЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЛИТОФИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

При универсальности механизма формирования первичные ореолы литофильной группы месторождений отличаются иным набором не только главных рудных компонентов, но и ореолообразующих элементов-спутников. Первичные геохимические ореолы месторождений литофильных металлов изучали А. А. Беус, С. В. Григорян, О. С. Ключев и др. Массивы *танталоносных гранитов (апогранитов)* закономерно окружены комплексными первичными ореолами характерных элементов-индикаторов во вмещающих песчано-сланцевых и других силикатных породах. Максимальными коэффициентами аномальности обладают Li, Be, Cs, F, Sn, Pb, Rb. Им присуща характерная зональность в распределении: ореол Li распространяется более чем на 1,5 км от контакта танталоносного массива; ореол Rb достигает 1 км; Cs и Be – 400 м; Sn, Pb, F – в пределах 200–300 м. Максимальная концентрация этих элементов-индикаторов – в экзоконтактной зоне всякого бока массива, к которому тяготеют руды с промышленными концентрациями Ta. В ореоле также заметно накопление Na и, в меньшей степени, K. Характерен трещинный контроль распределения всех этих металлов в ореоле, приводящий местами к высокой локальной концентрации их в виде проявления зон топаз-циннвальдитовых грейзенов и литиеносных кварц-амазонитовых жил. Песчаники в ореольной зоне по сравнению со сланцами в силу своей более высокой пористости и проницаемости обладают и более значительными концентрациями ореольных металлов.

Эндогенные геохимические ореолы типичны и для *пегматитов*. Они также комплексны и зональны. В связи с танталоносными пегматитами наиболее интенсивные ореолы образуют Li, Cs, B, Sn, Be, менее интенсивные – Rb, которые и являются основными элементами-индикаторами пегматитовых месторождений тантала. Самые значительные ореолы в сланцах и амфиболитах висячем боку поперечно-секущих свит полого-залегающих пегматитов образуют Li (мощность более 300 м), затем Cs (200–250 м), B и Sn (150–200 м), Be (100–150 м), Rb (до 50–100 м). В гранитах ореолы этого типа жил менее мощные, но зональная последовательность элементов в основном сохраняется: Li распространен на расстояние 200–300 м, B до 200 м, Cs 100–200 м, Sn 100–150 м, Be до 100 м, Rb 20–50 м. Ореолы согласных крутопадающих жил в сланцах и амфиболитах наряду с меньшей мощностью отличаются и менее контрастной зональностью. Отличия в их размерах для разных элементов не так значительны: B, Li, Cs распространяются на расстояние до 50–150 м, Sn на 50–100 м, Be до 50 м. Такая зональная последовательность элементов в ореолах сохраняется и по простиранию свит согласных крутопадающих пегматитов: Li захватывает пространство более 500 м, Cs и B около 500 м, Sn около 400 м, Be до 300 м.

60

Запасы металлов-индикаторов в ореолах всегда значительно больше, чем в собственно рудных телах; по запасам основных рудных компонентов ореолы часто также не уступают рудным телам. По подсчетам А. А. Беуса и других исследователей, изучавших ореолы танталоносных пегматитов, большая часть Be и Sn сосредоточена в пегматитах, а Cs, Li и B – в окружающих ореолах.

С. В. Григоряном и другими исследователями [11] комплексные контрастно зональные ореолы установлены в связи с полями альбитовых пегматитов, образующих полого- и крутопадающие тела в сланцах, амфиболитах, гранодиоритах и ультрабазитах. В ореолах широко распространены все щелочные металлы, B, Ta; более узкие ореолы образуют Nb, Be, Sn. Наблюдается отчетливая осевая зональность в направлении от головных частей пегматита к корневым; Sn концентрируется преимущественно в головных частях ореолов, редкие щелочные металлы, B и Ta – в корневых частях. Среди редких металлов весьма контрастно изменяется отношение Li к сумме Rb и Cs, уменьшаясь от головных частей ореолов к корневым в соответствии с правилом «отраженной щелочности». K и Na в силу этого образуют широкие слабоконтрастные ореолы и в собственно околорегматитовом пространстве.

Весьма характерно, что в том же околорегматитовом пространстве наряду с ореолами привноса вокруг пегматитовых жил устанавливаются *зоны выноса* ряда химических элементов. Ba, Sr и Pb выносятся преимущественно из корневой части ореола, тогда как Zn, Cr, Cu, Co, Zr, Ni – из головной. Зоны равномерного выноса при этом образуют также Ti, Sc, V, Mo. Наиболее контрастно отмеченная зональность выявляется в строении мультипликативных ореолов при использовании индикаторного

отношения $K_m = \frac{Ba \cdot Sr \cdot Pb}{Zn \cdot Cr \cdot Cu}$. Максимальная контрастность зональности

ореолов проявляется при совместном использовании индикаторов привноса и выноса. В данном случае результирующее индикаторное

отношение $K_{nv} = \frac{Sn \cdot Li^2 \cdot Ba \cdot Sr \cdot Pb}{B \cdot Rb \cdot Cs \cdot Zn \cdot Cr \cdot Cu}$ пригодно для оценки уровня среза

сопровождаемых редкометаллы пегматиты геохимических аномалий и эффективных поисков пегматитовых жил в целом.

Первичные геохимические ореолы наиболее значимых в практическом отношении типов *месторождений бериллия* детально изучались О. С. Ключевым [13]. К этим типам принадлежат как высокотемпературные грейзеновые (изумрудоносные олигоклаз-флогопитовые жилы в ультрабазитах – тип 1; комплексные вольфрамит-молибденит-бериллово-альбит-грейзеновые в алюмосиликатных породах – тип 2; комплексные кварцево-жильные, грейзеновые – тип 3), так и среднетемпературные *гидротермально метасоматические* месторождения (гентгельвиновые в метасоматически измененных гранитоидах – тип 4; полевошпат-бавенит-фенакитовые в породах ультрабазитового состава – тип 5; флюорит-фенакит-бертрандитовые в карбонатных породах – тип 6). Эти месторождения отличают присущие им типоморфные ассоциации рудообразующих и сопутствующих им элементов. Морфологически они представлены не одиночными рудными телами, а системами сближенных

Значения мультипликативных индикаторных отношений в первичных ореолах месторождений бериллия [13]

Тип месторождений	Элементы-индикаторы зональности		Наилучшие мультипликативные индикаторные отношения (коэффициенты зональности)	Величины индикаторных отношений уровней					
	над-рудные	под-рудные		надрудного			рудного		подрудного
				+400 м	+300 м	+200 м	+100 м (верх)	0 (середина)	
1	F, Li, Be	Pb, Zn, Mo, Cu	$\frac{F \cdot Li \cdot Be}{Pb \cdot Zn \cdot Cu}$	—	500 000	—	40 000	22 000	250
2	Li, F, Pb, Zn, Cu, Bi	Mo, Sn, W	$\frac{Li \cdot Pb \cdot Bi}{Mo \cdot Sn^2}$	2100	—	—	1,5	—	—
			$\frac{Pb \cdot Cu \cdot Zn}{Mo \cdot Sn^2}$	1000	—	—	1,6	—	—
3	Li, Pb, Bi	Sn, Mo	$\frac{Li \cdot Pb \cdot Bi}{Mo \cdot Sn^2}$	—	800	120	2	—	—
4	Sn, Pb, Zn, Nb	Mo, Y, Yb, Cu	$\frac{Sn \cdot Zn \cdot Pb}{Mo \cdot Cu \cdot Y}$	—	—	3300	—	150	15
5	Ag, Ba, Pb, Zn, Cu	Mo, Sn, Y, Yb	$\frac{Cu \cdot Zn \cdot Pb}{Mo \cdot Sn \cdot Y}$	—	—	165	110	55	20
6	Li, Pb, Zn, Y	Mo, Sn, Yb, Cu	$\frac{Zn \cdot Pb}{Mo \cdot Sn}$	—	—	1600	—	120	30

жил или же минерализованными линейными и штокверковыми зонами. В их строении участвуют минеральные ассоциации нескольких стадий рудного процесса, пространственно сопряженных с метасоматическими изменениями в рудосносных гранитоидных массивах и в породах их кровли. Первичные ореолы сближенных рудных тел в каждом случае объединяются в общий ореол месторождения или крупных рудных зон. Первичные ореолы комплексного состава, сопровождающие крупноподлежащие рудные зоны, распространяются в отдельных случаях выше уровня локализации основных рудных тел более чем на 200 м, а по данным реконструкции вертикальных разрезов протяженность ореолов на отдельных объектах (тип 2) может, по-видимому, достигать 500 м и более. Полное выклинивание ореолов в направлении восстания рудных тел нигде не отмечалось.

В строении первичных ореолов изученных месторождений отчетливо проявлена вертикальная зональность. Для ореолов разных типов бериллиевых месторождений характерны два обобщенных ряда зональности (снизу вверх):

1) ореолы грейзеновых и кварцево-жильных грейзеновых месторождений (типы 1–3) – Sn – Mo – Bi – Be – W – F – Li – Cu – Pb – Zn;

2) ореолы месторождений, связанных с интрузиями субщелочного состава (типы 4–6), – Sn – Mo – Yb – Y – Be – Li – F – Cu – Zn – Pb – Ba – Ag.

Охарактеризованные ряды вертикальной зональности, отражающие специфику строения ореолов бериллиевых месторождений, тождественны в своей основе вертикальной зональности редкометалльных месторождений других генетических типов, а также зональности первичных ореолов сульфидных месторождений. При сопоставлении приведенных обобщенных рядов зональности с частными рядами, полученными на разных типах месторождений, отмечаются отличия в расположении отдельных элементов, хотя в целом выявляются признаки единого зонального ряда, характеризующего распределение элементов-индикаторов по вертикальным разрезам изученных месторождений. К числу элементов, расположение которых наиболее стабильно в рамках группы месторождений, следует отнести Be, F, Pb, Zn, редкоземельные элементы, Li; более неопределенное положение занимает Bi, менее – Mo и Sn.

Некоторое общее несоответствие между рядами, связанное с различным набором элементов, обусловлено естественной спецификой состава ореолов различных групп месторождений. Помимо общности элементного состава и зонального строения, ореолы имеют значительную протяженность над рудными телами при сохранении комплексности состава. Все это указывает на важную индикаторную роль первичных ореолов при поисках бериллиевого оруденения, а также предопределяет методически единый подход к оценке геохимических аномалий.

О. С. Ключев [13] разработал геохимические критерии, позволяющие существенно повысить надежность интерпретации выявляемых эндогенных геохимических аномалий при определении формационной их принадлежности и ожидаемого типа бериллиевой минерализации, а также положения эрозионного среза аномалии относительно предполагаемого оруденения. Для суждения о формационной принадлежности предложен

коэффициент K_{Φ} , учитывающий распределение (линейную продуктивность P) в ореолах F, Li и Pb, которые служат наиболее надежными индикаторами: $K_{\Phi} = P_F \cdot P_{Li} / P_{Pb}^2$. Изменения величин этого коэффициента в надрудном уровне ореолов различных типов месторождений весьма контрастны: тип 1–16000; 2–2400; 3–650; 4–100; 5–20; 6–2. В целом, для ореолов высокотемпературных грейзеновых месторождений величина K_{Φ} колеблется в пределах $100 \cdot n - 1000 \cdot n$, а для среднетемпературных – $n - 10 \cdot n$.

В связи с особым значением среднетемпературных собственно бериллиевых месторождений с фенакитовым и фенакит-бертрандитовым оруденением при оценке аномалий в процессе поисковых работ очень важно не пропустить эндогенные ореолы этого типа бериллиевой минерализации. К основным факторам, способствующим образованию фенакита, следует отнести повышенную роль в рудных растворах калия, что для первичных ореолов количественно можно выразить с помощью отношения $K_K = P_K^2 / (P_{Li} \cdot P_{Pb})$.

Числовые значения этого коэффициента применительно к ореолам разных типов месторождений бериллия следующие: тип 1 – $K_K = 1400$, главный рудный минерал – берилл; тип 4 – $K_K = 4000$, гентгельвин-фенакит; тип 6 – $K_K = 17000$, фенакит.

Дополнительным критерием при определении формационной принадлежности аномалий может служить характер корреляционных связей между распределением элементов-индикаторов, главным образом между Be и компонентами редкометалльной и сульфидной составляющих ореола.

Уровень вскрытия геохимических аномалий относительно прогнозируемого оруденения следует определять с учетом вертикальной зональности в строении первичных ореолов. Количественно зональность выражается через отношения мультипликативных величин линейных продуктивностей (средних содержаний) элементов-индикаторов надрудного и подрудного комплексов (табл. 16). Оценка уровня вскрытия аномалий с помощью коэффициентов зональности возможна после определения формационной принадлежности аномалий.

ОРЕОЛЫ НЕРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Зонально-комплексные первичные ореолы свойственны и месторождениям нерудных полезных ископаемых, если их формирование также происходило в результате дифференциального перемещения вещества, т. е. при переходе химических элементов от рассеяния к концентрации. В первую очередь, сюда относятся эндогенные месторождения *серы, бора, барита и флюорита*, ореолы и зональность которых аналогичны таковым рудных месторождений халькофильной группы.

С. В. Григоряном, Э. К. Буренковым и другими исследователями изучались закономерности состава и строения первичных ореолов месторождений *алмазов, фосфоритов, апатитов Хибинского типа*. В частности, было показано [5], что независимо от фациальных условий образования фосфоритов, состава материнских пород, являющихся источником терригенного материала и размеров бассейна, где происходило осадконакопление, устанавливается единый тип упорядоченного зонального распределения элементов.

Выявленные закономерности в распределении микроэлементов на идеальном фациальном профиле можно использовать при поисковых и особенно прогнозных работах на месторождениях осадочного генезиса с целью оконтуривания литолого-фациальных зон, благоприятных для локализации рудных концентраций тех или иных элементов. При этом применение аддитивных или мультипликативных значений содержаний элементов, располагающихся в крайних частях ряда, а также их отношений, предполагается в качестве методического приема, позволяющего охарактеризовать каждую литологическую разность, каждое стратиграфическое подразделение, каждый фациальный тип отложений и т. д. С помощью расчетных показателей ряда зональности можно также определить местоположение изучаемого разреза относительно береговой линии, трансгрессивный или регрессивный характер залегания отложений, установить относительные различия в рельефе дна бассейна и рассчитать параметры литолого-фациальных зон.

На месторождении фосфоритов установлены строгие закономерности распределения содержаний микроэлементов в отложениях различных стратиграфических горизонтов, образующих продуктивную фосфатоносную толщу. Отмеченные закономерности имеют весьма выдержанный характер по всей площади месторождения. Это позволило выделить элементы-индикаторы фосфатного оруденения, а также индикаторные отношения, характеризующие рудную часть разреза; различия в их значениях для рудных и безрудных горизонтов составляют несколько порядков. Элементы-индикаторы образуют «шлейфы» повышенных концентраций, размер которых значительно превышает размер рудных тел как по простиранию, так и по мощности отложений, и, что особенно важно, проявлены они и в перекрывающих их отложениях. Таким образом, появляется возможность определения признаков наличия горизонтов фосфоритов на расстоянии до 1,5 км по простиранию и сотен метров в вертикальном разрезе пород, перекрывающих рудные горизонты.

В фосфоритоносном бассейне Южного Казахстана в перекрывающих фосфориты доломитах в интервала 0–250 м установлена комплексная геохимическая аномалия Mn, Ti, Sr, Cu, Pb, V и Ni, характеризующаяся зональным строением и являющаяся поисковым признаком перекрытого оруденения. Для определения глубины залегания перекрытых горизонтов фосфоритов рекомендуются следующие геохимические критерии: 1) $C_{Mn} \cdot C_{Ti} \cdot 10^{-4} > 1 \cdot 10^{-4}$ – для выявления участков, где глубина залегания продуктивного горизонта 250–300 м; 2) $\frac{C_{Mn} \cdot C_{Ti}}{C_{Sr} \cdot C_{Cu}} \cdot 10^2 > 0,1 \cdot 10^2$ – до 150 м; 3) $\frac{C_{Mn}}{C_{Ti}} > 10$ – до 50 м.

Ряд комплексных геохимических аномалий в пределах фосфоритоносного бассейна Южного Казахстана, интерпретированных указанным методом и проверенных бурением, был обусловлен наличием горизонтов фосфоритов на глубинах 150–600 м. Известны примеры успешного применения геохимических методов при поисках и разведке и таких типичных неметаллических полезных ископаемых как соль, горный хрусталь, в меньшей степени тальк, магнезит, графит, исландский шпат, асбест, драгоценные и поделочные камни.

ПОИСКИ ПО ВТОРИЧНЫМ ОРЕОЛАМ

Остаточные ореолы

Как известно, эндогенные образования, в том числе рудные тела и окружающие их первичные геохимические ореолы, попадая в поверхностную зону земной коры, в условиях взаимодействия агентов атмосферы, гидросферы и биосферы становятся резко неустойчивыми и, стремясь прийти в новое равновесие, разрушаются. О поведении химических элементов в зоне гипергенеза мы знаем достаточно много. Накоплена обширная литература. Для геохимических поисков наиболее важное значение

имеют работы А. И. Перельмана [20], С. В. Григоряна и В. И. Морозова [12], В. М. Поликарпочкина и др.

Вторичные ореолы рассеяния элементов-индикаторов аналогично первичным ореолам эндогенных месторождений формируются при гипергенезе (остаточные ореолы в коре выветривания) также с тенденцией проявления единой стандартной зональности. Это определяется влиянием на состав продуктов окисления и ход самого процесса достаточно стандартного состава главных минеральных ассоциаций первичных сульфидных руд. Степень подвижности металлов-индикаторов и их место в зональном ряду определяют растворимость и устойчивость их соединений (в первую очередь, сульфатов) в водной среде зоны окисления. Обобщенный ряд подвижности при гипергенезе, как и частные ряды, относящиеся к отдельным месторождениям, отчетливо состоят из двух частей: к первой принадлежат подвижные элементы, образующие легко-растворимые продукты окисления (в основном сульфаты) преобладающих первичных рудных минералов; ко второй – малоподвижные элементы, растворимость которых в той же подкисленной воде падает на несколько порядков. Гипергенный ряд подвижности металлов, основанный на степени растворимости их сульфатов в воде, будет следующим (в скобках дана растворимость, г на 100 г при 20 °С): Zn (96,5) > Ni (75,6) > Co (34,4) > Cu (31,6) > Sn (19) >> Ag (0,79) > Mo (0,1) > Pb (0,0041) > Ba (0,00023) > Bi (0,00014) > W (труднорастворим).

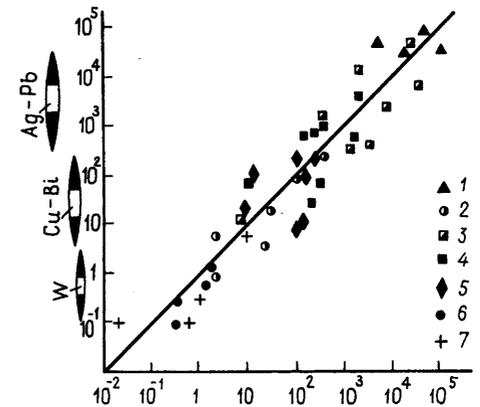
Практическое значение ряда гипергенной подвижности элементов заключается прежде всего в возможности выбора элементов, вторичные ореолы которых в большей степени соответствуют первичным и поэтому считаются более надежными их индикаторами. Очевидно, что в первую очередь такими будут слабоподвижные в гипергенных условиях элементы (трудные мигранты), содержащиеся в первичных ореолах в необходимых концентрациях. Не менее важно для определения природы и перспективности экзогенных геохимических аномалий знание закономерностей экзогенного перераспределения химических элементов в различных ландшафтно-геохимических условиях, а также выявление геохимических барьеров, связанных с резкой сменой условий миграции элементов-индикаторов [20].

Данные сопряженного геохимического изучения С. В. Григоряном и В. И. Морозовым [12] первичных и вторичных ореолов на месторождениях различных рудных формаций подтверждают существование закономерных связей между этими ореолами в широком диапазоне природных условий. Последнее позволяет решать ряд задач интерпретации гипергенных геохимических аномалий при поисках скрытого оруденения с широким использованием геохимических критериев, основанных на особенностях состава и строения первичных геохимических ореолов. Это сводится к установлению степени сходства между первичными и вторичными ореолами, к оценке возможной доли потерь геохимической информации, полученной при опробовании гипергенных аналогов первичных ореолов, а также к разработке методических приемов, позволяющих компенсировать эти потери при идентификации аномалий в коренных породах по их вторичным ореолам рассеяния.

Три основные задачи решаются при интерпретации результатов

Рис. 15. График корреляции индикаторного отношения $(K_m = \frac{Pb \cdot Ag \cdot Ba \cdot Zn}{Cu \cdot Co \cdot Bi \cdot W})$ в первичных (вертикальная ось) и вторичных (горизонтальная ось) ореолах на различных рудных объектах Карамазара. По [12].

Месторождения: 1 – полиметаллическое, 2 – медно-висмутовое, 3 – скарново-полиметаллическое, 4 – полиметаллическое; рудопроявления: 5 – медно-висмутовое, 6 – глубокоэродированное медно-висмутовое, 7 – вольфрам-молибденовое



геохимического опробования гипергенного рассеяния элементов-индикаторов: 1) определение элементного состава и на его основе формационной принадлежности выявленной гипергенной аномалии, т.е. типа минерализации в коренных породах; 2) оценка уровня эрозионного среза ореолов на базе осевой геохимической зональности первичных ореолов, развитых в коренных рудовмещающих породах; 3) подсчет прогнозных ресурсов с учетом закономерных связей параметров первичных и сопряженных с ними вторичных ореолов рассеяния элементов-индикаторов.

Для оценки гипергенной подвижности элементов-индикаторов при формировании их вторичных ореолов и установления на этой основе степени соответствия вторичных ореолов первичным предложено пользоваться коэффициентом соответствия K_c . Он представляет собой отношение среднеаномальных содержаний элемента во вторичном C_1 и первичном C_2 ореолах: $K_c = C_1/C_2$. Очевидно, что полное соответствие первичных и вторичных ореолов будет при величине $K_c = 1$. Меньшее значение коэффициента фиксирует вынос элементов в процессе формирования вторичных ореолов, большее – накопление элементов во вторичных ореолах.

Надежная разбивка вторичных ореолов рассеяния возможна на участках с благоприятными ландшафтно-геохимическими условиями и покровом рыхлых образований мощностью 1–5 м. В этих условиях предлагаемый способ оценки уровня эрозионного среза аномалий с помощью специально подобранных индикаторных отношений отличается высокой надежностью и может быть использован для обширных территорий. Так, на территории Рудного Карамазара наиболее информативным, отвечающим изложенным условиям является отношение

$$K_c = \frac{Pb \cdot Zn \cdot Ag \cdot Ba}{Cu \cdot Co \cdot Bi \cdot W}$$

позволяющее дифференцировать по уровню эрозионного среза вторичные ореолы различных месторождений [12]. Рис. 15 иллюстрирует результаты сопряженного изучения первичных и вторичных ореолов в пределах нескольких рудных полей. Расположение точек на графике вдоль биссектрисы свидетельствует о весьма высокой корреляции количественных параметров первичных и вторичных ореолов. В

то же время, дифференциация принятого для различных объектов показателя, достигающая семи порядков, указывает на его высокую разрешающую способность при оценке уровня эрозионного вскрытия различных по минеральному составу рудных объектов по их вторичным ореолам.

На основании результатов изучения большого числа гипергенных ореолов месторождений различных типов и формаций С. В. Григорян и В. И. Морозов [12] предложили обобщенный ряд зональности, свидетельствующий о качественно единой природе гипергенной подвижности элементов-индикаторов. Ряд имеет следующий вид: $\text{Co-Zn-Ni-Cu-As}_1\text{-W-Sn}_1\text{-Mo}_1\text{-Ag}_1\text{-Pb-Bi-As}_2\text{-Mo}_2\text{-Sn}_2\text{-Ag}_2\text{-Ba-Mo}_3\text{-Au}$. Он составлен по возрастанию величины коэффициентов соответствия и, естественно, несколько отличается от приведенного ранее ряда растворимости. Понятно, что этот общий ряд подвижности элементов-индикаторов во вторичных ореолах рассеяния носит вероятностный характер и справедлив для конкретных геохимических условий окислительной обстановки с эпигенетическими процессами, обусловленными воздействием кислородонасыщенных нейтральных или слабокислых грунтовых вод с типоморфными ионами Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Отклонения от ряда возможны в ландшафтах со сложным строением разреза рыхлых образований, с контрастными геохимическими барьерами (глеевый, карбонатный, биогенный), влияющими на миграцию отдельных элементов или даже целых их групп [20]. Возможно, что именно этим объясняется неустойчивое положение таких элементов, как Ag, Mo, As, в частных рядах подвижности для отдельных месторождений.

Большое практическое значение единого гипергенного ряда подвижности элементов при формировании вторичных литохимических ореолов заключается прежде всего в возможности определения на основе этого ряда элементов-индикаторов, вторичные ореолы которых в большей степени соответствуют первичным и поэтому являются более надежными их индикаторами. Очевидно, что такими будут элементы, расположенные в правой части ряда, характеризующиеся ограниченной подвижностью в гипергенных процессах. При выборе оптимального варианта коэффициента геохимической зональности в процессе интерпретации вторичных ореолов следует учитывать, что наиболее надежным будет коэффициент зональности, в числителе и знаменателе которого находятся максимально удаленные в ряду гипогенной подвижности группы, с возможно большим числом элементов из правой части ряда гипергенной подвижности элементов-индикаторов.

Использование элементов левой части ряда гипергенной подвижности или элементов с неустойчивым местоположением в данном ряду допускается как исключение и обязательно с близким ему по миграционным характеристикам элементом в противоположной части дробы.

НАЛОЖЕННЫЕ ОРЕОЛЫ РАССЕЯНИЯ

В последние годы резко усилилось внимание исследователей к геохимическим ореолам в перекрывающих рудные месторождения рыхлых отложениях значительной мощности. При этом вызывают особый инте-

рес ореолы рассеяния элементов в дальнеприносных (аллохтонных) отложениях. Возникновение наложенных ореолов связывают с воздействием гипергенных процессов на руды и их первичные ореолы. Естественно, невозможно провести четкую границу между остаточными и наложенными ореолами рассеяния элементов-индикаторов. Переходы между этими ореолами постепенны, хотя в случае аллохтонных отложений различия между ореолами отдельных групп более определены. Обычно наложенные ореолы (например, по сравнению с остаточными) слабоконтрастны, поэтому для их уверенного обнаружения часто применяют рациональный (фазовый) анализ, который не менее успешно может быть использован и для выявления слабоконтрастных остаточных ореолов.

Опытно-методическими работами, выполненными на месторождениях различных типов и расположенных в разных ландшафтно-геохимических условиях, установлено, что во всех случаях над погребенными месторождениями в перекрывающих их аллохтонных отложениях фиксируются наложенные ореолы рассеяния тех или иных групп элементов-индикаторов. Характерная особенность наложенных ореолов – их развитие в почвах и перекрывающих коренное оруденение рыхлых отложениях при значительной мощности последних. Известная максимальная вертикальная протяженность наложенных ореолов рассеяния элементов-индикаторов в 130 м [12] не считается пределом, поскольку и в этом случае в почвах выделены достаточно контрастные геохимические аномалии.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Для применения гидрогеохимических методов также весьма важна дифференциальная подвижность элементов-индикаторов в подземных водах, выявленная гидрогеохимиками в рудно-ореольных зонах сульфидных месторождений. Степень миграции, подвижности металлов в водах, хорошо согласуется с их положением в ряду гипергенной литохимической зональности. Собственно говоря, это явления одного порядка, открывающие новые перспективы повышения эффективности гидрогеохимических методов поисков, в любом случае способствующих более точной и эффективной интерпретации литохимических данных. Соответствие поведения металлов в подземных водах универсальному ряду зональности первичных ореолов было отмечено Г. А. Голевой, подчеркнувшей, что между зональностью водных и солевых ореолов в зоне гипергенеза рудных месторождений, как и между рядами зональности элементов-индикаторов в глубоких термальных водах и эндогенных ореолов, имеется большое сходство.

Подмеченные закономерности образования первичных, вторичных литохимических и гидрогеохимических ореолов весьма наглядно показывают, какими многообещающими могут быть комплексные практические исследования, выполненные на единой теоретической основе.

АТМОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В последние годы все большее распространение получают атмохимические (газовые) методы поисков рудных месторождений. Земная кора (и

Классы корреляции фоновых содержаний К и Th в изверженных породах

Классы	Содержание, %		Классы	Содержание, %	
	Th · 10 ⁻⁴	К		Th · 10 ⁻⁴	К
1	0–2	0–0,4	6	11–16	2,2–3,0
2	2–4	0,4–0,8	7	16–24	3,0–4,0
3	4–6	0,8–1,2	8	24–32	4,0–5,3
4	6–8	1,2–1,6	9	32–43	5,3–7,5
5	8–11	1,6–2,2	10	43	7,5

верхняя мантия) непрерывно выделяет в атмосферу значительные количества различных газов. Это выделение приурочено к определенным локальным участкам, в первую очередь, к зонам глубинных разломов и сопровождающим их трещинам разнообразных масштабов. Поток газов усиливается при наличии в таких зонах рудных залежей. Газовая фаза – неотъемлемая составляющая при образовании эндогенных рудных месторождений, сохраняется она и в пострудный период. В гипергенных условиях в поверхностных частях рудных залежей появляются газовые продукты процесса окисления руд. Иными словами, газы различного генезиса и состава сопровождают рудные месторождения в течение всего времени их существования. Это дает возможность использовать их в качестве весьма чувствительных индикаторов как при структурном картировании с выделением разломов различного возраста, происхождения и глубинности, так и при поисках скрытых рудных месторождений с попутной или с предварительной фиксацией рудо-подводящих, рудоконтролирующих и рудовмещающих структурных элементов.

Газовые ореолы рудных месторождений имеют обычно поликомпонентный состав. В него, в первую очередь, входят CO₂, H₂, CH₄, O, N, He, Rn, Tn, Ar, H₂S, Hg; из других газовых компонентов можно указать связанный с сульфидными месторождениями сернистый газ, мало изученные пары галоидов (F, Cl, I, Br).

Наиболее распространенные геохимические методы поисков рудных месторождений – газортутный и гелиевый. Создана специальная полевая аппаратура, которая за сравнительно короткий срок позволила, особенно при использовании газортутного метода [25], не только выявить перспективные разломы, но и обнаружить новые месторождения. Наличие глубинного потока He установлено многими исследователями. Методические работы и поиски, проводимые в СССР, показали интересные возможности применения гелиевого метода в прогнозно-металлогенических целях и для поисков. Растет число опытно-методических работ, посвященных изучению возможности поисков рудных месторождений по ореолам обычных газов. Специфические особенности имеют газовые методы поисков радиоактивных руд по ореолам Rn и Tn, а также азрогамма-спектрометрический метод.

Азрогамма-спектрометрический метод основан на аномальных колебаниях радиоактивного поля, отражающих привнос или вынос К или Th, закономерно связанных с образованием рудных месторождений большого круга металлов (Э. Я. Островский, А. М. Портнов). К и Th – наиболее распространенные гамма-излучатели земной коры. Между ними первично существует высокая положительная корреляционная связь R, определяющая фоновую радиоактивность горных пород: в интервале содержаний от 0,5 до 2 кларков R равен 0,85–0,90. На основании обобщения большого числа данных А. М. Портновым выделено 10 классов коррелирующих между собой фоновых содержаний К и Th (табл. 17).

Рудный процесс, как следствие дифференциации металлов, всегда приводит к нарушению фоновых соотношений содержаний К и Th в классах, к сдвигу отношения К/Th, в первых шести классах равного

2 · 10³, а в более высоких постепенно снижающегося до 1,6 · 10³ в сторону преобладания того или иного из этих двух индикаторных элементов. Таким образом, выделяют аномалии калиевой (К-РГС) и ториевой (Th-РГС) радиогеохимической специализации (рис. 16). Уровень РГС оценивают количественно, определяется он возникшей разностью классов. Чем больше эта разность как мера отклонения от области высокой корреляции между К и Th, тем интенсивнее и рудоперспективнее аномалия. В этом аспекте при интерпретации конкретных результатов рассматривают РГС только при значениях свыше 2 (см. рис. 16).

Калиевая радиогеохимическая специализация наиболее характерна для халькофильных месторождений, связанных с поздними ультракалиевыми вулканитами и зонами калиевого метасоматоза в вулканоплутонических поясах: золото-серебряных, серебро-полиметаллических, молибденовых, висмутовых.

Аномалии с ториевой радиогеохимической специализацией присущи литофильным месторождениям, связанным с поздними аляскистыми и щелочными гранитами: оловянным, вольфрамовым, редкоземельно-редкометалльным. Как показывает накопленный опыт, выявление облас-

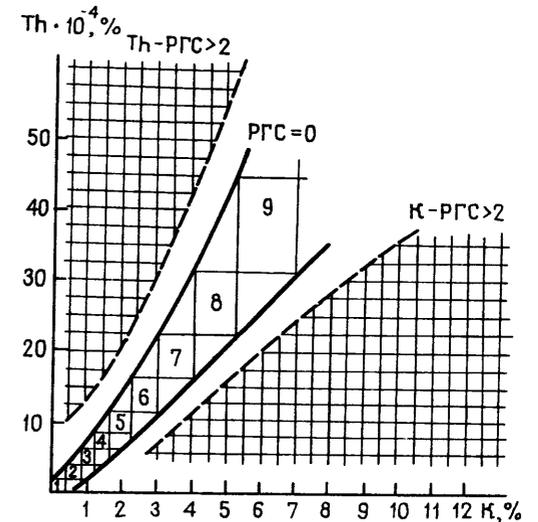


Рис. 16. Соотношение содержаний К и Th с выделением фоновой области (РГС = 0), аномальных областей калиевой (К = РГС > 2) и ториевой (Th = РГС > 2) специализации. По А. М. Портнову. 1–9 – классы в табл. 17

тей и локальных зон К-РГС и Th-РГС и их последующая наземная оценка с использованием минералого-геохимических индикаторов оруденения могут быть эффективным средством прогнозирования и поисков рудных месторождений широкого круга металлов.

Особый раздел прикладной геохимии составляют теория и методика геохимических поисков месторождений нефти и газа с использованием в основном газовых методов, в меньшей степени – гидрохимических и газобioхимических методов. Вокруг нефтяных и газовых месторождений и отдельных залежей закономерно образуются ореолы рассеяния газообразных и легких жидких углеводородов, используемые для прямых поисков.

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Заслуживают большего распространения биогеохимические методы поисков рудных месторождений, основанные на тесной связи между содержанием и спектром химических элементов в растениях и в средах их обитания, в первую очередь в почвах и коренных породах. Благоприятное сочетание факторов миграции и накопления металлов в растениях приводит к возникновению биогеохимических ореолов, локальных продуктивных аномалий, связанных со скрытыми рудными телами. Как и при образовании лито- и гидрохимических аномалий, происходит дифференциация мигрирующих элементов с образованием в растениях контрастных биогеохимических аномалий геохимически малоподвижных элементов – Sn, Be, W, Zn и др. Однако природа биогеохимических аномалий более сложна, их возникновение, площадь и интенсивность зависят от многих внутренних и внешних факторов. В частности, биогенные легкоподвижные элементы (например, Cu, Zn, Mn, Mo) могут давать биогеохимические аномалии, не связанные с оруденением.

Глава III

ГЕОХИМИЯ РУДНЫХ ТЕЛ. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Геохимия рудных тел – один из важнейших разделов прикладной геохимии, поскольку определяет качество и ценность руд, условия, методы и технологию их переработки, удаления вредных примесей и селективного извлечения полезных компонентов. Накоплены обширные статистические данные по геохимии рудных тел, многообразию и закономерностям химического состава. Издано большое число работ, посвященных описанию поведения отдельных химических элементов в различных типах руд; созданы справочники. Поэтому в данной главе автор остановится лишь на тех вопросах геохимии рудных тел, в решении которых он принимал непосредственное участие. В первую очередь, это относится к элементам-спутникам и пространственным структурно-тектоническим закономерностям их распределения, обнару-

женным автором, кстати сказать, более сорока лет тому назад. Второй раздел посвящен технологической геохимии – новому, диктуемому жизнью направлению.

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ

ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Несмотря на стремление к селективному накоплению в монометалльных месторождениях путем длительной многоэтапной дифференциации, главные металлы всегда сопровождается широкий спектр металлов-спутников. В месторождениях халько- и сидерофильной групп всегда наблюдаются полные ассоциации халько- и сидерофильных элементов, в месторождениях литофильной группы при обязательном присутствии ассоциации литофильных металлов обычно находятся и наиболее распространенные халькофильные и сидерофильные. Однако среди этого всеобщего распространения элементов всей периодической таблицы существуют постоянные устойчивые ассоциации ведущего металла и металлов-спутников. Это достаточно хорошо иллюстрирует перечень устойчивых ассоциаций наиболее распространенных элементов-спутников, учитываемых при переработке руд, извлекающихся попутно или из-за отсутствия технологии извлечения теряющихся в шлаках и пыли.

Главный металл	Элементы-спутники	Fe	Mn, Ti, V, Co, Pt, Cu, Zn, S, P, As, Pb, Ga, Ge, Y, B, Ni, Cr
		Cu	Au, Ag, Se, Te, Re, Co, Mo, Pb, Zn, Ge, Cd, In, As, Sn, Bi, Hg, Ni
		Pb	Zn, Cu, Sn, Ag, Au, Bi, Sb, As, Se, Te, Tl, Cd, In, Ge, Ga, Hg, Co, Ba
		Zn	Pb, Cu, Sn, Ag, Bi, Sb, As, Tl, Se, Te, Ge, Au, Co, Cd, Ni, In, Hg, Ba, Ga
		Ni	Co, Cu, Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru, Au, Ag, Se, Te
		Sn	Cu, Pb, Bi, Ag, Hg, Ta, Nb, In, Sc, W, Se, Te, As, Zn, Co, Cd, Mo
		Al	V, Ti, Ga, Cr, Mn, P, F, Nb, Zr, La, As, U, Th
		Ti	V, Cu, Co, Pb, Zn, Cr, Mn, P
		Mo	W, Sn, U, Cu, Zn, Pb, Re, Mn, Ge, Te, Se, Tl, In, As, Sb, Bi, Ag, Au, Co, Cd, Hg, Th, Gd, Yb, Y, Ce, Sm, Eu, Pr, Nd, La, Ni, Nb, Ta
		W	Mo, Mn, Bi, Au, Cu, Zn, As, Pb, Te, Se, Ag, Sc
		Ta	W, Sn, Li, Be, Zr, Cs, Rb, In, Sc, Hg, Ag, Bi, Pb, Cu
		Nb	
		TR	Ta, Nb, Ti, U, Th, Hf, Zr, Y
		Mn	Fe, Cu, Ni, Co, V, Cr, P, Pb, Zn, As, Ba, Ag, Sb
		Cr	P, Ni, V, Co, Mn, Ti

Некоторые из спутников являются вредными примесями (например, в железных рудах S и P), по этой причине их также извлекают из руд. Распределение элементов-примесей в рудах и рудных телах всегда неравномерно-закономерное, подчиняющееся всеобщему закону дифференциации вещества (закону зональности). Об этом достаточно детально сказано в работе [19]. Однако, когда речь идет о прикладной геохимии, необходимо еще раз остановиться на сути этой закономерности, имеющей важнейшее значение как с точки зрения оценки качества руд, условий опробования и эксплуатации месторождений, так и для реконструкции механизма формирования рудных тел, залежей и зон. Компоненты движущегося рудообразующего раствора перемещаются не в валовом виде, а всегда дифференцированно. В этом случае элементы-примеси в силу значительно меньшей концентрации в растворе (по сравнению с концентрацией главного ведущего металла) будут в своем

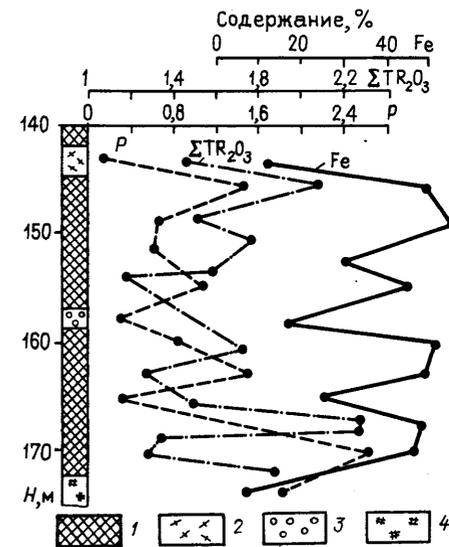
продвижении всегда заметно отставать от него. В результате завершившейся кристаллизации руда, образовавшая рудное тело, не будет равномерно насыщена одинаковыми содержаниями примесей на всем пространстве. Содержание элементов-примесей (металлов-спутников, вредных примесей) будет отчетливо, а иногда резко контрастно изменяться в минерале-хозяине и в руде в целом от максимумов до минимумов по мере удаления от источника поступления растворов (в данном случае от питающих каналов свободной циркуляции). Итак, по максимумам концентрации элементов-примесей в рудных телах, выраженным на линейном тренде точкой, на плоскости – линией, а в пространстве – плоскостью, можно восстановить те конкретные первичные трещины – пути проникновения растворов в замещаемое пространство, в стороны от которых и растекался (диффундировал) раствор, образовавший в результате сплошные или вкрапленные руды главного металла.

Механизм формирования рудных тел и первичных ореолов при трещинном метасоматозе одинаков, поскольку ореол и рудное тело – единое целое и различие между ними только в содержании полезного компонента, определяемое сиюминутной экономической оценкой. Одинаковы также и зональность распределения элементов-примесей в рудных телах и описанная в гл. II зональность первичных ореолов, проявляющиеся самостоятельно каждый раз по отношению к каждой трещине-каналу проникновения растворов, а в объединенном виде ко всему прорабатываемому растворами и замещаемому рудой пространству.

Зональное распределение элементов-примесей раскрывается и при валовом опробовании руд, но лучше всего оно видно при сопоставлении мономинеральных фракций. Связь максимумов содержаний с трещинами-каналами замещаемого пространства настолько сильна, что может наблюдаться одновременно по содержаниям как элемента, образующего самостоятельный минерал-примесь в руде, так и примесей, сосредоточенных дополнительно в этом минерале, являющемся для них хозяином. Так, на Лебяжинском скарново-магнетитовом месторождении (Средний Урал) существует прямая корреляционная связь между содержанием редких земель в апатите и содержанием Р (а также Fe) в руде, т. е. апатит из участков максимальной его концентрации содержит больше редких земель, чем апатит из более бедных им участков (рис. 17). В этом весьма ярко проявляется описываемая закономерность распределения элементов-примесей в рудных телах и метасоматических зонах, позволяющая раскрыть механизм рудоотложения в конкретных условиях образования рудных тел и проследить за основными путями просачивания растворов. В данном случае максимумы Fe, Р и суммы редких земель пространственно близки. Чем больше Fe, т. е. чем богаче руда, тем больше апатита в руде, и чем больше апатита в руде, тем выше содержание редких земель в апатите. Таким образом, на участках и в зонах интенсивной циркуляции растворов, связанных с основными каналами их продвижения, количество редких земель растет вдвойне – как за счет увеличения количества апатита, так и за счет увеличения содержания в нем редких земель. Эту закономерность подтверждает и сопоставление содержания Тi и V в магнетите (рис. 18), только они обнаруживают обратную зависимость. Поскольку эти металлы заимствуются из замещаемых

Рис. 17. Соотношение содержания ΣTR_2O_3 в апатите и содержания Р и Fe в богатых магнетитовых рудах. Лебяжинское месторождение, рудное тело 17. По Л. В. Овчинниковой.

1 – магнетитовые руды; 2 – около-скарновые породы; 3 – скарны и нескарновые метасоматиты; 4 – близ-скарновые породы по сиенитам



пород, а не привносятся растворами, графики их распределения, отражающие как бы встречное движение, не совпадают с графиком редких земель и Р, а наоборот, проявляется их обратная корреляция. Такое поведение Тi и V наблюдается во всех изученных нами уральских скарново-магнетитовых месторождениях. Наибольшие их содержания приходится на зоны и участки со слабым магнетитовым оруденением.

При рассмотрении рис. 17 и 18 видно, что максимумы редких земель и апатита в большинстве случаев несколько не совпадают друг с другом. Это тоже характерная деталь механизма распределения примесей при продвижении диффундирующего раствора в стороны от каналов конвективного течения. Ведь зональность по направлению движения растворов и формируется в силу того, что элементы-примеси отлагаются не одновременно в одной точке, а последовательно, в зависимости от степени их растворимости и устойчивости в растворе.

На одном из редкометалльных метасоматических месторождений Сибири при поступлении щелочных рудообразующих растворов в среду более основных, богатых Са и Mg пород происходило интенсивное кислотно-основное взаимодействие, приведшее к возникновению в основных породах минералов и ассоциаций с высоким потенциалом щелочных металлов. При этом первым осаждался металл, обладающий большей щелочностью, что и обусловило соответствующий ряд последовательности отложения: Cs–Rb–Li. В результате максимальные концентрации Cs, высаживающегося в первую очередь, трассируют здесь основные трещины-каналы поступления растворов, а максимумы Pb и Li часто несколько сдвинуты в стороны. Такая прямая связь элементов-примесей со структурно-тектоническим каркасом месторождений и рудных тел создает благоприятную возможность комплексного структурно-геохимического подхода к изучению месторождений.

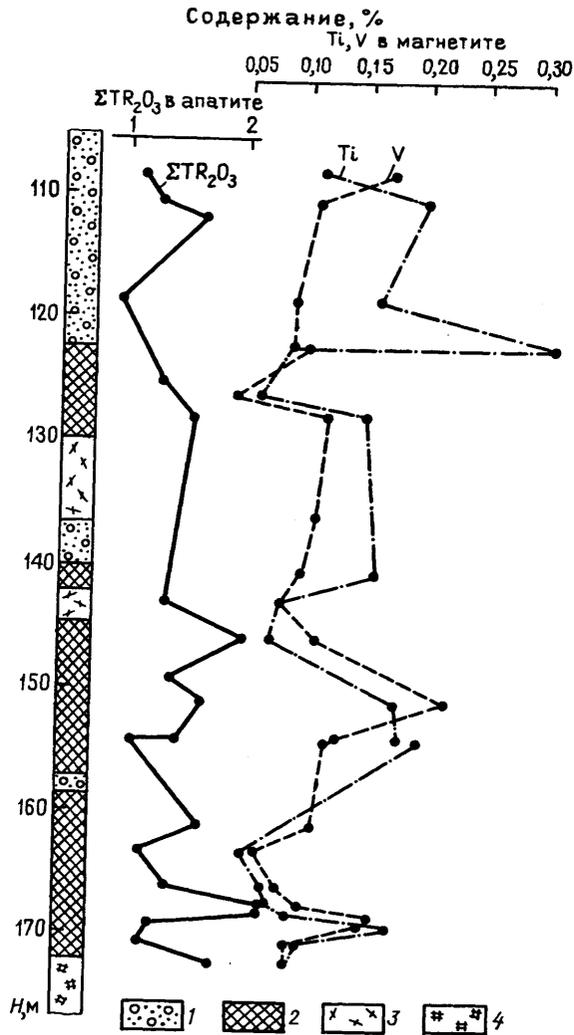


Рис. 18. Содержание ΣTR_2O_3 в апатите, Ti и V в магнетите богатых и вкрапленных руд. Лебяжинское месторождение, рудное тело 17. По Л. В. Овчинниковой.

Руда: 1—бедная вкрапленная, 2—богатая магнетитовая; породы: 3—околоскарновые, 4—близкарновые

СТРУКТУРНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А. А. Кременецким и В. Ю. Скрыбиным [16] был разработан оригинальный структурно-геохимический метод, основанный на взаимосочетании традиционного структурно-тектонического анализа формирования конкретного рудного поля с детальным изучением геохимических ассоциаций элементов и минеральных парагенезисов различных стадий поро- и рудообразования. Этот метод успешно применен при изучении некоторых редкометалльных пегматитовых полей страны.

На первом этапе исследований проводится статистическое изучение пространственной ориентировки минеральных индивидов, контактов даек и жил, шарниров и осевых плоскостей мелких складок, а также тектонической трещиноватости в разновозрастных интрузивных телах, жилах и вмещающих породах с учетом направлений перемещений по трещинам и выделением их морфогенетических типов. Методической основой данных исследований являются результаты эмпирических, экспериментальных и теоретических работ В. Н. Даниловича, М. В. Гзовского и других по изучению деформаций горных пород и выявлению закономерностей пространственного положения мелких структурных элементов в зависимости от ориентировки осей деформации. Использование при построении сферограмм трещиноватости не единичных, а нескольких сингенетических систем трещин (метод поясов) дает возможность выявлять ориентировку осей деформации вне зависимости от различных физико-механических свойств изучаемых пород. В итоге анализ сферограмм трещиноватости позволяет восстановить ориентировку осей напряжений на различных этапах формирования месторождения, проследить ее изменение во времени и выделить дорудные, рудные и пострудные этапы и стадии деформации.

На втором этапе исследований проводится измерение элементов залегания жил и плоскостей трещин во вмещающих породах с последующим минералого-геохимическим опробованием этих измеренных структурных элементов. Результаты минералого-геохимических анализов наносят на стереографические проекции, и путем их статистической обработки выявляют пространственную ориентировку трещин и жил с максимальными концентрациями рудных элементов или минералов. Сопоставление этих результатов с ранее восстановленной пространственной ориентировкой осей деформации на различных этапах формирования структуры рудного поля позволяет установить последовательность рудообразующих процессов и пространственное положение рудо-локализирующих структур.

ОРУДЕНЕНИЕ В ОКОЛОПЕГМАТИТОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Применение структурно-геохимического анализа для выявления условий формирования различных пегматитовых полей позволило установить, что образование промышленных концентраций Li, Rb и Cs в околоскарновых вмещающих породах полигенно и гетерогенно и связано, главным образом, с трещинным метасоматозом, опережающим внедрение пегматитовых жил.

На одном из месторождений Сибири выявлены этапы формирования структуры пегматитового поля и последовательность метасоматических процессов, сопровождающих пегматитообразование, выделены стадии и структурно-тектонические факторы, контролируемые минералообразование. Было выполнено массовое измерение элементов залегания различно ориентированных трещин в пегматитовых жилах, во вмещающих метаморфических породах и различных интрузивных образованиях,

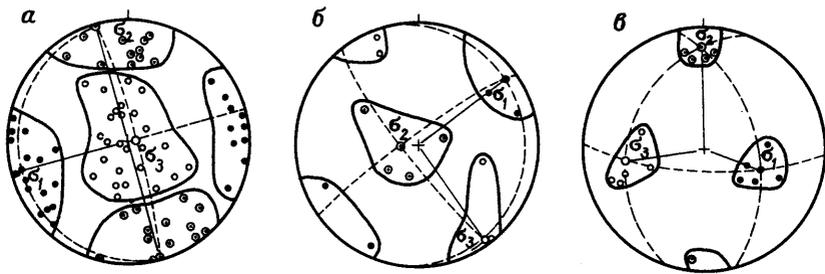


Рис. 19. Сферограммы ориентировки осей деформации на различных этапах развития структуры поля околопегматитовых метасоматитов по данным изучения мелких структурных элементов.

Этапы: а – раннескладчатый, б – позднекладчатый, в – орогенный; направления напряжений: σ_1 – максимального сжатия, σ_2 – промежуточные, σ_3 – максимального растяжения; все точки – выходы осей напряжений σ_1 , σ_2 , σ_3 , установленных по сопряженным системам трещин скола и отрыва в различных участках рудного поля

измерялась также ориентировка контактов жильных тел, мелких складок и удлинений минералов. В результате изучения возрастных взаимоотношений и различий в пространственном положении плоскостей кливажа, трещин скола и отрыва, их морфологии, направлений перемещений по ним, характера жильного выполнения, а также ориентировки шарниров и осевых плоскостей мелких складок и новообразованных минеральных индивидов установлено несколько этапов формирования месторождения: раннескладчатый, позднекладчатый, орогенный и постпегматитовой активизации.

Раннескладчатый этап. Характеризуется образованием основных складчатых структур района, имеющих северо-западное простирание и опрокинутых на северо-восток. На основании полученных фактических данных выявлена ориентировка осей эллипсоида деформации раннескладчатого этапа, которая указывает на образование складок под действием субгоризонтальных сжимающих усилий, ориентированных в направлении с северо-востока на юго-запад, при горизонтальном, согласном с простиранием пород положении оси σ_2 и субвертикальной ориентировке оси σ_3 деформации (рис. 19). Формирование складок сопровождалось образованием продольных крутопадающих на северо-восток и юго-запад разрывных нарушений со взбросовыми по ним перемещениями.

Процессы минералообразования, связанные с ранними фазами складчатости, выразились в превращении исходных осадочных и вулканогенно-осадочных пород в кристаллические сланцы и амфиболиты. Широко развиты в этих породах парагенезисы (кварц + плагиоклаз + биотит; кварц + гранат + биотит; кварц + андалузит + биотит ± мусковит; кварц + биотит ± роговая обманка ± гранат; кварц + плагиоклаз + эпидот; кальцит ± кварц ± хлорит; кварц + биотит + куммингтонит + роговая обманка + гранат), по схеме Л. Н. Добрецова и других, соответствуют эпидот-амфиболитовой фации регионального метаморфизма ($t = 520 - 550^\circ\text{C}$, $P = 0,3 - 0,7$ ГПа).

Средние содержания Li, Rb и Cs в различных литологических типах

регионально-метаморфизованных пород (табл. 18) близки к их средним содержаниям в земной коре. При этом минимальные концентрации редких щелочных металлов отмечаются в ортоамфиболитах и амфиболовых кристаллических сланцах, а максимальные – в кварц-биотитовых сланцах. Сопоставление средних значений содержания Li, Rb и Cs в различных литологических типах пород с помощью t -критерия Родионова для десятичных логарифмов показывает статистически значимые различия между биотитовыми и амфиболовыми породами ($t_{\text{эмп}} = 1,63 - 3,09$ при $t_{\text{крит}} = 1,96$), тогда как внутри каждой из групп эти различия незначимы.

Позднекладчатый этап. Отличается дальнейшим развитием складчатых структур и образованием новых, осложняющих их зон разрывных нарушений. Выявленная ориентировка осей деформации позднекладчатого этапа (см. рис. 19) свидетельствует о продолжении воздействия продольных горизонтальных сжимающих усилий, направленных, как и на раннескладчатом этапе, вкрест простирания складчатых структур в направлении с северо-востока на юго-запад. Однако в отличие от раннескладчатого этапа ось деформации σ_2 ориентирована субвертикально, подобно положению оси σ_3 деформации на раннескладчатом этапе. Такое изменение плана деформации привело к возникновению систем сколовых трещин северо-восточного простирания с углами падения около 60° на северо-запад и юго-восток.

С завершением второго этапа связано формирование интрузивных тел пестрого состава диорит-гранитного ряда. В пределах юго-западного фланга месторождения расположена краевая часть одного из гранитоидных массивов. Статистическое изучение трещиноватости вмещающих пород месторождения на различном удалении к северу и востоку от него показывает отсутствие на сферограммах новых максимумов, которые можно было бы интерпретировать как появление дополнительных систем трещин, обусловленных становлением массива. Данный факт, а также широкая ассимиляция вмещающих пород указывают на низкую механическую активность магмы и досточно большую глубину формирования массива; они свидетельствуют также о незначительном влиянии магмы на общую структуру рудного поля в допегматитовый этап.

Процессы минералообразования, связанные с позднекладчатым этапом, выразились в смене ассоциаций метаморфогенных минералов метасоматическими, в частности, в развитии мусковита (в кварц-биотитовых сланцах) и биотита (в амфиболовых породах) по плоскостям трещин и кливажа, образованных на этом этапе. Указанные процессы наиболее отчетливо проявлены в амфиболовых породах, что отражается и в статистически значимом увеличении в них средних содержаний Li ($t_{\text{эмп}} = 4,46$) и Cs ($t_{\text{эмп}} = 4,19$ при $t_{\text{крит}} = 1,96$), тогда как в кварц- и амфибол-биотитовых сланцах концентрации этих элементов практически не меняются. Средние содержания Li, Rb и Cs в гранитоидах соответственно равны 0,0036, 0,015 и 0,0019%, а в ксенолитах – 0,0036, 0,011 и 0,0040%. По мере удаления от массива содержания их практически не меняются, и в экзоконтактовом ореоле шириной до 200 м составляют, % (масс.): Li – 0,0055; Rb – 0,015; Cs – 0,0017.

Таблица 18

Распределение содержаний Li, Rb и Cs ($n \cdot 10^{-4}\%$) в регионально-метаморфизованных породах и продуктах их метасоматического преобразования в соответствии с последовательностью развития структуры поля редкометалльных пегматитов

Литологические типы пород	Элементы	Раннескладчатый этап			Позднескладчатый этап			Орогенный этап					
		Региональный метаморфизм (эпидот-амфиболитовая фация)			Региональный метасоматоз (биотитизация и мусковитизация)			Локальный трещинный метасоматоз (биотитизация)			Приконтактный метасоматоз		
		n	x	S	n	x	S	n	x	S	n	x	S
Метапесчаники	Li	3	51	62	—	—	—	18	567	313	8	449	282
	Rb	3	60	35	—	—	—	18	195	154	8	695	627
	Cs	3	9	11	—	—	—	18	151	189	8	653	511
Сланцы: мусковит-биотитовые	Li	4	48	13	4	46	23	80	383	339	11	1000	1018
	Rb	4	143	31	4	155	19	80	258	177	11	1335	829
	Cs	4	18	3	4	19	14	80	175	253	11	2533	2156
кварц-биотитовые	Li	13	57	11	2	72	4	196	766	749	65	1000	1059
	Rb	13	147	34	2	165	44	196	378	364	65	2148	2058
	Cs	13	25	20	2	19	3	196	364	707	65	5688	6196
амфибол-биотитовые	Li	7	36	16	7	55	37	23	1000	2363	26	1000	1026
	Rb	7	94	56	7	93	58	23	410	477	26	1742	1322
	Cs	7	20	19	7	15	7	23	326	508	26	4466	3855
Амфиболовые сланцы и параамфиболиты	Li	7	30	11	3	54	36	44	368	395	48	1000	1434
	Rb	7	51	33	3	157	41	44	172	212	48	2094	4898
	Cs	7	12	10	3	51	25	44	160	185	48	5874	10085
Ортоамфиболиты	Li	25	41	28	5	62	38	47	414	333	17	1000	1670
	Rb	25	19	17	5	76	40	47	178	363	17	1772	1405
	Cs	25	9	19	5	32	33	47	191	517	17	3945	3916

Продолжение табл. 18

Орогенный этап						Этап постпегматитовой активизации											
Приконтактный метасоматоз						Диафорез (хлоритизация и карбонатизация)											
Щелочная стадия (холмквиститизация)			Кислотная стадия (турмалинизация, мусковитизация, окварцевание)			регионально метаморфических пород			продуктов локального трещинного метасоматоза			цезийбиотитовых метасоматитов			холмквиститовых метасоматитов		
n	x	S	n	x	S	n	x	S	n	x	S	n	x	S	n	x	S
—	—	—	1	860	—	—	—	—	16	134	78	5	208	40	—	—	—
—	—	—	1	130	—	—	—	—	16	137	56	5	348	201	—	—	—
—	—	—	1	86	—	—	—	—	16	25	11	5	200	115	—	—	—
—	—	—	8	458	227	3	45	19	14	243	138	3	643	313	—	—	—
—	—	—	8	475	529	3	127	18	14	224	96	3	473	419	—	—	—
—	—	—	8	136	145	3	19	14	14	69	53	3	300	106	—	—	—
8	1000	2825	8	335	270	4	25	11	32	135	90	13	255	161	3	283	29
8	1307	1546	8	480	506	4	70	33	32	182	123	13	341	173	3	233	130
8	3736	4766	8	273	209	4	7	5	32	34	23	13	227	118	3	257	218
10	1000	1695	1	350	—	—	—	—	6	150	41	—	—	—	1	390	—
10	792	406	1	90	—	—	—	—	6	163	59	—	—	—	1	580	—
10	1166	955	1	47	—	—	—	—	6	37	19	—	—	—	1	480	—
31	1000	5771	9	491	357	—	—	—	8	121	66	21	573	353	4	467	16
31	740	922	9	241	267	—	—	—	8	47	34	21	293	319	4	253	134
31	3816	10552	9	434	630	—	—	—	8	75	51	21	554	823	4	425	294
31	647	368	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31	255	491	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31	237	260	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. n — число проб; x и S — максимально правдоподобные оценки соответственно среднего содержания и стандартного отклонения в условиях логнормальной модели распределения.

Орогенный этап. На данном этапе прекращаются пластические деформации и наблюдается переход к однородным существенно хрупким деформациям, что по-видимому, связано со значительной консолидацией складчатой структуры на ранне- и позднекладчатом этапах. Результаты статистического изучения трещиноватости, элементов залегания пегматитовых тел и ориентировок в них блок-кристаллов сподумена свидетельствуют (см. рис. 19) о крутопадающей ориентировке оси σ_1 при меридиональной ориентировке оси σ_2 эллипсоида деформации; ось σ_2 погружается полого на юг под углом 10° . При подобной ориентировке осей σ_1 и σ_2 продольные крутопадающие на юго-запад разрывные нарушения, образованные на раннекладчатом этапе, развивались как трещины растяжения и являлись главными пегматито локализирующими структурами.

Таким образом, орогенный этап протекал в условиях сводовых поднятий при крутопадающем положении оси σ_1 эллипсоида деформаций. Основные пегматито локализирующие структуры данного этапа – зоны крутопадающих разрывов северо-северо-восточного простирания и западно-юго-западного падения при подчиненном значении крутопадающих разломов иной ориентировки.

Характерная черта рассматриваемого месторождения – широкое развитие литий-рубидий-цезиевых околпегматитовых метасоматитов в виде узких (до 30 см) экзоконтактовых оторочек, наблюдаются они также вдоль трещин, секущих вмещающие породы в межпегматитовых пространствах, шириной до первых сотен метров. Трещинные метасоматиты локализируются вдоль ослабленных зон, образованных на раннекладчатом (аз. пад. $15-45^\circ$, $<60-90^\circ$), позднекладчатом (аз. пад. $335-355^\circ$, $<55-80$ и $285-300^\circ$, $<40-70^\circ$) и орогенном этапах (аз. пад. $320-360^\circ$, $<30-50^\circ$). Эти трещины в условиях всестороннего растяжения на орогенном этапе были наиболее проницаемыми для метасоматических флюидов. В непосредственной близости от пегматитовых жил трещинные метасоматиты секут экзоконтактовые оторочки, имеющие ориентировку, соответствующую элементам залегания двух главных пегматито локализирующих систем с азимутом падения первой $230-275^\circ$, $<50-80^\circ$ и второй $110-140^\circ$, $<70-90^\circ$.

В пределах межпегматитовых пространств трещинные метасоматиты характеризуются неравномерным распределением, в них не наблюдаются зависимость содержаний Li, Rb и Cs от мощности соответствующих пегматитовых тел, а также последовательное снижение концентраций этих элементов по мере удаления от пегматитов. Напротив, в метасоматитах, расположенных на значительном расстоянии от пегматитов, содержания Li, Rb и Cs характеризуются, как правило, соизмеримыми значениями, а иногда и превышающими таковые в трещинных метасоматитах, развитых в непосредственной близости от пегматитов. Подобный характер распределения редких щелочных металлов и рассмотренные пространственные взаимоотношения этих двух типов метасоматитов достаточно убедительно доказывают, что трещинные метасоматиты формировались главным образом в предпегматитовую стадию, поскольку для син- и позднепегматитовых метасоматитов должна наблюдаться, с одной стороны, соизмеримость концентраций в них Li,

Rb и Cs с мощностью соответствующих пегматитовых тел, а с другой, последовательное убывание содержаний этих элементов от экзоконтакта в сторону межпегматитовых пространств.

Таким образом, во вмещающих породах процессы минералообразования, связанные с этим этапом, были обусловлены увеличением интенсивности метасоматических процессов, опережающих (предпегматитовый трещинный метасоматоз) и сопровождающих (приконтактовый метасоматоз) внедрение пегматитов. Метасоматические изменения этих стадий выразились в широком развитии цезиевого биотита, протолионита и холмквистита. Максимальные содержания редких щелочных металлов, связанные с предпегматитовым трещинным метасоматозом, в кварц-биотитовых и амфибол-биотитовых сланцах составляют, % (масс.): Li–0,10, Rb–0,04, Cs–0,03; в приконтактовых метасоматитах они достигают: Li–0,10, Rb–0,21, Cs–0,59 (см. табл. 18). Неоднородность состава и концентраций Li, Rb и Cs в указанных типах метасоматитов определяется сочетанием интенсивности трещиноватости с литологией вмещающих пород.

На завершающих стадиях формирования пегматитов (послемагматические изменения) широко проявились процессы альбитизации и окварцевания с мусковитизацией. Процессы альбитизации микроклина, сподумена и поллуцита пегматитов сопровождались формированием в экзоконтактовых ореолах холмквистита, секущего цезиевый биотит. Более поздние по времени образования кварц-мусковитовые ассоциации в основном развиты в эндоконтактах пегматитовых тел, а также вдоль трещин, секущих пегматиты. В экзоконтактах пегматитов наблюдаются окварцевание, мусковитизация и кварц-мусковит-турмалиновые оторочки. Средние содержания Li, Rb и Cs в них не превышают 0,09, 0,05 и 0,20% соответственно (см. табл. 18).

Этап постпегматитовой активизации. Состоит из двух стадий. На первой стадии происходило осложнение структуры жильных пегматитовых серий с образованием наложенных мелких структурных элементов. Результаты изучения трещиноватости и мелких складок волочения показывают, что поле напряжений первого этапа постпегматитовой активизации характеризовалось горизонтальной субширотной ориентировкой оси σ_1 и субвертикальной ориентировкой оси σ_2 при горизонтальном субмеридиональном положении оси σ_3 эллипсоида деформации.

Структуры месторождения усложнялись, деформации сопровождались левосторонними смещениями по зонам разрывов северо-западной–юго-восточной ориентировки, контролирующей основную массу пегматитовых жил, а также правосторонними смещениями по зонам юго-западной–северо-восточной ориентировки и образованием структур растяжения по субширотным разрывам.

Вторая стадия постпегматитовой активизации проявлена слабо и выражается лишь в появлении систем трещин и более крупных разрывов, отчетливо секущих не только вмещающие породы, но и сами пегматиты.

С заключительными стадиями постпегматитовой активизации связано формирование комплекса даек диабазов. Наиболее крупные и протяженные их тела приурочены к зоне сочленения архейских и протеро-

зойских пород и практически не несут следов вторичных изменений. Средние содержания Li, Rb и Cs в них составляют соответственно 0,0036; 0,004 и 0,0027%. В пределах месторождения дайки диабазов нередко секут пегматитовые тела и характеризуются более высокими содержаниями указанных элементов, % (масс.): Li—0,0129, Rb—0,007, Cs—0,0148. Резкое увеличение концентраций редких щелочных элементов, превышающих в 2–5 раз средние содержания их в диабазах, расположенных за пределами пегматитового поля, а также отдельные находки холмквистита в призальбандовых частях этих даек обусловлены, вероятно, контаминацией основного расплава за счет редкометальных пегматитов и околопегматитовых метасоматитов.

Процессы минералообразования во вмещающих породах, связанных с постпегматитовой активизацией, выражены хлоритизацией, карбонатизацией, а также образованием кварц-хлорит-карбонатных прожилков, приуроченных к трещинам отрыва. Указанные диафорические изменения пространственно тяготеют к сформированным на этом этапе зонам трещиноватости и к разрывным нарушениям и накладываются как на регионально-метаморфизованные породы, так и на продукты их метасоматического преобразования различных этапов. Независимо от типа и интенсивности предшествующих метасоматических преобразований данные изменения резко уменьшают концентрацию редких щелочных металлов. Так, средние содержания Cs в околопегматитовых цезийбиотитовых метасоматитах падают от 0,19–0,57 до 0,05–0,02%, а Li в холмквиститовых метасоматитах—от 0,06–0,10 до 0,05–0,03%.

Рассмотренные структурно-геохимические особенности выделенных этапов позволяют отчетливо увидеть определенные тенденции поведения Li, Rb и Cs в процессе формирования различных типов метасоматитов. Данные тенденции не зависят от исходного литологического типа пород: химический состав вмещающих пород влияет лишь на степень концентрации редких щелочных металлов при метасоматическом изменении этих пород. Наиболее отчетливо это видно при сопоставлении поведения Li, Rb и Cs в процессе метасоматических преобразований кварц-биотитовых и амфиболовых сланцев (рис. 20). Минимальные концентрации редких щелочных металлов, как и следовало ожидать, устанавливаются в регионально метасоматизированных образованиях; вариации средних значений обусловлены неоднородным составом исходных пород.

В процессе региональных метасоматических изменений позднескладчатого этапа концентрации Li, Rb и Cs в кварц-биотитовых сланцах не изменяются, тогда как в амфиболовых сланцах наблюдается статистически значимое увеличение среднего содержания Cs за счет появления биотита—минерала-концентрактора этого элемента. Метасоматические изменения орогенного этапа, связанные с внедрением и становлением пегматитовых тел, приводят к формированию цезийбиотитовых метасоматитов и сопровождаются резким увеличением содержаний Li, Rb и Cs, средние значения которых достигают, %: в кварц-биотитовых сланцах Li—0,07, Rb—0,21 и Cs—0,57; в амфиболовых породах Li—0,07, Rb—0,17, Cs—0,59. Дальнейшие преобразования цезийбиотитовых метасоматитов, выражающиеся в холмквиститизации, вызывают лишь еще большее

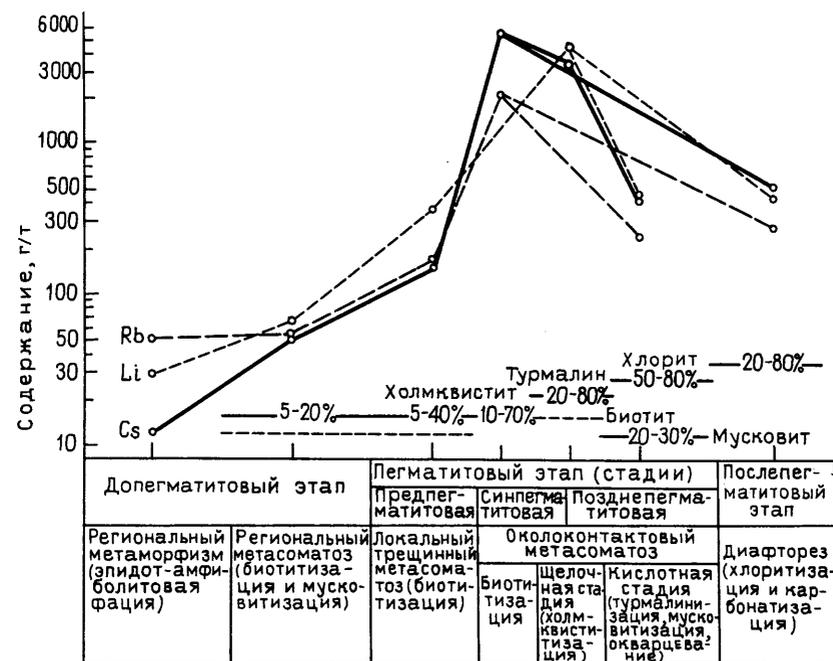


Рис. 20. Изменение средних содержаний Rb, Li и Cs в процессе метасоматических преобразований амфиболовых сланцев

увеличение содержания в них Li (0,08–0,10), что сопровождается уменьшением содержания Rb и Cs до 0,09–0,03 и 0,36–0,04 соответственно. Окварцевание, мусковитизация и турмалинизация приводят к резкому падению содержания всех редких щелочных металлов, % (масс.): Li—до 0,03, Rb—до 0,01, Cs—до 0,005. Это однозначно свидетельствует, что автометасоматические преобразования пегматитов как в щелочную стадию (холмквиститизация), так и в кислотную (окварцевание, мусковитизация и турмалинизация) не могут привести к формированию цезийбиотитовых метасоматитов. Они, наоборот, обуславливают сначала резкое уменьшение концентраций Rb и Cs, а затем и вынос всех редких щелочных металлов.

При изучении распределения Li, Rb и Cs по зонам дробления и трещиноватости во вмещающих породах на удалении от пегматитовых тел было установлено (рис. 21), что максимальные концентрации редких щелочных металлов связаны с зонами, образовавшимися на допегматитовых этапах. К ним относят: 1) крутопадающие зоны северо-восточного падения раннескладчатого этапа; 2) трещины отрыва северо-восточного простирания и субмеридиональные трещины скола позднескладчатого этапа; 3) крутопадающие на юго-запад зоны растяжения орогенного этапа. Таким образом, приуроченность рудоносных метасоматитов к зонам трещиноватости допегматитовых этапов дает возможность достаточно уверенно предположить, что цезий-биотитовые метасоматиты

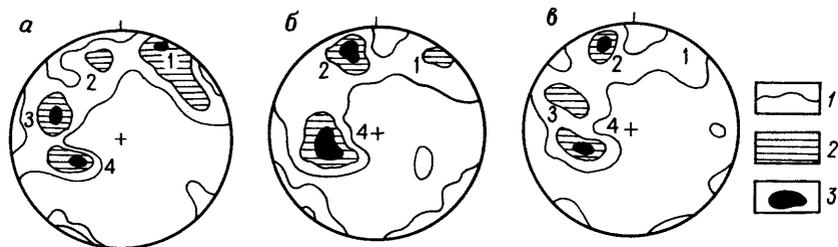


Рис. 21. Распределение средних содержаний Li (а), Rb (б) и Cs (в) в метасоматитах по зонам дробления различной ориентировки (равноплощадные проекции на верхнюю полусферу):

1 – взбросы раннескладчатого этапа; 2 – зоны растяжения позднекладчатого этапа; 3 – правые сдвиги позднекладчатого этапа; 4 – взбросы раннескладчатого этапа, развивавшиеся как структуры растяжения в орогенный этап; 1 – Li – 0,1; Rb – 0,05; Cs – 0,10; 2 – Li – 0,12; Rb – 0,10; Cs – 0,20; 3 – Li – 0,15; Rb – 0,15; Cs – 0,3

формировались под действием метасоматизирующих растворов, опережающих внедрение пегматитов.

Результаты анализа 500 проб показывают, что основная масса редких щелочных металлов – более 80% (отн.) Cs и Li – была привнесена и отложена еще до появления пегматитов. Доля собственно пегматитовых жил составляет, % (отн.): Li – 10,3, Rb – 15,3 и Cs – 4,6, а доля приконтактовых метасоматитов 3,8, 5,3 и 7,0% (отн.) соответственно.

Цезийбиотитовые и холмквиститовые метасоматиты, содержащие максимальные концентрации Li, Rb и Cs, формировались на том же тектоническом этапе, когда внедрялись пегматиты. Таким образом, несмотря на большую продолжительность времени образования этих метасоматитов, пространственное их положение контролируется теми же структурными факторами, что и размещение пегматитов.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАСОМАТИТОВ ПО БАЗИТАМ

Применение структурно-геохимического метода на другом объекте и в другом регионе страны позволило выявить аналогичные закономерности [16]. Здесь месторождение альбит-сподуменовых пегматитов приурочено к небольшому (площадью около 15 км²) метагаббро-анортозитовому массиву, расположенному в зоне субширотного регионального разлома, отделяющего архейские гранитоиды (на севере) от нижнепротерозойских кристаллических сланцев. Структурно-геохимический анализ приуроченности отдельных типов минерализации к определенным системам трещин также позволил выделить допегматитовый, пегматитовый и послепегматитовый этапы структурного развития описываемого месторождения и соответствующие им этапы минералообразования.

Удалось проследить изменение плана деформации в ходе этого преобразования. Пространственная ориентировка оси минимальных сжимающих (максимальных растягивающих) напряжений σ_3 менялись

от субгоризонтальной в северо-западном – юго-восточном направлении (допегматитовый этап) через северо-восточную (пегматитовый этап) до субвертикальной (постпегматитовый этап). Выявленная тенденция позволяет подойти к решению вопроса о времени формирования литий-рубидий-цезиеносных околопегматитовых метасоматитов. В случае позднепегматитового возраста пространственное положение этих метасоматитов должно контролироваться таким структурным планом, при котором ось σ_3 занимала бы промежуточное положение между ее ориентировкой на пегматитовом и постпегматитовом этапах. Напротив, в случае предпегматитового возраста околопегматитовых метасоматитов ось σ_3 при их формировании должна была занимать промежуточное положение между ее ориентировкой на допегматитовом и пегматитовом этапах.

Геохимическим опробованием среди многообразия различно ориентированных трещин были четко выделены отдельные их системы, к которым приурочены наиболее высокие содержания редких щелочных металлов. Элементы залегания этих трещин (аз. пад. 220–240°, < 70–90°) соответствуют ориентировке максимальных растягивающих напряжений σ_3 в период формирования литий-рубидий-цезиеносных метасоматитов. На сферограмме, иллюстрирующей изменение ориентировки σ_3 , ось максимальных растягивающих напряжений стадии формирования метасоматитов занимает промежуточное положение между допегматитовыми и пегматитовыми этапами. Это однозначно доказывает предпегматитовый возраст литий-рубидий-цезиеносных метасоматитов. Наряду с этим на сферограмме распределения средних концентраций Li, приуроченных к трещинам различной ориентировки, отчетливо проявлен дополнительный максимум (аз. пад. 120–150°, < 10–30°), отсутствующий на сферограммах для Cs и Rb. Этот максимум занимает промежуточное положение между ориентировкой σ_3 пегматитового и постпегматитового этапов, что указывает на позднепегматитовый возраст образования некоторой части литиеносных метасоматитов, формирующихся за счет выноса Li из пегматитов при замещении сподумена. Однако из-за слабой интенсивности этого процесса описываемые метасоматиты не имеют самостоятельного практического значения.

Таким образом, выявленные структурно-геохимические критерии позволяют установить этапность формирования полей редкометальных пегматитов и доказать возрастную последовательность различных стадий пегматитового этапа: образование предпегматитовых литий-рубидий-цезиеносных трещинных метасоматитов → образование пегматитов → кристаллизация сподумена → образование позднепегматитовых литиеносных экзоконтактовых метасоматитов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ ВО ВРЕМЕНИ

Зональность в пространстве адекватна стадийности во времени, поскольку отложение происходит в движении, а для всякого перемещения необходимо время. В подавляющем большинстве случаев образова-

Содержание Co (числитель) и Ni (знаменатель) в пирите разных генераций некоторых железорудных месторождений Урала, %

Месторождение	Ранняя генерация			Поздние генерации		
	мини-мум	макси-мум	сред-нее	мини-мум	макси-мум	сред-нее
Второй Северный рудник	0,01	1,00	0,28	0,0	0,02	0,01
	0,01	0,32	0,10	0,0	0,0	0,0
	0,01	1,52	0,24	0,0	0,09	0,04
Третий Северный рудник	0,01	1,02	0,10	0,0	0,11	0,03
	0,01	0,46	0,25	0,0	0,0	0,0
Березовское	0,01	0,04	0,02	0,0	0,0	0,0

ние эндогенных месторождений протекает в условиях падающей температуры. В процессе рудоотложения, занимающего длительный интервал времени, высокотемпературные стадии-ступени равновесия сменяются все более низкотемпературными, отвечающие им высокотемпературные минеральные парагенезисы и ассоциации сменяются все более низкотемпературными. В поведении элементов-примесей также проявляется отчетливая закономерность: минералы более высокотемпературных месторождений содержат большие количества одних и тех же элементов-примесей по сравнению с теми же минералами из низкотемпературных их типов. Приведем наиболее важные частные случаи проявления этой закономерности в скарново-рудных месторождениях Урала.

1. Из большого числа железорудных месторождений выделяется более высокотемпературная их группа, для которой характерно повышенное содержание Ti и V в магнетите.

2. Содержание Co и Ni в пирите, а также в пирротине и халькопирите весьма неодинаково для различных месторождений. В железорудных месторождениях оно подвержено значительным колебаниям и, как правило, более высокое в месторождениях с повышенным содержанием Ti и V в магнетите, т. е. в более высокотемпературных месторождениях.

3. Сульфиды медных месторождений (пирит, пирротин, халькопирит) по сравнению с этими же сульфидами более высокотемпературных железорудных месторождений содержат заметно меньшее количество Co, Ni и некоторых других элементов-примесей.

Относительная температура формирования месторождений, температура, при которой рудообразующие растворы отделялись от источника, представляет собой один из главных факторов, регулирующих вынос и накопление элементов-примесей. С повышением температуры сильно возрастают растворимость вещества и его подвижность как при конвективном переносе и инфильтрации, так и при диффузии. При более высокой температуре с увеличением растворимости в раствор переходит значительно больше элементов-примесей. В случае диффузионного процесса переноса элементов-примесей с повышением температуры значительно возрастает скорость диффузии, увеличивается и коэффициент диффузии D . Так, по различным экспериментальным данным, даже в области обычных температур D увеличивается на 2,6% при повышении температуры на 1 °C. В то же время из-за более высокой растворимости растет с повышением температуры и концентрации. Таким образом, оба множителя, определяющие подвижность элемента M при диффузии в выражении $M = DC_{max}$, растут, отсюда вдвойне возрастает и подвижность. Именно поэтому минералы более высокотемпературных месторождений богаче элементами-примесями по сравнению с теми же минералами, слагающими месторождения более низкотемпературные.

Возрастающая с повышением температуры концентрация элементов-примесей в растворе благоприятствует увеличению их подвижности и при процессах инфильтрации, и при продвижении растворов путем просачивания от источника к месту рудоотложения, так как обуславливает уменьшение фильтрационного эффекта. Более высокая температура образования руд и месторождений способствует также, в силу той же большей подвижности элементов, более равномерному распределению

их в рудных телах и залежах. В более низкотемпературных телах, типах руд и минералах неравномерность распределения примесей должна сказываться резче. Например, в массивных пирротиновых рудах Турьинских месторождений Co и Ni распределены значительно равномернее, метасоматическая зональность проявляется слабее, чем в более низкотемпературных халькопиритовых рудах этих же месторождений.

Особенно наглядным доказательством влияния температуры образования минерала на содержание элементов-примесей в нем служит сопоставление различных генераций минералов. В тех же скарново-рудных месторождениях более ранние генерации магнетита, пирита и других минералов содержат всегда большее количество элементов-примесей по сравнению с их последующими генерациями. Часто в поздних генерациях минералов не обнаруживают тех примесей, которые в значительных количествах характерны для ранних генераций этого же минерала. Примером, в частности, может служить изменение содержания примесей в пирите (табл. 19), ряд возрастных генераций которого отчетливо выделяется на каждом месторождении.

Однако это правило уменьшения содержания элемента-примеси с падением температуры образования минерала-хозяина относится к поведению одних и тех же элементов в одних и тех же минералах. Если рассматривать всю совокупность элементов-примесей в ходе регрессивного процесса рудоотложения, то здесь на первый план выступает не прямая зависимость растворимости элемента от температуры, а растворимость элемента как его индивидуальное свойство. Как уже было показано в гл. II, зональная колонка ореолов начинается с выпадения наиболее трудно растворимых химических элементов и заканчивается в верхах отложением элементов, наиболее растворимых и устойчивых в растворе. В связи с этим, с одной стороны, Co в пирите, например, высаживается рано и его содержание в последующих порциях отлагающегося пирита соответственно все более уменьшается. С другой стороны, легко растворимое подвижное Ag может удерживаться в растворе долго и накапливаться в пирите уже в минеральных ассоциациях последних стадий. Этим обуславливается резкое разобщение в прост-

ранстве ореола и рудных тел Co (тыловой элемент) и Ag (фронтальный элемент).

В силу различия свойств (а отсюда и поведения при рудоотложении, связи с различными минералами-хозяевами, относящимися к разным стадиям и парагенезисам) в рудных телах выделяют элементы-примеси «братья» и элементы-примеси «антагонисты». Первые в пространственном зональном ряду и временном ряду стадийности стоят всегда рядом, вторые – представляют собой крайние члены этих рядов.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Использование руд невозможно без всестороннего детального изучения их минерального и химического составов. Геохимические исследования – основа технологии, они всегда предваряют извлечение как главного металла, так и металлов-спутников. Особенно это относится к современным методам геотехнологии, включая и наиболее развитый из них метод гидрометаллургии. Иными словами, геохимические исследования приобретают главенствующее значение во многих отраслях горной промышленности и технологических процессах, и поэтому термин «технологическая геохимия» становится все более обычным. Технологическая геохимия имеет дело, в первую очередь, не с рудой, представленной ассоциациями различных минералов, а непосредственно с минералами. Поэтому совершенно закономерно, что наряду с понятием «технологическая геохимия» в последние годы появился и термин «технологическая минералогия». Эти два понятия весьма тесно переплетаются.

ВОЗМОЖНОСТИ И ЗАДАЧИ

Минерал, являясь природным химическим соединением, представляет собой реальную систему чаще всего переменных физических и химических свойств и состава, которые влияют на технологический процесс переработки той или иной руды. К сожалению, о минералах как реальных соединениях с переменным составом и меняющимися физическими и химическими свойствами, которые зависят от условий образования и существования, мы знаем еще очень мало. Необходимы обширные и в то же время глубокие исследования на более высоком уровне, предусматривающие раскрытие общих закономерностей и взаимозависимостей. Такие исследования, в первую очередь, должны стать содержанием технологической геохимии и минералогии.

За последние годы в связи с проблемами обогащения и гидрометаллургического передела при комплексном использовании руд, а также в связи с расширением областей применения химического, пьезооптического и керамического сырья, природных сорбентов и строительных материалов все большее значение приобретает изучение технологических свойств минералов, определяющих возможность их практического использования. Детальное и всестороннее изучение технологических свойств минералов должно обеспечить новый уровень технологии переработки минерального сырья с непосредственным извлечением полезных компонентов и ликвидацией промежуточного этапа обогащения.

Развитие технологической геохимии особенно важно для редкометалльных объектов, так как им свойственны малые содержания металлов, полиминеральность руд, сложность химического состава рудных минералов. Кроме того, редкие металлы в отличие от обычных распространены в значительно большем числе минералов-концентраторов. В связи с большей рассеянностью для них характерно большее число и разнообразие генетических типов промышленных минеральных ассоциаций.

Анализ современного состояния технологии редкометалльного сырья показывает, что извлечение собственных редкометалльных минералов из руд составляет около 50%, т.е. уже на стадии обогащения теряется свыше половины полезных компонентов. Еще более значительны потери при попутном извлечении редких элементов. Так, извлечение Ga при переработке бокситов и нефелина составляет 3–5%, рассеянных элементов из полиметаллических руд – 5–10, Re из молибденита – 15% и т.д. То же в значительной степени относится и к другим типам руд. Повышение извлечения полезных компонентов и комплексное использование минерального сырья требуют детального изучения технологических свойств промышленных минералов. Вовлечение в сферу промышленного производства новых типов редкометалльного сырья и бедных тонковкрапленных руд, а также расширение областей применения минерального сырья ставят перед современной геохимией и минералогией руд сложные проблемы.

1. *Химический состав минералов* для оценки их комплексного использования. В первую очередь, это касается редких элементов. Действительно, даже весьма малые их примеси при больших масштабах производства позволяют извлекать значительные количества редких металлов. Например, из сфалерита извлекают Cd и другие рассеянные элементы, а из нефелина – Ga при содержании $n \cdot 0,01 - n \cdot 0,001\%$; разработаны способы извлечения из нефелина Rb при содержании $n \cdot 0,001 - n \cdot 0,0001\%$.

2. *Химические свойства минералов*, их термическая и химическая устойчивость, кинетика растворения, связь химических свойств с особенностями состава, структуры и условиями образования минералов. Исследования в этом направлении необходимы с целью промышленного освоения новых типов сырья и бедных руд, для которых традиционными методами обогащения не удается получить кондиционные концентраты и рентабельным является либо прямой гидрометаллургический передел, либо гидрометаллургический передел некондиционных концентратов. Ионнообменное вытеснение и кислотное декатионирование, основанные на ионообменной способности ряда алюмосиликатов, позволили успешно решить проблему извлечения Cs и Rb из новых типов сырья – цезий-содержащего биотита, кислых вулканических стекол и др.

3. *Структуры руд* в связи с вопросами вскрытия рудных минералов и уменьшения потерь в ростках и шламах. Эти работы имеют первостепенное значение для определения крупности помола, совершенствования существующих методов дробления и применения новых (роторного, электроимпульсного), предварительной обработки руд перед дроблением (термической, УВЧ-облучение), способствующих дроблению по границам зерен.

**Основные типы ионообменных реакций
с участием минералов переменного состава**

Тип реакции	Лимитирующая стадия – диффузия	Примеры	Кинетические параметры	
			эффективный коэффициент диффузии ($t = 20^\circ\text{C}$), $\text{см}^2/\text{с}$	энергия активации, кДж/моль
Ионный обмен	Противоионов через входные окна	Ионный обмен щелочных металлов в цеолитах	$n \cdot 10^{-12}$	10–12
То же с химической реакцией в обменном комплексе	Противоионов в полостях	Сорбция цветных металлов в железомарганцевых конкрециях	$n \cdot 10^{-12}$	12–16
То же с химической реакцией в анионной матрице	Противоионов на границе полости и матрицы	Кислотное декантирование слюд	$n \cdot 10^{-14}$	16–20
То же с фазовым превращением в матрице	Ионообразующих атомов в матрице	Самодиффузия кислорода в каркасе полевых шпатов	$n \cdot 10^{-23}$	137

ных условиях и использование их в промышленных процессах. Большое число достаточно широко распространенных в природе минералов обладает способностью обмениваться изоморфными ионами с жидкими и газообразными электролитами (с внешним раствором или расплавом) без разрушения кристаллической структуры. Кинетические особенности ионообменных реакций свидетельствуют, что ионный обмен представляет собой один из важных механизмов установления равновесия в системе. Основные типы ионообменных реакций, выделяемые Н. Ф. Челищевым [27], приведены в табл. 20.

Реакции обмена характеризуются различной подвижностью ионов, возрастающей для безводных минералов с увеличением размера ионов, а для водных – с увеличением размера гидратированных ионов. На подвижность ионов наиболее значительно влияет их положение в кристаллической структуре минералов. Подвижность убывает в такой последовательности структурных позиций, которая отвечает уменьшению степени ионности связей: неупорядоченные обменные катионы – упорядоченные обменные катионы – атомы дополнительных фрагментов структуры – атомы анионной матрицы. Ионообменное перераспределение компонентов между сосуществующими минералами переменного состава в соответствии с меняющимися внешними условиями – существенный фактор геохимической дифференциации элементов. Константы обменных равновесий с участием минералов переменного состава отличны от единицы. Поэтому в результате ионообменных реакций компоненты в

4. *Микровключения в рудных минералах.* Исследования в этом направлении имеют важное технологическое значение, так как в некоторых случаях технологические свойства рудных минералов обусловлены характером микровключений. Например, колумбит может содержать в виде микровключений магнетит, ильменит или гематит и в зависимости от типа микровключений обладать различными магнитной восприимчивостью и электропроводностью, а следовательно, и по-разному вести себя в процессах магнитной и электрической сепарации при доводке колумбитовых концентратов.

5. *Физические свойства,* используемые при выделении минералов из руд методами гравитационной, магнитной, электрической сепарации. Несмотря на накопленный материал, отсутствие фундаментальных исследований о связи физических свойств с химическим составом, структурой, генезисом, наличием микровключений в значительной мере сдерживает совершенствование физических методов обогащения.

6. *Поверхностные свойства* минералов с целью интенсификации процессов флотации и установления связи флотиремости минералов с особенностями их состава, структуры, условий образования и пр.

7. *Специальные свойства минералов* (оптические, электрические, сорбционные, ионообменные), значительно расширяющие области применения минералов в современной технике и технологии. Прежде всего, это относится к природным сорбентам (цеолитам, глинам), которые в последние годы все шире применяют в связи с проблемами безотходной технологии и охраны окружающей среды.

8. *Широкое использование результатов* изучения технологических свойств минералов для решения минералого-геохимических проблем. Особое значение при этом приобретает изучение кинетики ионообменных реакций с участием минералов, что необходимо, например, для оценки длительности природных процессов минералообразования.

Одной из наиболее важных и наименее изученных из перечисленных проблем технологической геохимии является исследование химических свойств минералов. В последние годы значительно расширились экспериментальные исследования по изучению равновесий в минеральных системах при повышенных температурах и давлениях, а также опыты по моделированию природных процессов. Однако систематические исследования химической устойчивости и особенностей взаимодействия минералов и руд с внешней средой применительно к проблемам технологии в достаточном объеме не ведутся. Значение таких исследований можно показать на примере явления ионного обмена, послужившего основой для разработки технологии извлечения металлов из различных видов природного сырья.

ПРИМЕРЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Ионный обмен

Одним из важных направлений технологической геохимии, которое развивает Н. Ф. Челищев [27], является изучение ионообменных реакций с участием минералов переменного состава в природных гидротермальных

процессе минералообразования разделяются. Разделение будет наблюдаться не только для весьма далеких по свойствам элементов, таких, например, как щелочные и тяжелые металлы (K и Rb для ортоклаза, Na и Ag для содалита), но и для таких сравнительно близких по свойствам, как щелочные и тяжелые металлы, редкие земли (K-Na, Rb-Cs для полевых шпатов; K-Rb-Cs для астрофиллита; La-Y – для пироклора и т. д.). В простейшем случае минерал может характеризоваться постоянной избирательностью к определенному иону во всем интервале концентраций.

В последние годы ионообменные свойства минералов используют все шире. Особенно это относится к цеолитам, представляющим собой высокоселективные молекулярные сита. Наряду с использованием сорбционных свойств минералов переменного состава, ионообменные методы могут иметь важное значение при гидрометаллургической переработке рудных концентратов. Замена стадии разложения в технологии извлечения обменным вытеснением для некоторых типов руд весьма перспективна.

Изучение ионообменных и сорбционных свойств минералов позволяет ставить вопрос о широком внедрении природных цеолитов в народном хозяйстве. В СССР известны крупные месторождения клиноптилолита, обладающего уникальными свойствами. Кристаллическая структура клиноптилолита характеризуется наличием достаточно открытых каналов, образованных пяти-восьмичленными тетраэдрическими кольцами. Внутрикристаллические полости занимают катионы, компенсирующие отрицательный заряд каркаса, и молекулы воды. Геометрические характеристики каркаса, наряду с факторами специфического взаимодействия катионов и молекул воды с алюмокремнекислородной матрицей, в значительной мере определяют ионообменные и молекулярно-ситовые свойства клиноптилолита.

С увеличением размера катионов количество цеолитной воды в клиноптилолите заметно снижается. Частичную дегидратацию клиноптилолита при замещении более мелких катионов на более крупные легко объяснить уменьшением свободного внутрикристаллического объема. На кинетику дегидратации влияет и катионная форма клиноптилолита. Уменьшение энергии активации дегидратации с ростом размера обменных катионов подтверждает представления о взаимодействии молекул воды с катионами во внутрикристаллическом пространстве клиноптилолита (табл. 21). В результате рентгенографического изучения различных катионных форм клиноптилолита установлено, что интенсивность линий зависит от размера и заряда обменных катионов. При замещении Na на Cs и тяжелые металлы (Pb, Ag) интенсивность всех линий, особенно самых сильных, уменьшается. Характерно снижение интенсивности отражения 020 с увеличением содержания Cs в клиноптилолите. Это может быть связано со значительным напряжением в алюмокремнекислородной матрице, которое обусловлено вхождением крупного катиона Cs. При обратном переводе клиноптилолита в натриевую форму интенсивность линий полностью восстанавливается.

Изучение ионообменных свойств клиноптилолита показало, что этот кислотно- и термостойкий цеолит обладает резко выраженной селектив-

Свойства различных катионных форм клиноптилолита

Катионная форма	Плотность, г/см ³	Содержание воды, % (масс.)	Внутрикристаллический объем, занятый водой, %	Энергия активации дегидратации, кДж/моль
Li ⁺	2,13	15,7	32,4	26,8
Na ⁺	2,15	13,4	28,8	23,4
K ⁺	2,19	12,0	26,2	19,7
Rb ⁺	2,37	10,2	24,2	17,6
Cs ⁺	2,50	9,0	22,5	15,9
Ca ²⁺	2,20	14,0	30,8	—
Sr ²⁺	2,24	13,5	30,2	—
Ba ²⁺	2,30	12,6	29,0	—
Ag ⁺	2,46	10,9	26,8	—
Pb ²⁺	2,47	13,0	32,1	—
H ⁺	2,10	15,0	31,5	—

ностью к крупным катионам щелочных и щелочноземельных металлов (Rb, Cs, Sr). При сопоставлении термодинамических констант обмена установлен ряд селективности клиноптилолита по отношению к щелочным металлам и стронцию, указывающий на возрастание избирательности сорбируемых ионов с увеличением ионного радиуса (табл. 22): Li < Na < K < Rb < Cs. Избирательность сорбируемых ионов позволяет успешно использовать клиноптилолит для разделения редких щелочных металлов. Уже на стадии сорбции происходит избирательное поглощение крупных катионов из смешанных растворов. При последующем вымывании катионов колонки карбонатом аммония достигается хроматографическое разделение щелочных металлов. Например, по результатам элюативного разделения K и Cs видно, что уже в одну стадию удается достаточно хорошо разделить эти близкие по свойствам катионы (рис. 22).

Клиноптилолит также проявляет избирательность к Ag и Pb в широком интервале концентраций, а к Cd, Zn и Cu – при достаточно низких содержаниях этих металлов в растворе (табл. 23). Для металлов с близким ионным радиусом коэффициент распределения отличается незначительно, и Cu, Cd, Zn в ряду сорбируемости образуют обособленную группу катионов. С увеличением ионного радиуса резко возрастает коэффициент распределения в соответствии со следующим рядом возрастания селективности: Na < Cu, Zn, Cd < Ag < Pb.

Таблица 22

Зависимость константы обмена от радиуса противоиона

Обменные катионы	Ионный радиус противоиона, нм	Термодинамическая константа обмена	Свободная энергия при t = 22 °C, кДж/моль
Na – Cs	0,165	63,1	–10,3
Na – Rb	0,149	50,1	–9,7
Na – K	0,133	30,8	–9,2
Na – Sr	0,120	3,3	–2,9
Na – Li	0,068	0,096	–5,4

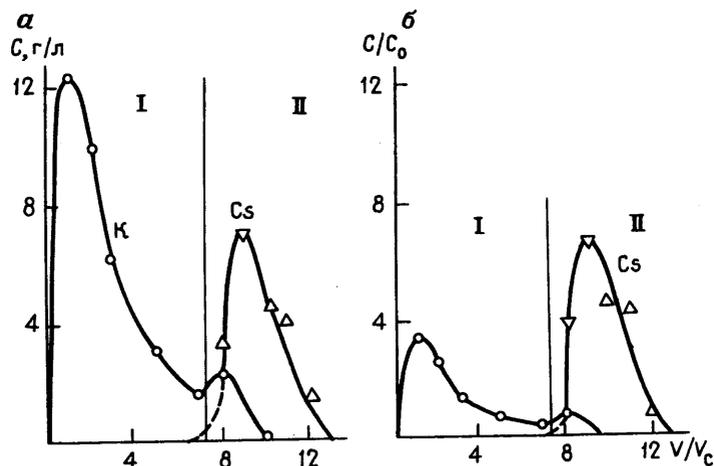


Рис. 22. Элюативное разделение К и Cs на клиноптилолите:
 а – изменение содержаний в зависимости от соотношения объемов;
 б – изменение соотношения содержаний в зависимости от соотношения объемов;
 I – 0,5M NH₄Cl; II – 4,75M NH₄Cl

Таблица 23

Зависимость коэффициента распределения от радиуса противоиона

Обменные катионы	Ионный радиус противоиона, нм	Предельный коэффициент распределения
Na – Pb	0,125	70,0
Na – Ag	0,113	5,0
Na – Cu	0,080	2,6
Na – Cd	0,099	2,2
Na – Zn	0,083	2,2

Таким образом, клиноптилолит – широко распространенный природный цеолит – вполне пригоден для концентрирования и разделения Cs и Rb при гидрометаллургическом переделе некоторых новых типов сырья и бедных руд, а также для извлечения Cs, Rb и Sr из природных минерализованных вод, ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr из сбросных вод промышленных предприятий цветной металлургии и др.

Извлечение декаатионированием

Кислотное декаатионирование – частный случай ионного обмена, когда в качестве одного из противоионов в обменных реакциях участвует протон (ион оксония). При изучении кинетики кислотного декаатионирования Cs-содержащего биотита разбавленными растворами кислот установлено, что скорости извлечения межслоевых катионов (Na, K, Rb, Cs) и катионов октаэдрических слоев (Li, Mg, Fe, Al) близки. Продуктом кислотного декаатионирования является слоистая кремнекислородная матрица слюды.

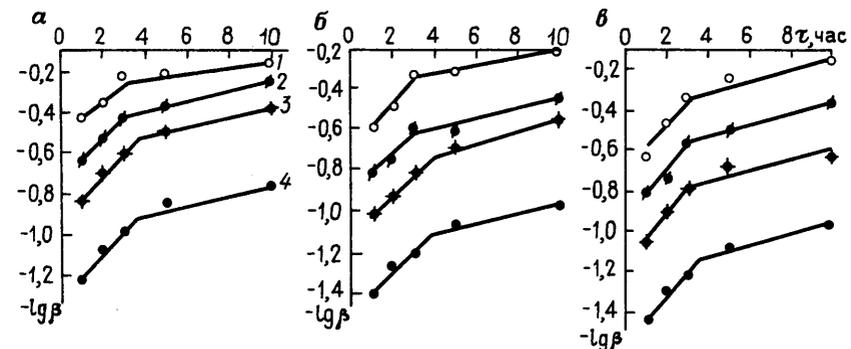


Рис. 23. Кинетические кривые декаатионирования:
 а – Cs₂O, б – Rb₂O, в – K₂O; концентрация H₂SO₄, М: 1 – 0,5, 2 – 0,25, 3 – 0,15, 4 – 0,1; β – степень измельчения; τ – время

Анализ кинетических кривых показывает, что процесс декаатионирования Cs-содержащего биотита может рассматриваться как реакция первого порядка, проходящая в две стадии, на что указывает линейная зависимость логарифма степени извлечения катионов от времени (рис. 23). Момент перехода от первой ко второй стадии достаточно близко совпадает для разных катионов и различных концентраций кислоты в опытах со слюдой одной фракции. Результаты опытов по извлечению Cs из биотита с различным размером зерен показывают, что переход от более крупного класса (0,5–0,25 мм) к более мелкому (0,16 мм) резко ускоряет процесс декаатионирования. При этом для фракции – 0,16 мм на первой, быстрой стадии извлекается 92% Cs. Резкая зависимость скорости декаатионирования от степени измельчения слюды дает возможность рассматривать механизм первой стадии как химическую реакцию, развивающуюся от поверхности чешуек слюды, а второй – как диффузию межслоевых катионов через декаатионированную зону. Увеличение степени измельчения материала подавляет диффузионную стадию процесса декаатионирования, что приводит к резкому возрастанию доли извлечения катионов по быстрому реакционному механизму. При рентгенографическом изучении Cs-содержащего биотита различной степени декаатионирования установлено, что с ростом извлечения катионов постепенно изменяется интенсивность основных линий, но сохраняется дифракционная картина исходной слюды. Интересно также отметить, что получаемая путем кислотного декаатионирования слоистая кремнекислородная матрица слюды представляет собой новый материал, обладающий уникальными особенностями. Таким образом, возможна полная утилизация слюдяных «хвостов», получаемых попутно на месторождениях и в настоящее время идущих в отвалы.

Влияние особенностей состава руд

Систематическое изучение технологических свойств минералов имеет важное значение для освоения редкометальных руд, новых типов руд цветных и черных металлов. Так, опыт промышленного освоения берил-

ливых месторождений за рубежом и в нашей стране показывает, что при близких содержаниях полезных компонентов (бериллия, редких земель) методы обогащения и гидрометаллургического передела в значительной мере определяются особенностями химического и минерального состава руд. Действительно, основные промышленные минералы бериллия (берилл, фенакит, берtrandит, лейкофан и др.) резко отличаются по своим технологическим свойствам (флорируемости, устойчивости к воздействию кислот, магнитной восприимчивости, диэлектрической проницаемости и т.д.). Если берилл и фенакит вскрываются только под действием избытка концентрированной серной кислоты в автоклавных условиях, то берtrandит и лейкофан растворяются в гораздо менее агрессивных средах. Различия в растворимости минералов бериллия и редких земель, встречающихся в комплексных редкоземельно-бериллиевых рудах, дают возможность успешно извлекать полезные компоненты из некондиционных концентратов. Важное значение при выборе путей вскрытия бериллиевых и других редкометалльных руд могут иметь сопутствующие нерудные минералы. Так, наличие флюорита в рудах позволяет применять метод фторидного вскрытия и возгонки бериллия в виде летучих фторидов непосредственно из руд без предварительного обогащения. Те же возможности необходимо учитывать при переработке комплексных руд, связанных с редкометалльными карбонатами.

Совершенствование контроля качества руд

Знание геохимии позволяет и принципиально вмешиваться геохимикам в контроль за качеством руд. Так, Кравченко С. М., Беляков А. Ю. и другие исследователи получили авторское свидетельство на изобретение способа контроля качества апатитовых концентратов, получаемых в процессе обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений. По существующему методу контроля о качестве апатитового концентрата судят по отношению содержания P_2O_5 в анализируемом концентрате к содержанию P_2O_5 в чистом апатите. Но апатит всегда содержит то или иное количество различных изоморфных примесей, главным образом, редкие земли и Sr. Чем больше примесей, тем меньше содержание P в чистом апатите. Была установлена эмпирическая зависимость между содержанием P (по массе) и отношением суммарного содержания редких земель и стронция к суммарному содержанию редких земель, Sr и Ca для апатита Хибинских месторождений. Она выражается отношением:

$$P_2O_5 = 41,64 - 13,55 K,$$

где $K = (TR_2O_3 + SrO)/(TR_2O_3 + SrO + CaO)$. Таким образом, количество P не бывает равно количеству апатита в руде. Молекулярное количество P в концентрате, по которому рассчитываются процессы химической переработки апатита, могут при одном и том же содержании апатита заметно колебаться и тем самым обуславливать (без учета предложенного способа контроля) заметные потери апатита в хвостах и приводить к усложнению и удорожанию флотации. А так простая

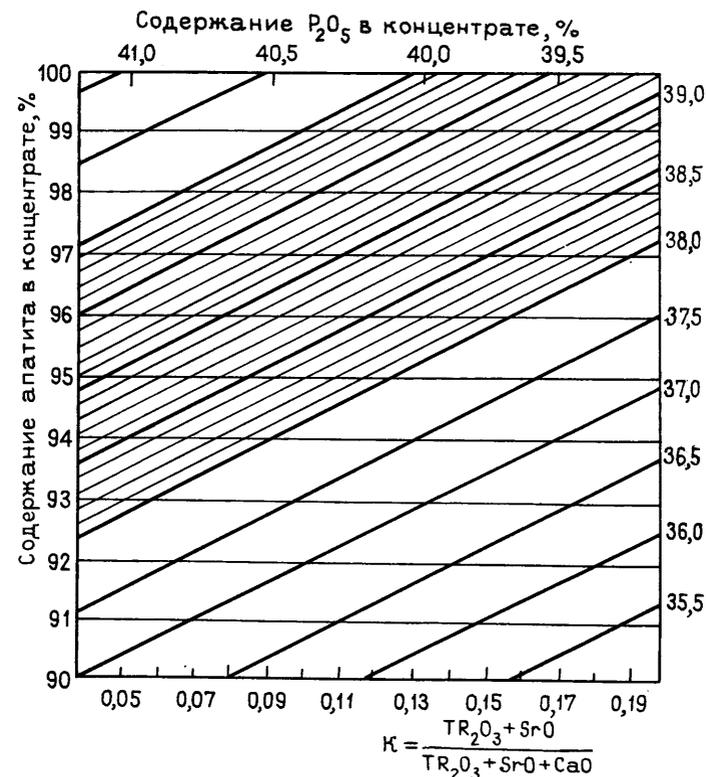


Рис. 24. Зависимость содержания P_2O_5 в концентрате от модуля K

номограмма (рис. 24) легко позволяет определять истинное содержание P в концентрате. Такой учет геохимических закономерностей изоморфизма важен во всех случаях, когда с полезным компонентом в минерале-хозяине сосуществуют в переменных количествах изоморфные примеси.

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ

Обращает на себя внимание попытка К. А. Никифорова [17] рассмотреть теоретические основы технологии извлечения полезных компонентов из руд, опираясь на природные геохимические закономерности. Крупномасштабному безотходному производству с сохранением экологического равновесия окружающей среды может соответствовать только энергетически выгодная технология, близкая к природным процессам, основанная на фундаментальных законах природы. Такая технология должна опираться: а) на закономерности взаимодействия атомов в твердых, жидких и газообразных веществах, генетической связи между ними, статистическую теорию роста кристаллов; б) на кристаллохимические основы топотаксических реакций в твердых веществах (принципы наследования химических связей в соединениях); в) на реакциюную

способность многокомпонентных систем – силикатных, оксидных и сульфидных.

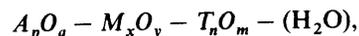
Концентраты, промпродукты и особенно исходное минеральное сырье можно представить как многокомпонентную систему, в которой каждый из минералов отражает устойчивую самостоятельную фазу, возникшую в природных условиях. Эта природная ассоциация в технологическом процессе образует новую физико-химическую систему, когда к ней добавляется компонент, реагирующий со всеми минералами системы. В этой новой системе устанавливаются присущие ей условия равновесия. Составление систем в направлении соответствующего синтеза широко распространено в химической технологии и металлургии. Наибольшее значение имеет такой синтез, в результате которого получают соединения, обладающие повышенной реакционной способностью изменяться в определенных условиях в заданном направлении. В результате направленного синтеза достигается разделение компонентов по соответствующим соединениям.

Является важным селективное выделение элементов, входящих изоморфно как в анионные, так и в катионные группировки сложных по составу минералов. Большую перспективу в этом отношении имеет технология редкометалльных и рассеянных элементов.

Изоморфизм атомов в кристаллах – закономерный универсальный природный процесс: разделение изоморфных атомов требует дополнительных энергетических затрат. Эти затраты могут быть скомпенсированы в какой-то степени при сочетании разрушения структуры кристаллов и синтеза новых соединений.

Выделение изоморфных атомопримесей из катионных или анионных позиций возможно за счет трансформации их катионных или анионных функций путем окислительно-восстановительных реакций и взаимодействия, согласно динамической кристаллохимии, между средними и крупными катионами, на равных правах участвующими в построении архитектурного остова структуры.

Все технологические методы и подходы автоматически вытекают из свойств и взаимоотношений компонентов в системе. Поэтому первоочередная задача технологической геохимии – создание на основе детального изучения вещественного состава многокомпонентной системы, в которой выбираются активные компоненты для образования среды (например, ликвационной) или для избирательного взаимодействия с каким-либо компонентом твердой фазы. В общем виде К. А. Никифоров [17] дает универсальную систему типа



где $A = K, Na, Li$ и др.; в гидротермальном синтезе растворитель: $(Li, Na, K) OH; (Li, Na, K) Cl; KF$ и др.; $M = Pb, Cd, Fe, Co, Ni, Mn, Sc, In, Al, TR, Zr, Cu, Hf, Mg, Ca, Zn, Ba, Sr$ и др.; $T = Si, Ge, P, As, S, B$ и др.

Естественно, что такая группировка химических элементов обусловлена структурной позицией их атомов в разлагаемых минералах и вхождением в состав добавляемых активных компонентов – растворителей. Благодаря такой унификации технологических процессов в виде многокомпонентных систем указанного типа можно прогнозировать

методы переработки самых различных руд (титановых, танталониобиевых, оловянных, алюмосиликатных и др.). В области металлургии прогнозная ценность этой системы проявляется при исследовании процесса раслаивания расплавов. Остановимся на примерах, исследованных и описанных К. А. Никифоровым [17].

Раслаивание как закономерное явление, происходящее при определенном соотношении A_pO_q/M_xO_y ($A = K, Na; M = Mo, W, Ti, Ta, Nb$ и др.), соответствует образованию простых солей типа вольфрамата (Na_2WO_4) или титаната (Na_2TiO_3) и разветвленных полимерных $T-O$ -группировок. Такая возможность ликвационной плавки подтверждается не только на синтетических смесях, но и при переработке ряда концентратов и промпродуктов. Она дает положительные результаты при переработке низкокачественных вольфрамитовых и молибденитовых концентратов. Сплавление шихты, состоящей из концентрата, соды и силикат-глыбы, приводит к раслаиванию расплава, солевая часть которого (вольфрамит или молибдат натрия) легко отделяется от остальной части расплава как в жидком, так и в твердом состояниях.

Другой пример связан с переработкой ильменитовых концентратов. Метод основан на реакции $FeTiO_3 + Na_2SO_4 + C \rightarrow FeS + Na_2TiO_3 + 2CO_2$. Шихту расплавляют в электропечах, сплав выпускают в ковши, в которых и раслаиваются продукты плавки (в верхнем слое Na_2TiO_3). Титанат натрия отделяют и перерабатывают сернокислым методом.

Известные способы сплавления танталит-колумбитовых концентратов с едкими щелочами ($KOH, NaOH$), карбонатами (K_2CO_3, Na_2CO_3), кислыми солями ($KHSO_4, NaHSO_4$) обычно протекают без ликвации, но возможность ее доказана однозначно. В расплаве, наряду с соединениями Nb и Ta , образуются вольфрамит, станнат, силикат и алюминат натрия. В условиях ликвационной плавки в тяжелую часть расплава перейдут $Na_5(Nb, Ta)O_5, Na_2WO_4, Na_2SnO_3$ и Na_2TiO_3 , а соединения Si, Al, Fe и Mn окажутся в шлаковом слое расплава.

Существенно, что система типа $A_pO_q - M_xO_y - T_nO_m - (H_2O)$ применительно к ликвационной плавке предназначается в основном для извлечения компонента M_xO_y . Компоненты T_nO_m и A_pO_q в этом случае образуют реакционную среду. Такое избирательное выделение из сложной многокомпонентной системы (руды) имеет большое значение при переработке низкокачественных продуктов обогащения. В данном случае практически в результате одной операции ценные компоненты выделяют в почти готовый продукт и тем самым значительно сокращают объем материала для последующих стадий переработки.

Применение предложенной модельной системы, опирающейся на закономерности кристаллохимии, еще важнее и многообразнее в спекательной технологии. Здесь целевая многокомпонентная система создается для избирательного вскрытия компонентов T_nO_m и M_xO_y . Причем, когда ценным компонентом является M_xO_y , компонент T_nO_m входит, как правило, в минералы пустой породы; T_nO_m представляет собой самостоятельную ценность в минералах Al (боксит, нефелин, алунит), B (датолит), F (апатит, фосфорит) и т. д. Активный компонент A_pO_q в основном реагирует с компонентами M_xO_y и T_nO_m не селективно: получение легко растворимых простых солей (при определенном соотношении

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛОГЕНИИ И ПРОГНОЗА. СТЕРЕОМЕТАЛЛОГЕНИЯ

A_pO_q/M_xO_y сопровождается разрушением $T-O$ -группировок до растворимых в воде солей. Избирательное вскрытие M_xO_y достигается либо подбором такого реагента и PT -условий, при которых разрушается только M_xO_y , либо использованием дополнительного активного компонента B_pO_q (окислитель или восстановитель). Из ранее рассмотренных примеров характерны для этого случая: $KNO_3(NaNO_3)-(Mn, Fe)WO_4-SiO_2$; Na_2CO_3, KNO_3 (добавка 1%) $-(Mn, Fe)WO_4-SiO_2$; $Na_2CO_3, O_2-(FeO)(V, Cr, Ti, Mn)_2-O_3-SiO_2$.

Еще сложнее обстоит дело, когда ценный компонент входит в группу T_nO_m , т.е. имеет место $(T_nO_m, T_n''O_m)$, где T_nT_n'' – изоморфно замещаемые катионы. Модельная система для алюмосиликатов представляется в виде $A_pO_q(B_pO_q)-(A_p'O_q-T_nO_m, T_n''O_m)$, где выражение в скобках есть, по существу, минералы: $K(Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ или $K(Na)_2O \cdot Al_2O_3 \times 2SiO_2$; $A_pO_q = (K, Na)_2O$, $B_pO_q = CaO$.

Частная задача, например для алюмосиликатов, связана с получением глинозема. Вскрытие во всех случаях определяется отношением A_pO_q/T_nO_m до метасиликата $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; здесь, как закономерность, синтезируется $K(Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Дальнейшее вскрытие по щелочной ветви соответствует B_pO_q/T_nO_m ($A_pO_q = CaO$, $T_nO_m = SiO_2$ до ортосиликата $2BO \cdot SiO_2$). Общая задача – разделение изоморфно замещаемых группировок: T_nO_m и $T_n''O_m$.

В условиях гидротермального синтеза в системе $A_pO_q-M_xO_y-T_nO_m-H_2O$ крайние члены ее – растворители, поэтому кристаллохимические взаимодействия крупных и средних катионов, а также характер динамических структурных единиц имеют по-прежнему ведущее значение и продукты, полученные в системах $A_pO_q-M_xO_y$ и $A_pO_q-M_xO_y-T_nO_m-H_2O$, не будут иметь принципиальных отличий.

Сульфидные руды, промпродукты и концентраты могут быть приведены к предложенной системе лишь после предварительного окислительного обжига. Модельная система выразится в этом случае как $A_pO_q-M_xO_y, M_xO_y, Q_xO_y, \dots, T_nO_m-C$. Здесь используется восстановительная ликвидационная плавка, в результате которой компоненты M_xO_y и Q_xO_y восстанавливаются до металлов и образуют несмешивающуюся с M_xO_y жидкость. Компоненты A_pO_q и T_nO_m играют роль среды, в которой происходит восстановление M_xO_y компонентов.

В заключение необходимо подчеркнуть, что любая современная технология переработки руд и извлечения из них полезных компонентов может быть эффективной только тогда, когда она опирается на геохимические закономерности формирования руд, так как диалектически и практически представляет собой решение обратной задачи.

Проникновение геохимии в металлогению и в основы прогнозирования становится все более глубоким. Металлогения и прогноз месторождений опираются на органическое сочетание геологических и геохимических закономерностей размещения и условий образования промышленных рудных концентраций. В основе последних, как уже было сказано, лежит закон дифференциации, зональности распределения металлов. Главным выражением результатов металлогенических и прогнозных исследований, их синтезом являются соответственно металлогенические и прогнозны карты. Большое значение геохимическому картированию придавал еще А.Е. Ферсман, рассматривая его как одно из важнейших направлений прикладной геохимии. Понимая под геохимическим картированием «... установление пространственного распределения как на поверхности, так и в глубинах отдельных химических элементов» [26], он наметил основные принципы составления геохимических карт и их возможные типы. Чем большее раскрытие и отражение на металлогенических и прогнозных картах получают параметры и коэффициенты различных видов, типов, классов и рангов зональности, тем полнее и информативнее становятся эти карты и все достовернее прогноз. Металлогенические и прогнозны карты, помимо прямых признаков оруденения, должны содержать обширную целенаправленную геохимическую информацию, вытекающую из конкретных рудоуказующих проявлений основного закона зональности и его следствий на данной площади, в данном объеме. Особое значение геохимический закон зональности и его конкретные следствия имеют в стереометаллогении и в стереопрогнозе.

Каждое геологическое образование, каждая порода, свита, пласт, залежь имеет свое геохимическое лицо. Из всего геохимического спектра выделяют комплекс – набор элементов-индикаторов, который может служить в данном случае показателем потенциальной или конкретной рудоносности. При этом имеет значение не просто присутствие тех или иных элементов-индикаторов, а их количественные соотношения, выражаемые через различные коэффициенты и их сочетания. Важное значение в данном случае имеют: а) показатели потенциальной рудоносности, основывающейся на первичной геохимической характеристике пластов, массивов, блоков, геологических и петрографических фаций и формаций; б) показатели потенциальной рудоносности тектонических зон, отдельных геологических структур и структурно-тектонических элементов, отражающие их синруднопроцессную геохимическую специализацию; в) показатели потенциальной рудоносности региональных метасоматических зон и формаций на основе той же синруднопроцессной специализации.

Необходимо осуществление перехода от потенциальной рудоносности к показателям истинной рудоносности через уже известную рудоносность, выявленную при проведении специальных горных и буровых работ.

Существенным элементом карт металлогении и прогноза должны быть векторы обнаружения месторождений как отражение тренда изменчивости соответствующих параметров, используемых в порядке последовательного сокращения размеров перспективных площадей. Должны найти свое место также и показатели уровня эрозионного среза рудонесущих формаций в обязательном сочетании с гипсометрическим уровнем продуктивности. В менее изученных районах целесообразно введение коэффициента рудоносности отдельных площадей, блоков, продуктивных пластов и свит. Мощное оружие прогноза – пространственно-статистический анализ зависимости геохимических показателей от геологической обстановки и конкретных геологических факторов.

СТЕРЕОМЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Высокий уровень развития геологии и ее методов при большой степени детальности исследований дневной поверхности позволяет утверждать, что изучение рудных провинций только в двухмерном пространстве в настоящее время явно недостаточно. Успехи в познании глубинных слоев земной коры, развитии геофизических и особенно геохимических методов (региональной геохимии) дают реальную возможность перехода от плоскостного изучения закономерностей размещения полезных ископаемых к трехмерному, от металлогении плоскости к металлогении пространства, к стереометаллогении. Иначе говоря, настало время придать металлогении то содержание, которое и будет соответствовать общепринятому ее определению как отрасли геологической науки, «изучающей закономерности распределения месторождений *в пространстве и во времени*». От плоскости к пространству – естественный ход познания.

Предпосылками к назревшему созданию стереометаллогении на фоне достаточно раскрытого глубинного строения земной коры служит ряд существенных факторов. Во-первых, большое число общеизвестных устойчивых структурно-тектонических, петрологических, фациально-формационных и прочих геологических закономерностей распространения рудных месторождений различного происхождения и различных геолого-промышленных типов. Знание этих закономерностей позволяет предвидеть возможность нахождения в определенной геологической обстановке соответствующих формаций и типов рудных месторождений, образованных в соответствующих условиях места и времени [19].

Во-вторых, накоплен и непрерывно пополняется огромный материал по физическим полям рудных провинций, районов и узлов. Общеизвестно, что физические поля отражают геологическое строение данного участка не только в плоскости дневного рельефа, но и на глубоких горизонтах. Все основные рудные районы и провинции в настоящее время покрыты средне- и крупномасштабными гравиметровыми и магнитными съемками, постоянно увеличивается число сейсмических пере-

сечений, возрастает объем магнитотеллурического зондирования, рудные поля покрываются густой сетью электроразведочных работ, выполненных с помощью различных методик. К сожалению, этот необъятный геофизический материал используется очень мало и только для решения прямых, конкретных в каждом данном случае задач. Эффективность его применения в более широком плане, почти не зависящая от самих геофизиков, очень низка. Несомненно, что умелая широкая поливариантная интерпретация геофизических данных даст новую информацию, весьма важную для стереометаллогенических построений и прогнозов. Об этом наглядно свидетельствуют положительные результаты, получаемые там, где ведутся многоступенчатая интерпретация комплексных физических полей, их пространственно-статистический анализ в сопоставлении с параметрами рудных объектов.

В-третьих, в последнее десятилетие, наряду с геофизикой, интересные возможности появились у региональной геохимии, особенно эффективной для выявления закономерностей распределения оруденения по аппликату в комплексе с геофизикой и на основе пространственно-статистического метода. Полному раскрытию этих возможностей должна способствовать выработка специфического регионально-геохимического мышления, опирающегося на статистическую топогеохимию, наложенную на строгую геологическую основу и освещающую один из важных аспектов глубинной геологии, а вместе с ним и глубинной металлогении, стереометаллогении.

Идея стереометаллогении не является новой. За последние полтора десятка лет многие исследователи обращали внимание на связь металлогенических закономерностей с глубинным строением рудных провинций. Среди них Х. М. Абдулаев, Г. Н. Щерба, Б. А. Андреев, Ф. С. Моисеенко, Д. Н. Казанли, Г. П. Бекжанов, Ю. А. Колмогоров, А. А. Цареградский, Г. И. Менакер, П. Ф. Иванкин и др. Некоторые итоги изучения глубинных условий эндогенного рудообразования подведены в работе [10], где на основе геолого-структурных, петрологических, геофизических и геохимических данных освещается глубинное строение типовых рудных районов и месторождений. Оценивается их позиция в связи с различными типами глубинного строения земной коры.

Остановимся на нашем опыте изучения распределения оруденения в трехмерном пространстве, закономерном анализе сочетаний геологических, геофизических и геохимических факторов, регулирующих металлогенические процессы.

Процессы рудообразования связаны с длительной тектонической, флюидной и магматической активностью в ходе интенсивной дифференциации вещества мантии и земной коры. Рудные провинции характеризуются закономерно неоднородным глубинным строением и разнообразными взаимосвязями геологических формаций – продуктов магматизма, седиментации, метаморфизма и рудообразования. Изучение закономерностей пространственного распределения оруденения в объемной структуре изменения взаимосвязанных геофизических, геохимических и геоморфологических параметров рудоносных геологических формаций и их комплексов в различных геотектонических обстановках – цель и задачи стереометаллогенического анализа.

Осуществление такого анализа в настоящее время возможно в различных масштабах: от глобального до пределов рудных провинций, районов и полей. Региональные геомагнитные, гравитационные, геосейсмические, магнитотеллурические и другие геофизические исследования позволяют оценивать неоднородности больших глубин Земли, а также расчленять земную кору на несколько главных ее слоев. Более крупномасштабные гравитационные измерения дают возможность выделять локальные аномалии в пределах глубины до 15 км; гипсометрия позволяет получать фактические данные распространения месторождений по вертикали в пределах до 5 км. Глубокое и сверхглубокое бурение точно поставляет материал до глубины 5–15 км и, наконец, бурение в пределах рудных полей – до глубины 1,5–2 км. Последовательное обобщение всех этих данных дает возможность, хотя и фрагментарную, раскрытия закономерностей распределения рудных месторождений в вертикальном разрезе земной коры, их связей с неоднородностями ее строения.

Наиболее крупные металлогенические провинции контролируются трансконтинентальными сверхглубокими линеаменами протяженностью многие тысячи километров. Например, металлогенический пояс Американских Кордильер длиной свыше 15 тыс. км обладает характерным не только латеральным, но и вертикальным зональным распределением месторождений различных металлов в интервале глубин 5 км (Fe–Cu–Zn, Mn–Zn, Pb, Ag–Ag, Sb). Урал является звеном крупнейшего Урало-Оманского металлогенического пояса, приуроченного к глобальной зоне разломов, достигающей ядра Земли. Для пояса характерна отчетливая структурная, магматическая и металлогеническая зональность. С севера на юг в нем изменяются возраст, типы и интенсивность магматизма и оруденения, увеличивается удельная рудоносность площадей, что коррелируется с повышением мощности земной коры и ее базальтового слоя. Поясу соответствует аномальность мантии на глубинах 100–200 км, мощность которой одновременно со степенью разуплотнения ее вещества также повышается с севера на юг. Наиболее насыщены месторождениями Fe, Cu, Ag, хромита и других полезных ископаемых те мегаблоки пояса, которые отличаются максимальными перепадами мощности земной коры и ее слоев. С глубинным источником связано формирование Вишневогорского щелочно-карбонатитового комплекса (Средний Урал) со специфичным редкометальным оруденением.

Урало-Оманский суперлинеament сопряжен с параллельными ему нефтегазоносными провинциями и крупнейшими соленосными бассейнами. Он представляет собой глобальную геофизическую и геохимическую аномалию, возникшую при воздействии на земную кору мантийных и трансмантийных потоков магм и флюидов, которые дифференцировали при миграции в верхние горизонты с образованием рудных, солевых и нефтегазоносных растворов-рассолов, определивших в конечном итоге многообразие и взаимосвязь месторождений самых различных полезных ископаемых.

ВЕРТИКАЛЬНЫЙ РАЗМАХ И ЗОНАЛЬНОСТЬ ОРУДЕНЕНИЯ

В пространственных взаимоотношениях отдельных месторождений и их различных типов внутри их совокупности, составляющей единую рудную формацию или единую рудную провинцию, действует всеобщий геохимический закон зонального распределения вещества, с одной стороны, и массовое проявление однотипных процессов образования одних и тех же месторождений на больших пространствах, с другой. Наибольший интерес должно представлять размещение месторождений по вертикали и его зависимость от глубинного строения провинций, изучение которых менее доступно, чем изучение взаимоотношений непосредственно на дневной поверхности или вблизи нее. Остановимся на некоторых конкретных примерах.

Месторождения колчеданной формации

Пространственно-статистический анализ позволил выявить ряд важных закономерностей размещения месторождений в главных колчеданосных провинциях страны. В первую очередь это относится к распределению промышленных концентраций (запасов) по гипсометрическим уровням (апликаты) с проявлением вертикальной зональности в смене рудообразующих металлов. Были использованы данные, относящиеся ко всем известным промышленным месторождениям колчеданной формации. Из общего числа месторождений на долю Урала приходится 100, Алтая – 73 и Кавказа – 44.

Распределение по гипсометрическим уровням

Распространение колчеданных месторождений по вертикали в современном разрезе в каждой провинции характеризуется весьма заметным размахом, составляющим 1,5–3,15 км (табл. 24). Для сравнения можно указать, что вертикальный размах промышленного магнетитового оруденения юга Сибири, по В. В. Богацкому, составляет 2,5 км, а полиметаллического оруденения Средней Азии – около 4 км.

Распределение по гипсометрическим уровням как количества месторождений, так и запасов металлов в них для каждой провинции или металлогенической зоны описывается плавной кривой с одним максимумом (рис. 25), лежащим для Урала и Алтая на близких уровнях. Кривые

Таблица 24

Размах колчеданного оруденения по вертикали

Провинция	Абсолютная высота, м		Размах оруденения, км
	от	до	
Урал	+ 530	– 1210	1,75
Алтай	+ 1700	– 500	2,2
Кавказ:			
палеозойская	+ 3000	– 150	3,15
мезозойская	+ 1900	+ 150	1,75
кайнозойская	+ 2700	+ 1200	1,5

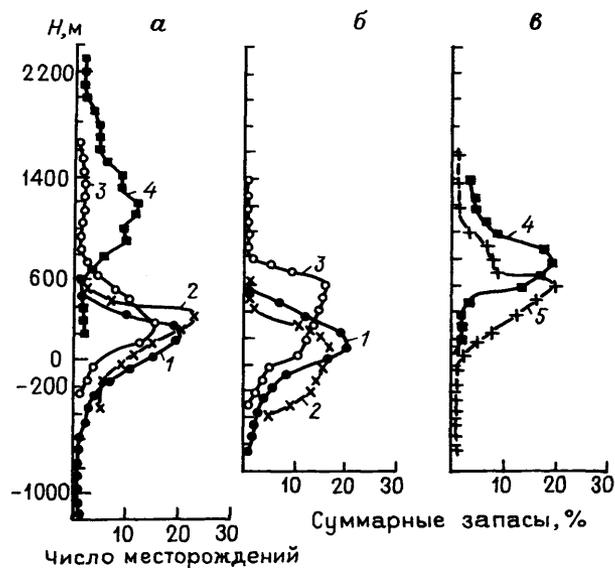


Рис. 25. Распределение месторождений (а) и суммарных запасов Cu, Zn и Pb (б, в) по гипсометрическим уровням (% от общего количества совокупности):

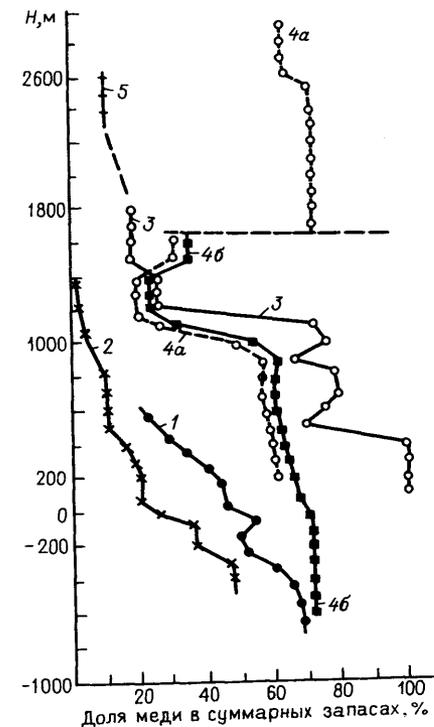
1—Урал; Алтай; 2—Алейско-Иртышская зона, 3—Змеиногорско-Зырянская зона; Кавказ: 4—мезозой, 5—палеозой

распределения суммарных запасов Cu, Zn и Pb четырех совокупностей (Урал, Змеиногорско-Зырянская и Алейско-Иртышская зоны Алтая, мезозойские месторождения Кавказа) однотипны, характеризуются близкими максимумами (16–19%) и могут быть описаны одним уравнением. При большом, но примерно одинаковом вертикальном размахе размещения (1,5–2 км) главная масса месторождений и запасов укладывается в довольно узкий интервал, во всех случаях равный 400 м. Среди мезозойских месторождений Кавказа и Урала и обеих зон Алтая на этот интервал приходится одинаковая доля запасов, колеблющаяся в пределах 70–74%. Таким образом, в вертикальном разрезе каждой колчеданной провинции можно выделить наиболее благоприятную для рудообразования зону, лежащую на Кавказе (мезозой) в пределах отметок от +600 м до +1000 м, на Урале—от +100 м до +300 м, на Алтае—от +600 м до +200 м (Змеиногорско-Зырянская зона) и от +200 м до –200 м (Алейско-Иртышская зона).

Резко отличается кривая, отражающая современное распределение по вертикали палеозойских месторождений Северного Кавказа и их запасов. Месторождения распространены здесь в интервале от +3000 м (Худесское) до –150 м (Урупское). По Е. Е. Милановскому, в процессе альпийской складчатости южная часть эвгеосинклинального прогиба Северного Кавказа была поднята вдоль Тырнауз-Пшешинской зоны разлома. При этом Худесское месторождение поднялось по отношению к Урупскому и Бескесскому на 2300 м. Если восстановить гипсометри-

Рис. 26. Зависимость доли запасов Cu от гипсометрического уровня нахождения месторождений (% от суммарных запасов Cu, Pb и Zn совокупности):

1—Урал; 2—Алтай; 3—Кавказ, мезозой; Кавказ, палеозой; 4а—в современном рельефе; 4б—в доюрское время; 5—Кавказ, месторождения палеогена



ческое положение колчеданных месторождений этой части в доюрское время, то характер распределения всей совокупности месторождений Северного Кавказа станет совершенно аналогичным ранее описанному: однотипная кривая с тем же максимумом в 19%, тот же интервал наибольшего оруденения, равный 400 м, на который приходится свыше 65% запасов и который находился между отметками от +300 м до +700 м.

Обращает на себя внимание ярко выраженная региональная вертикальная зональность в распределении запасов металлов, в первую очередь, трех главных—Cu, Zn и Pb. Во всех провинциях и в их отдельных структурно-формационных зонах (металлогенических подзонах) в пределах соответствующего интервала размещения месторождений наблюдается дифференциация этой триады металлов с преимущественным накоплением Cu на нижних, а Pb—на верхних уровнях. На Урале и на Алтае с глубиной наблюдается весьма равномерное (рис. 26) увеличение доли Cu в суммарных запасах месторождений. На Кавказе в менее многочисленных мезозойских месторождениях кривая доли Cu в нижней части более сложна и извилиста, в верхней—она аналогична кривым для Урала и Алтая и постепенно переходит к месторождениям палеогена. Для палеозойских месторождений Северного Кавказа описанная зональность проявляется только после восстановления первоначаль-

ного размещения месторождений в вертикальном разрезе в доюрское время (см. рис. 26).

Пример Северного Кавказа наглядно свидетельствует, что зональность может быть существенно искажена в полициклических геосинклинальных системах орогенным поднятием следующего геосинклинального цикла. Но отсюда можно прийти и к обратному заключению: наличие вертикальной зональности может свидетельствовать об отсутствии существенной перестройки после рудообразования, о сохранении первоначального структурного плана.

Градиент изменения доли запасов Cu на каждые 100 м вертикали равен, %: для Алтая 2,5; Урала 3,75; Северного Кавказа 1,7; Малого Кавказа 4,8. Таким образом, в Алейско-Иртышской зоне Алтая в случае распространения оруденения на большие глубины можно ожидать, что на уровне примерно $-2,5$ км рудная минерализация будет иметь только медный состав, и, наоборот, рудопроявления, расположенные выше отметки $+1,5$ км, будут в абсолютном своем большинстве только свинцовыми и свинцово-цинковыми.

На Кавказе мезозойские месторождения на отметках от $+400$ до $+100$ м и полностью лишены промышленных запасов Pb и Zn, тогда как на отметках от $+1500$ до 1800 м доля Cu в них падает более чем в 4 раза и составляет всего 23%. В лежащих еще выше ($+2400$ – $+2600$ м) палеогеновых месторождениях меди в рудах еще меньше (8–9%). Таким образом, для Кавказской провинции характерна следующая особенность: чем древнее колчеданные месторождения, тем ниже их гипсометрическое положение и тем больше в них доля запасов Cu.

В уральских колчеданных месторождениях Pb распространен незначительно: он известен лишь на 12 месторождениях, в которых его содержание достигает промышленного предела (0,4%). Но и здесь в распределении Pb проявляется та же зональность. Все эти месторождения тяготеют к верхним уровням интервала колчеданности, ограниченному снизу отметкой $+200$ м, причем более 45% запасов приходится на самый высокий уровень – выше $+600$ м.

При сравнении отдельных провинций и структурно-формационных зон также всегда соблюдается закономерность приуроченности Cu к более низким уровням аппликаты по сравнению со Pb и Zn. Выявленная закономерность – не частное свойство какой-либо отдельной рудной провинции или зоны. Та же вертикальная зональность проявляется и в совокупности каледонских колчеданных месторождений Норвегии: в месторождениях, расположенных на уровнях от $+300$ м до $+1000$ м, доля запасов Cu составляет около 40%; в месторождениях, лежащих ниже уровня $+300$ м, она уже равна 55–75%, а ниже -300 м приближается к 100%.

Региональная вертикальная зональность в распределении запасов металлов характерна для гидротермальных полиметаллических месторождений Средней Азии. Здесь при размахе распространения месторождений по вертикали почти в 4 км (от $+20$ до $+3960$ м) максимум запасов Pb и Zn приходится на уровень, находящийся на 400 м выше максимумов запасов Cu и Bi; максимум Ag – на 400 м, а максимум Cd – на 500 м выше максимума Bi.

Региональная вертикальная зональность в распределении запасов Cu, Zn и Pb в совокупностях колчеданных месторождений отражает глубинное строение рудоносных структурно-формационных зон.

Представления о строении рудоносных провинций базируются на материалах глубинного сейсмического и магнитотеллурического зондирования в сочетании с данными сейсморазведки, гравиметрических, магнитных и геодезических измерений. Деление земной коры на определенные слои, в первую очередь, вызывается резкими скачкообразными изменениями скорости прохождения упругих волн с глубиной. Наиболее устойчивыми и общепризнанными границами являются поверхность Конрада, с которой связывается смена гранитного или осадочно-метаморфического слоя на так называемый «базальтовый» слой, а также поверхность Мохоровичича, принимаемая за нижнюю границу земной коры. Поверхность Конрада, выделяемая по перепаду скоростей, которые для разных участков земной коры колеблются в заметных пределах, выражена менее определенно и в последнее время некоторыми геофизиками вообще игнорируется. Однако во всех случаях дискретное изменение плотности толщ, слагающих земную кору, отражается на определенной глубине скачком скорости прохождения упругих волн и выявляется совершенно объективно. Это хорошо подтверждают и закономерности рудообразования.

Устанавливаются четкая вертикальная зональность в распределении запасов отдельных металлов колчеданно-полиметаллических месторождений провинции и зависимость этой зональности от колебания глубины поверхности Конрада: максимальная доля запасов Cu сосредоточивается в месторождениях, приуроченных к блокам и зонам, в которых до поверхности Конрада наименьшее расстояние; доля запасов Pb, наоборот, увеличивается на участках наибольшего удаления от этой поверхности (рис. 27). Это сопровождается соответствующим изменением состава руд и соотношения их типов, что, естественно, приводит и к смене типов месторождений.

Металлы-спутники также чувствительны к изменению степени удаления месторождений от поверхности Конрада (рис. 28). Различными уровнями поверхности базальтового слоя Алейско-Иртышской и Змеиногорско-Зырянской зон Алтая объясняется и разное соотношение в них запасов Cu и Pb. В зоне с более глубоким залеганием базальтового слоя, т. е. с большим удалением от источника металлов, преобладает Pb, а в противоположном случае – Cu. Промежуточный в этой схеме вертикальной дифференциации Zn, распределяясь равномерно, все же тяготеет к более высоким уровням рудоотложения Змеиногорско-Зырянской зоны, в которой сосредоточено $2/3$ его запасов. Максимумы запасов Алейско-Иртышской и Змеиногорско-Зырянской зон отвечают резко различным гипсометрическим уровням с разницей высот в 500 м.

Таким образом, объективные данные, полученные двумя независимыми методами и опирающиеся на различный, не связанный между собой геологический материал, однозначно свидетельствуют о наличии в

Распределение запасов металлов в месторождениях по уровням разного удаления от поверхности Конрада

Глубина залегания поверхности Конрада, км	Суммарные запасы Cu, Pb и Zn, %		Доля запасов Cu, %	
	Урал	Алтай	Урал	Алтай
10-12	4,8	—	38	—
12-14	27,1	} 10,4	66	} 73
14-16	38,6		44	
16-18	28,9	} 80,4	33	} 62
18-20	0,6		—	
20-22	—	8,8	—	29

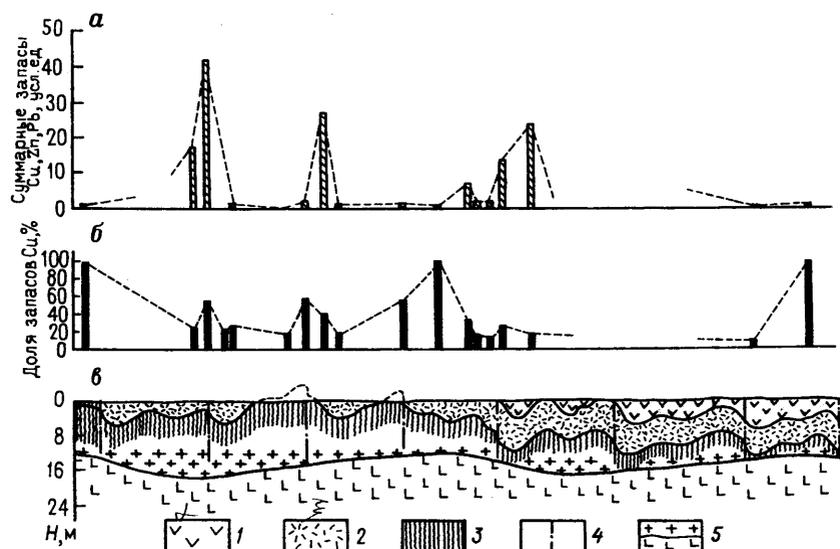


Рис. 27. Продольная вертикальная проекция Алейско-Иртышской зоны:

а, б – распределение запасов; в – схематический глубинный разрез; геосинклинальные формации среднего палеозоя: 1 – терригенно-вулканогенная (андезитовая), 2 – терригенно-карбонатно-вулканогенная (дацит-риолитовая); 3 – метаморфические сланцы нижнего палеозоя; 4 – поперечные глубинные разломы; 5 – поверхность Конрада

Алтайской колчеданной провинции региональной вертикальной зональности оруденения – зональности первого порядка. Только на фоне этой зональности может улавливаться зональность рудных полей, месторождений и рудных тел. Следствием этой вертикальной зональности является и горизонтальная зональность оруденения, отражающая не только разные глубины поверхности Конрада, но и резко различные уровни высот отдельных структурно-формационных зон прогиба. Очевидно, что наши рассуждения и выводы справедливы, если полагать, что принципиальные, главные современные различия структурно-формационных зон Алтая в глубинном строении земной коры и рельефе унаследованы от таковых палеозойского времени. Нам представляется, что



Рис. 28. Зависимость отношения запасов Pb/Cu (а), а также содержания Se в рудах (б) от глубины залегания базальтового слоя

выявленные закономерности сами хорошо подтверждают такую унаследованность. Колчеданному оруденению присущ определенный уровень глубины земной коры, отвечающий интервалу, закономерно удаленному от поверхности Конрада (табл. 25).

Таким образом, каждая рудная провинция характеризуется зональностью распределения колчеданного оруденения с закономерным ступенчатым изменением его состава, в первую очередь уменьшением степени медистости: по вертикали – с удалением от поверхности Конрада («базальтового» слоя земной коры), а по латерали – в направлении от контролирующих краевых и поперечных глубинных разломов.

Роль глубинных разломов

На Алтае месторождения тяготеют к поперечным глубинным разломам древнего заложения, являющимся границами изменения фаций и мощностей осадочных и вулканогенно-осадочных геосинклинальных формаций, а также контролирующим положение ряда интрузивных образований, особенно дайкового комплекса. Распределение всей совокупности алтайских месторождений по отношению к соответствующим глубинным разломам не противоречит логнормальному закону при среднем удалении 5 км и стандартном отклонении 4,6 км. При расстоянии между разломами примерно 40 км максимальное удаление единичных мало-значительных месторождений составляет 17 км, тогда как в радиусе, равном одному стандарту, сосредоточено около половины месторождений и 2/3 всех запасов, а в радиусе 9 км – около 70% месторождений и более 90% запасов (табл. 26). Месторождения концентрируются не в непосредственной близости от разломов – в пределах ближайших 2-3 км, т.е. первой половины стандартного отклонения, находится всего 5,6% запасов.

Оруденение по отношению к разломам размещено резко асимметрично: к северо-западу от них расположены 2/3 месторождений, в которых сосредоточено более 81% запасов (рис. 29). В юго-восточной половине приразломных рудоносных площадей не только меньше запасов, главная масса которых приходится на Белоусовское месторождение, но они и менее разбросаны: на удалении свыше 9 км их всего лишь 0,05%. С удалением от разломов резко уменьшаются (более чем на два

Таблица 26

**Распределение месторождений и запасов металлов по зонам,
различно удаленным от разломов**

Направление Удаления	Расстояние, км	Число месторождений		Суммарные запасы Cu, Pb и Zn, %
		n	%	
Северо-западное	13,8–18,4	5	6,8	81,3
	9,2–13,8	12	16,4	
	4,6–9,2	12	16,4	
	0–4,6	17	24,1	
Юго-восточное	0–4,6	16	21,2	62,9
	4,6–9,2	5	6,8	
	9,2–13,8	4	5,5	
	13,8–18,4	2	2,8	
Итого		73	100	100

Направление удаления	Запасы, %			Отноше-ние сред-них за-пасов
	Cu	Zn	Pb	
Северо-западное	2,8	1,3	1,1	—
	10,2	8,4	5,7	
	12,7	21,1	27,7	
	47,5	50,4	54,2	
Юго-восточное	21,2	11,8	5,7	59,9
	5,4	6,9	5,6	
	0,05	0,015	0,6	
	0,1	0,0	0,001	
Итого	100	100	100	1

порядка) и размеры месторождений, т. е. близость к разлому определяют и большую крупность месторождений. Некоторая дифференциация в распределении количеств Cu и Pb наблюдается и в этом случае: если суммарные запасы в радиусе 4,6 км составляют 62,9%, то запасы Cu – 68,8, а Pb – 59,9%. Таким образом, Cu концентрируется ближе к

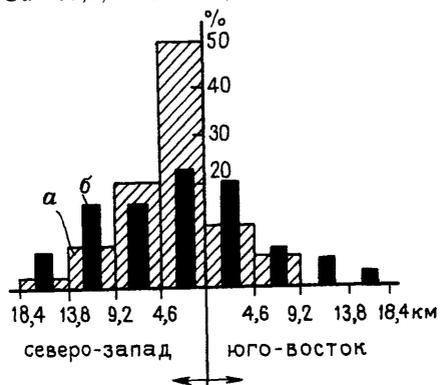


Рис. 29. Распределение суммарных запасов металлов (а) и месторождений (б) по степени удаления от поперечных глубинных разломов. Алтай

разломам, чем Pb. Более ярко зональность относительно поперечных разломов проявляется в распределении металлов-спутников. Так, с удалением от разлома отношение запасов Ag к запасам Au резко возрастает. Если в первых двух зонах оно равно 34, то в третьей и четвертой – уже 93; отношение Zn к Cd возрастает в полтора раза (с 2,3 до $3,5 \cdot 10^2$). Эти проявления повторяют описанную ранее зональность для рудных тел (см. гл. III) и свидетельствуют об определенной роли поперечных разломов и в привносе рудного вещества.

Геолого-геохимический контроль оруденения

Пространственно-статистический стереометаллогенический анализ условий нахождения и распределения колчеданно-полиметаллического оруденения на Алтае позволил выявить следующий комплекс факторов, благоприятных для образования крупных промышленных месторождений.

1. Стратиграфический контроль – наличие главной рудовмещающей дацит-риолитовой формации (около 90% месторождений и запасов).

2. Тектонический контроль – приуроченность к зонам поперечных глубинных разломов (84% запасов в зоне до 14 км от разлома).

3. Глубинный контроль – степень удаления от поверхности базальтового слоя (более 80% запасов в зоне 16–20 км).

4. Гипсометрический контроль – нахождение в определенном интервале абсолютных отметок (74% запасов в интервале от +200 до –200 м в Алейско-Иртышской зоне, от +600 до +200 м в Змеиногорско-Зырянской зоне).

5. Геохимический контроль – определенное соотношение в породах и аномалиях показателя $(Pb + Zn)/2Cu$ (для Алейско-Иртышской зоны оно должно быть более 0,5, для Змеиногорско-Зырянской – свыше 2).

Пространственный анализ этих факторов и их взаимоналожение дают возможность последовательного сужения прогнозных площадей при каждом очередном введении факторов (от первого к пятому).

Связь месторождений рудной провинции с единым процессом

На примере Алтая были показаны стереометаллогенические закономерности размещения месторождений колчеданной формации.

Взаимоотношения месторождений различных генетических типов в условиях единой крупной провинции можно рассмотреть на примере Урала [10]. Рудные месторождения Урала распространены главным образом в пределах Главного эвгеосинклинального пояса (Тагило-Магнитогорская мегазона). В меньшей степени они сосредоточены в лежащих на востоке двух других эвгеосинклинальных зонах: Восточно-Уральской (Алапаевско-Иргизской) и Зауральской (Тюменско-Кустанайской). В настоящее время уральскими геофизиками систематизирован значительный материал по природным физическим полям Урала и проведена достаточно уверенная интерпретация глубинного строения эвгеосинклинальных зон. Нами накоплен большой геохимический материал.

Нижняя граница земной коры – поверхность Мохоровичича, при значительных колебаниях глубины ее залегания на Урале сейсмически выражена резко. Она оценивается по появлению скоростей прохождения упругих продольных волн равных 7,8–8 км/с, и отвечает на Урале глубинам от 36 до 54 км, в среднем она равна 43 ± 4 км. Поверхность «базальтового» слоя сейсмически выражена более слабо и имеет от профиля к профилю скорости, меняющиеся от 6,6 до 7,5 км/с. Но она также выделяется как отчетливая опорная сейсмическая граница. Глубина залегания «базальтового» слоя – поверхности Конрада – колеблется от 2 км до 28 км, в среднем равна 19 ± 4 км. Мощность «базальтового» слоя изменяется от первых километров до 48 км, в среднем составляет 25 ± 6 км.

Нами было предпринято пространственно-статистическое сопоставление распределения рудных месторождений в эвгеосинклинальных зонах с учетом глубин залегания «базальтового» слоя, его мощности, мощности земной коры, а также отношения двух последних величин, определяемого понятием «основность земной коры».

Статистические данные

В пространственно-статистическом анализе было учтено 301 месторождение золота (в подавляющем большинстве мелких и давно выработанных), 179 медно-цинково-колчеданных, 166 скарново-магнетитовых, 92 месторождения хромита и 42 месторождения титаномагнетита. На рис. 30 показаны фактическое распространение некоторых типов месторождений и изолинии основности земной коры. В срединной части Главного эвгеосинклинального пояса наблюдается отчетливое поднятие «базальтового» слоя, распадающееся на отдельные хребты и цепочки вершин. Этому поднятию соответствуют рост мощности «базальтового» слоя и естественное увеличение основности земной коры. Мощность земной коры также заметно возрастает в этой хребтовой зоне. Таким образом, «базальтовый» слой увеличивает здесь свою мощность вверх и вниз одновременно, и ограничивающая его поверхность имеет двояковыпуклую форму (рис. 31). Хребту «базальтового» слоя отвечает также и характерный региональный гравитационный максимум. Этот хребт – весьма важный глубинно-структурный элемент Урала, поскольку статистические данные наглядно свидетельствуют о прямой зависимости распределения рудных месторождений от такого глубинного рельефа, зависимости как от глубины залегания «базальтового» слоя, так и от его мощности, а отсюда и основности земной коры.

В табл. 27 показано распределение месторождений в зависимости от глубины залегания «базальтового» слоя и основности земной коры. Несмотря на то, что наибольшим распространением (свыше 30%) пользуются глубины залегания «базальтового» слоя, лежащие в интервале 16–18 км, 66% колчеданных месторождений располагается на участках с глубинами 10–14 км, 56% хромитовых месторождений, 64% скарново-магнетитовых и 66% золоторудных относятся к площади с глубинами залегания базальтового слоя от 14 до 18 км. Распределение титаномагнетитовых месторождений менее зависимо от этого показате-

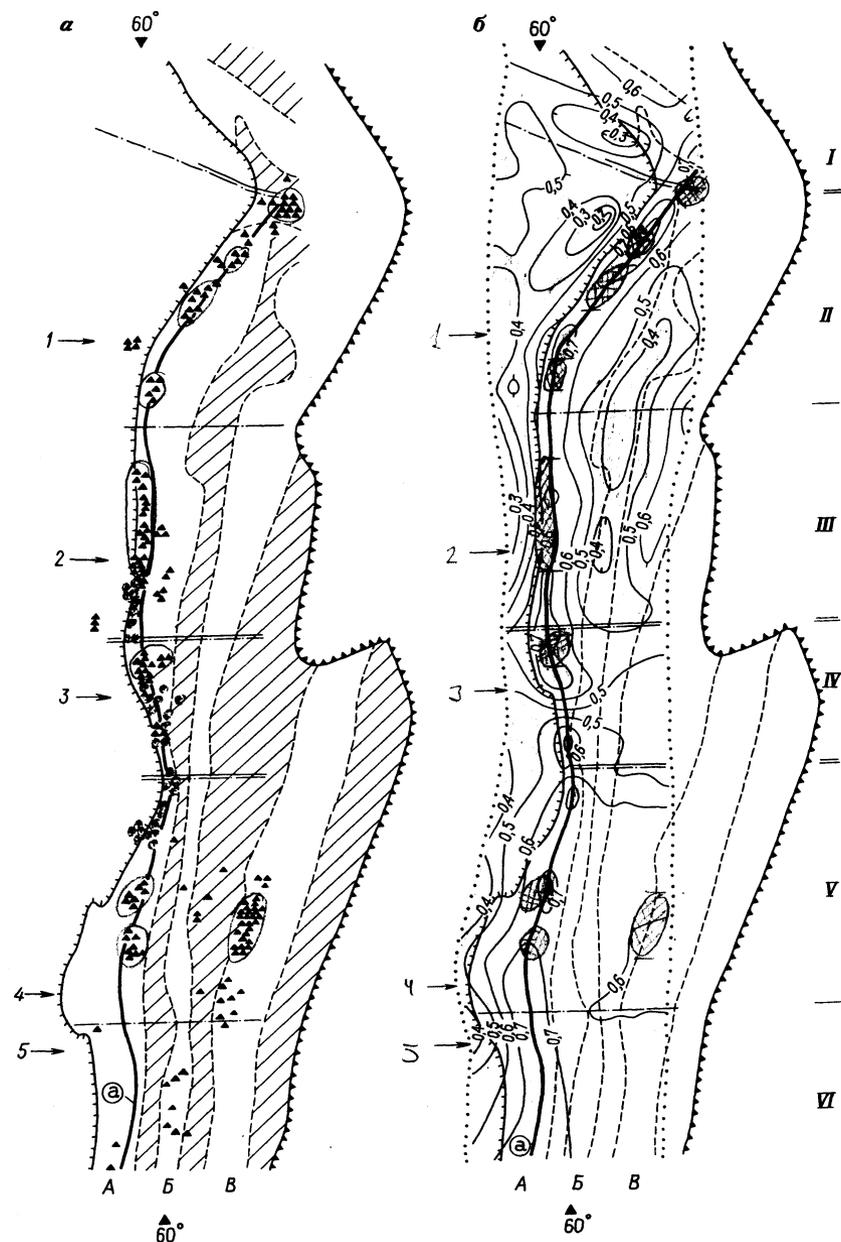


Рис. 30. Распределение титаномагнетитовых (крестики) и скарново-магнетитовых (треугольники) месторождений (а) и изолинии основности земной коры (б).

Прогибы: А – Главный эвгеосинклинальный (а в кружке – осевая плоскость наибольшей основности земной коры), Б – Восточно-Уральский, В – Зауральский; мегаблоки: I – Пай-Хой, II – Полярно-Уральский, III – Северо-Уральский, IV – Средне-Уральский, V – Южно-Уральский, VI – Мугоджарский; 1–5 – места разрезов, см. рис. 31

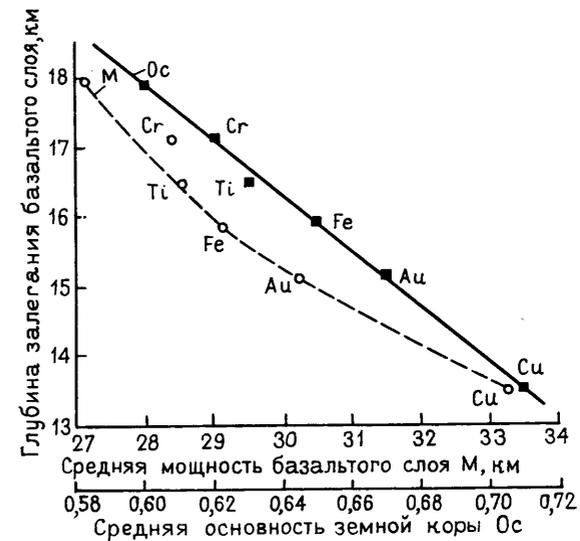
всех типов месторождений наибольшая УП при мощности 36–40 км, для золоторудных месторождений она высока в интервале 28–44 км, для скарново-магнетитовых – 32–40 км, для медноколчеданных 32–48 км. Титаномагнетитовые месторождения и месторождения хромитов, хотя и имеют максимумы УП, отвечающие узким интервалам мощностей, их распределение более равномерно с изменением УП от интервала к интервалу в небольших пределах. На наиболее распространенный по площади интервал (43%) мощностей «базальтового» слоя, равный 28–36 км, приходится 63% золоторудных, 66% скарново-магнетитовых, 65% колчеданных, 54% титаномагнетитовых и 48% хромитовых месторождений.

Существует четкая обратная корреляция между мощностью «базальтового» слоя и глубиной его залегания, выражающаяся значением $R_{гм} = 0,773 > (R_{крит. 0,05} = \pm 0,111)$.

Зависимость размещения рудных месторождений на Урале от параметров именно «базальтового» слоя хорошо видна на изменении показателя основности земной коры (см. табл. 26). Максимальная УП колчеданных месторождений отвечает участкам наибольшей основности, в которых «базальтовый» слой составляет 75–80% земной коры. Месторождения золота менее локальны, для них при увеличении основности от 0,60 до 0,65 УП резко повышается (в 2,5 раза), сохраняясь на высоком уровне, как и у колчеданных месторождений при увеличении основности до 0,8. Наибольшая УП для скарново-магнетитовых месторождений отвечает основности 0,65–0,75, для титаномагнетитовых – основности 0,70–0,75. Хромитовые месторождения, как и в прочих случаях, распределены более или менее равномерно: их УП в пределах основности 0,50–0,75 колеблется от 0,09 до 0,14, уменьшаясь в интервале 0,45–0,50 до 0,04. Минимальная основность для распространения месторождений золота 0,35–0,40, железа – 0,40–0,45, хромитовых, титаномагнетитовых и колчеданных – 0,45–0,50. На рис. 32 видны как обратная зависимость глубины залегания базальтового слоя от его мощности и основности земной коры, так и отчетливо зональное распределение месторождений разных металлов в зависимости от сочетания этих параметров.

Как уже отмечалось, распределение месторождений колчеданной формации мы имели возможность сопоставить с параметрами глубинного строения Урала не только качественно, но и количественно – как точки оруденения, так и запасы металлов в этих точках. Распределение запасов суммы металлов Cu, Zn и Pb, а также запасов S в колчеданных месторождениях аналогично распределению количества месторождений как по площадям с соответствующими глубинными параметрами, так и по удельной продуктивности. Характерно, что отношение запасов серы к запасам суммы металлов (иначе говоря количество пирита и пирротина) закономерно увеличивается с глубиной залегания «базальтового» слоя и также закономерно падает с ростом мощностей «базальтового» слоя и земной коры, т. е. с ростом основности (рис. 33). Доля Cu в суммарных запасах Cu и Zn растет с возрастанием мощности земной коры: при переходе от мощности 45–48 км к интервалу 48–51 км отношение Zn/Cu уменьшается почти в 3 раза – с 1,45 до 0,53–0,57 и далее сохраняется практически постоянным. Зависимость отношения Zn/Cu от мощности

Рис. 32. Соотношение средних значений глубины залегания поверхности Конрада, мощности «базальтового» слоя М и основности земной коры Ос для месторождений разных металлов



«базальтового» слоя колеблется заметно, но с интервала 28–32 км до максимальной мощности (44–48 км) доля Cu неуклонно растет при снижении отношения Zn/Cu с 2,05 до 0,53, т. е. почти в 4 раза (см. рис. 33). Но все же при общей тенденции увеличения доли Cu с ростом глубины поверхности Конрада и мощностей земной коры, «базальтового» слоя и основности, изменения отношения Zn/Cu на всех графиках передается кривой с ясно выраженным максимумом, от которого доля Cu растет и в обратную сторону. Максимальная доля запасов Zn приходится на глубину залегания «базальтового» слоя равную 12–14 км, его мощность 28–33 км, мощность земной коры 42–45 км, основность 0,60–0,65 (см. рис. 33).

Средние оценки глубины залегания «базальтового» слоя и основности земной коры, отвечающие месторождениям различных металлов в координатах этих двух параметров укладываются в единый прямолинейный ряд (см. рис. 32). Для месторождений хромита и титаномагнетита

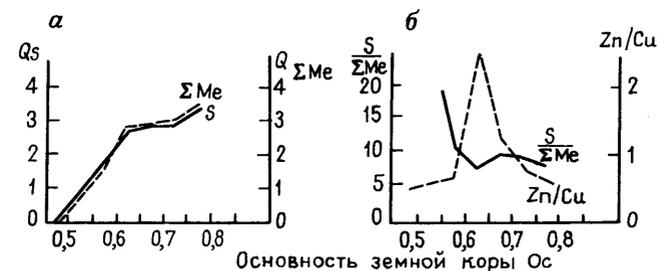


Рис. 33. Зависимость распределения запасов S и ΣMe (а), а также отношений S/ΣMe и Zn/Cu (б) от основности земной коры

Таблица 28

**Степень удаления месторождений
от осевой плоскости основности земной коры
(средние значения)**

Месторождения	Среднее удаление, км	
	по вертикали	по латерали *
Медно-колчеданные	13,5	- 1,3
Золоторудные	15,2	- 3,9
Скарново-магнетитовые	15,9	+ 5,5
Титаномагнетитовые	16,5	- 14,8
Хромитовые	17,2	- 18,9

* Знак «минус» – к западу, знак «плюс» – к востоку.

характерны наибольшие глубины при наименьшей основности; меньшим глубинам с более высокой основностью соответствуют месторождения золота, затем следуют скарново-магнетитовые месторождения; колчеданные месторождения тяготеют к участкам с наименьшей глубиной поверхности Конрада при максимальной основности земной коры.

Различие в оптимальной глубине поверхности Конрада для различных типов месторождений определяется не собственно этой глубиной, а отчетливой латеральной зональностью в их распределении по поперечнику эвгеосинклинали. Месторождения хромита и титаномагнетита приурочены к массивам гипербазитов и габбро, располагающимся на периферии структуры, главным образом, в связи с ограничивающими Главную эвгеосинклинальную зону Главным Уральским и Восточно-Уральским разломами. Таким образом, они наиболее удалены от осевой плоскости эвгеосинклинали. Скарново-магнетитовые месторождения, связанные с кислой фацией габбровых комплексов, располагаются ближе к осевой плоскости. Наиболее близки к хребтовой части поверхности Конрада колчеданные месторождения, связанные с вулканитами: средняя величина отклонения месторождений от оси основности земной коры составляет для них всего лишь 1,3 км, тогда как для скарново-магнетитовых месторождений она равна 5,5 км, для титаномагнетитовых – 14,8 км и для хромитовых – 18,9 км.

Золоторудные месторождения, образование которых обусловлено воздействием флюидов на различные породы, начиная от гипербазитов и кончая вулканитами центральной зоны, распространены широко по поперечнику эвгеосинклинали при среднем отклонении от оси, равном всего 3,9 км.

Итак, по средним оценкам ряды вертикальной (по степени удаления от поверхности Конрада) и латеральной (по степени удаления от осевой плоскости основности земной коры) зональности распределения месторождений совпадают (табл. 28).

Смена мегаблоков по простиранию Главного эвгеосинклинального пояса от Мугоджар до Полярного Урала сопровождается закономерным изменением средних статистических параметров глубинного строения (табл. 29) с тенденцией увеличения к северу глубины поверхности Конра-

Таблица 29

Параметры распределения месторождений в мегаблоках Уральской эвгеосинклинали

Параметры	Мугоджары VI (цифры на рис. 30)	Южный Урал V	Средний Урал IV	Северный Урал III	Полярный Урал II	Промышленная часть Урала III-VI	Урал в целом
Площадь в тыс. км ²	136,8	223,2	100,4	166,5	240,6	626,9	867,5
Средняя глубина залегания «базальтового» слоя, км	15,9 ± 2,3	17,0 ± 2,9	19,5 ± 2,9	19,5 ± 3,9	20,3 ± 5,0	17,9 ± 3,3	18,7 ± 4,1
Средняя мощность, км: «базальтового» слоя земной коры	31,6 ± 5,1 47,5 ± 3,1	28,3 ± 6,0 45,3 ± 3,5	22,2 ± 5,3 41,7 ± 3,0	21,9 ± 6,6 41,4 ± 3,5	22,1 ± 6,8 42,4 ± 2,5	26,3 ± 6,9 44,2 ± 4,1	24,5 ± 5,7 43,2 ± 5,7
Средняя основность земной коры	0,67	0,62	0,53	0,53	0,52	0,60	0,57
Средняя глубина (км) залегания «базальтового» слоя под месторождениями: колчеданными скарново-магнетитовыми золоторудными титаномагнетитовыми хромитовыми	12,0 16,0 13,2 — 16,0	13,8 16,7 16,3 17,0 17,1	13,5 15,1 16,4 18,4 18,7	12,5 14,9 14,8 12,8 14,4	— 14,8 15,1 14,3 13,2	13,5 15,9 15,7 16,5 17,2	13,5 15,6 15,7 16,1 15,0
Средняя мощность (км) «базальтового» слоя под месторождениями: колчеданными скарново-магнетитовыми золоторудными титаномагнетитовыми хромитовыми	38,9 32,3 37,6 — 35,4	33,3 29,2 30,2 25,2 28,3	32,7 30,6 28,4 25,9 24,5	34,4 30,9 31,3 34,4 31,5	— 31,4 30,6 30,2 33,3	33,5 29,1 31,0 28,5 28,4	33,5 30,4 30,9 28,7 31,0

Параметры	Муголжары VI (цифры на рис. 30)	Южный Урал V	Средний Урал IV	Северный Урал III	Полярный Урал II	Промышленная часть Урала III-VI	Урал в целом
Средняя мощность (км) земной коры под месторождениями:							
колчеданными	50,9	47,1	46,2	46,9	46,2	47,0	47,0
скарново-магнетитовыми	48,3	45,9	45,7	45,8	46,2	45,0	46,0
золоторудными	50,8	46,5	44,8	46,1	45,7	46,7	46,6
титаномангнетитовыми	—	42,2	44,3	47,2	44,5	45,0	44,8
хромитовыми	51,4	45,4	43,2	45,9	46,5	45,6	46,0
Средняя основность земной коры под месторождениями:							
колчеданными	0,76	0,71	0,71	0,73	0,68	0,71	0,71
скарново-магнетитовыми	0,67	0,64	0,67	0,67	0,67	0,65	0,66
золоторудными	0,74	0,65	0,63	0,68	0,67	0,66	0,66
титаномангнетитовыми	—	0,60	0,58	0,73	0,68	0,63	0,64
хромитовыми	0,69	0,62	0,57	0,69	0,72	0,62	0,67

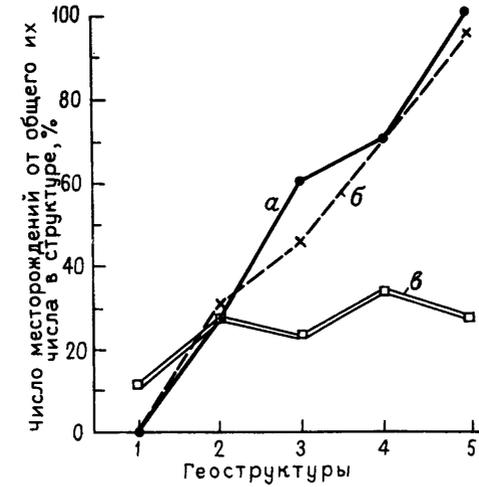


Рис. 34. Распределение золоторудных месторождений, связанных с оптимальной глубиной поверхности Конрада, в геоструктурах Урала.

Глубина залегания поверхности Конрада $15,5 \pm 1$ км, мощность «базальтового» слоя $30,5 \pm 2$ км, основность земной коры 0,66; геоструктуры: 1 — Центрально-Уральское поднятие, 2 — Тагило-Магнитогорский прогиб (Главный эвгеосинклинальный пояс), 3 — Восточно-Уральское поднятие, 4 — Восточно-Уральский прогиб, 5 — Зауральское поднятие; а — кривая изменения по глубине поверхности Конрада, б — то же по мощности «базальтового» слоя, в — то же, доля площади, приходящаяся на глубину поверхности Конрада $15,5 \pm 1$ км

да, уменьшения средних мощностей «базальтового» слоя и земной коры, а также ее основности. Общая тенденция погружения поверхности Конрада на Полярном Урале с увеличением тем самым разрыва между ее фактической глубиной и зоной оптимального удаления рудных месторождений в какой-то мере объясняет малое распространение обнаруженного здесь оруденения.

До сих пор речь шла о распределении месторождений в собственно эвгеосинклинальных зонах, причем в подавляющем большинстве относящихся к Главному эвгеосинклинальному поясу. Месторождения золота на Урале расположены не только в эвгеосинклиналях, но и в пределах поднятий. Наибольший процент месторождений золота во всех структурных зонах восточного склона приходится на один и тот же узкий интервал глубины залегания поверхности Конрада, равный 15,5 км, и на один и тот же интервал мощности «базальтового» слоя, равный $30,5 \pm 2$ км. Это не является простым отражением преобладающего распространения площадей с такими параметрами. При колебаниях доли площади, падающей на глубину залегания поверхности Конрада равную 15,5 км, в пределах всего 20–30% при переходе от зоны к зоне количество месторождений, относящихся к этой глубине, планомерно возрастает с запада на восток от 0% в Центральноуральском поднятии до 100% в Зауральском поднятии. Такое же планомерное изменение наблюдается и для мощности «базальтового» слоя (рис. 34). Этим оптимальным параметрам соответствует основность земной коры, равная 0,66.

Связь рудных месторождений Урала с гравиметрическими аномалиями

Месторождения	Положительные аномалии А					Отрицательные аномалии Б					Фон
	% от общего числа А + Б	Центральная часть	Зона контакта			% от общего числа А + Б	Центральная часть	Зона контакта			
			эндо	экзо	в целом			эндо	экзо	в целом	
% от общего числа А					% от общего числа Б						
Титаномагнетитовые	100	15	35	50	85	—	—	—	—	—	—
Хромитовые	84,2	9,4	31,2	59,4	90,6	10,5	—	16,7	83,3	100	5,3
Скарново-магнетитовые	84,1	28,6	36,4	35,0	71,4	7,1	—	41,7	58,3	100	8,8
Колчеданные	80,5	4,4	27,2	68,4	95,6	15,4	—	73,1	26,9	100	4,1
Золоторудные	60,8	17,4	27,3	55,3	82,6	28,3	17,3	25,3	57,4	82,7	10,9
Редкометалльные	14,7	—	46,2	53,8	100	70,5	24,2	33,9	41,9	75,8	14,8
<i>В целом</i>	69,6	15,2	31,1	53,7	84,8	22,1	15	35,3	49,7	85	8,3

Источники рудного вещества и генетические связи золоторудных месторождений разнообразны. Помимо несомненно связанных с эвгеосинклинальным процессом, естественно распространены и месторождения, образование которых обусловлено гранитным магматизмом. Это, в первую очередь, относится к месторождениям, локализованным в Восточноуральском поднятии, глубинные параметры которого резко отличаются от параметров геоструктурных зон восточного склона. Схожесть параметров размещения месторождений золота поднятий и погружений восточного склона приводит к мысли о единстве их происхождения, независимо от нахождения в той или иной геоструктурной зоне. Литофильные редкометалльные месторождения связаны с локальными процессами гранитного магматизма и приурочены исключительно к поднятиям, в которых этот магматизм проявлен. Какой-либо зависимости распределения месторождений от рассматриваемых параметров глубинного строения не наблюдается. Этого следовало ожидать, поскольку образование данных месторождений не связано с единым общеуральским геосинклинальным процессом, захватывающим мантию и океаническую кору, а обусловлено проявлением постмагматического процесса становления гранитоидных интрузивов. Здесь определяющими являются более локальные, местные глубинно-структурные зависимости.

Не только сейсмические исследования помогают раскрытию зависимости распределения аномальных геохимических полей и заключенных в них рудных месторождений от глубинного строения земной коры. Не менее важно изучение распространения рудных месторождений в гравитационном поле, сопоставление геохимических и гравиметрических аномалий. Урал характеризуется сложными полями силы тяжести. Локальные гравитационные аномалии в редукции Буге, хотя и отражают латеральную дифференциацию верхней части разреза кристаллических пород, но определить связь аномалии с интересующим объектом весьма трудно, так как всякое поле силы тяжести является результирующим и содержит информацию о всех без исключения масс, слагающих данный участок. В этом отношении установление закономерных связей рудных и гравиметрических полей может дать дополнительные факты для соответствующих интерпретаций.

На общей площади промышленного Урала в 600 тыс. км² наблюдается 103 положительных и 48 отрицательных гравитационных аномалий, с которыми пространственно связаны рудные месторождения. К этим аномалиям, занимающим 15% площади, приурочено около 92% известных месторождений. Как видно из табл. 30, основная масса (80–100%) титаномагнетитовых, хромитовых, скарново-магнетитовых и колчеданных месторождений приурочена, как и следует, к положительным аномалиям; генетически связанные с гранитоидами редкометалльные месторождения в большинстве случаев (свыше 70%) располагаются в полях отрицательных гравитационных аномалий, а двойственная генетическая природа золота обусловила, помимо преобладающего распространения золоторудных месторождений в зонах развития положительных аномалий, наличие около 1/3 их в отрицательных полях силы тяжести. Небольшая часть (10–15%) месторождений фемического про-

филя локализуется в полях отрицательных аномалий, но все они полностью располагаются в зоне контакта, и поэтому подобный факт можно объяснить обычной пространственной сближенностью положительных и отрицательных аномалий. То же относится и к попаданию 15% редкометалльных месторождений в поля положительных аномалий.

В аномальных гравитационных полях месторождения распределены резко контрастно; подавляющая их часть находится в зонах контакта. Если условно принять за зону эндоконтакта каждой аномалии 1/10 часть ее наименьшего диаметра, а ширину зоны экзоконтакта определить равной ширине эндоконтакта, то, как видно из табл. 30, на контактную часть аномалий приходится 85% всех связанных с ними месторождений. Причем месторождения в основном предпочитают располагаться в зоне экзоконтакта, за пределами контура аномалий, и только скарново-магнетитовая группа распределяется довольно равномерно между экзо-, эндоконтактом и остальной площадью аномалии, на долю которой приходится 29% месторождений.

Наблюдается резко контрастная асимметрия в распределении месторождений относительно контуров аномалий, вытянутых в меридиональном направлении. В Полярном и Южном блоках подавляющее число месторождений (88 и 77% соответственно) локализуется в зоне западного контакта аномалий, в Северо- и Среднеуральском блоках 2/3 месторождений находятся на восточном контакте (65 и 62% соответственно). Такое распределение отражает пространственную ориентировку возмущающего объекта, подтверждая интерпретацию внутреннего строения блоков, основанную на сейсмометрических данных. В Мугоджарском блоке такого контрастного распределения не наблюдается: колчеданные и скарново-магнетитовые месторождения предпочитают западный контакт аномалий, а золоторудные, хромитовые и титаномагнетитовые — восточный.

Контрастной металлогенической специализации внутри положительных или отрицательных продуктивных гравитационных аномалий пока не обнаружено. Для большинства из них, наоборот, характерна высокая

Таблица 31

Распределение глубинных параметров в зонах продуктивных положительных гравитационных аномалий (Средний Урал)

Месторождения	Глубина залегания поверхности Конрада, км				Мощность базальтового слоя, км				Основность земной коры			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Титаномагнетитовые	12,7	15,3	16,3	18,4	31,3	29,1	27,3	25,8	0,71	0,66	0,62	0,58
Скарново-магнетитовые	12,6	13,6	15,4	15,3	32,4	33,4	28,3	28,3	0,72	0,71	0,64	0,64
Хромитовые	17,7	18,7	15,1	18,6	26,3	24,0	29,1	24,4	0,60	0,56	0,66	0,57
Колчеданные	19,0	16,0	14,1	12,0	23,0	29,0	31,4	34,0	0,55	0,64	0,69	0,74
Золоторудные	14,4	16,0	15,9	16,3	31,4	27,1	28,4	28,1	0,69	0,62	0,64	0,63

Примечание. I – центральная часть аномалии; II – эндоконтактная зона; III – экзоконтактная зона; IV – фон.

комплексность. Свыше 52% аномалий сопровождаются ассоциациями двух и трех типов месторождений.

Для Среднеуральского блока произведено статистическое сопоставление глубинных параметров с зонами положительных гравитационных аномалий, сопровождающихся месторождениями различных типов. Как следует из табл. 31, глубина залегания базальтового слоя под титаномагнетитовыми и скарново-магнетитовыми месторождениями закономерно уменьшается, а под колчеданными месторождениями увеличивается от фона к центральной части аномалий; различие достигает 6–7 км. Для золоторудных и хромитовых месторождений максимальная глубина приходится на зону эндоконтакта. Мощность базальтового слоя, естественно, изменяется в противоположном направлении: под титаномагнетитовыми и скарново-магнетитовыми месторождениями она растет, а под колчеданными – уменьшается от фона к центральной части аномалий. Для хромитовых и золоторудных месторождений она минимальна в зоне эндоконтакта. Основность земной коры изменяется в соответствии с изменением мощности базальтового слоя.

Обсуждение

О принципиальных чертах строения и эволюции Уральской складчатой системы в последние годы общепризнанно сложилось достаточно устойчивое представление [8, 10]. Уральская геосинклиналь была заложена в позднем рифее, когда в результате раскола и раздвижения единой Восточноевропейско-Сибирской платформенной возник межконтинентальный рифт. В Главной эвгеосинклинальной зоне, отвечающей этому рифту, в процессе спрединга к концу ордовика сформировалась океаническая кора. Эта главная зона на востоке сопровождалась параллельными расколами, выраженными в современной структуре Урала Восточно-Уральским (Алапаевско-Иргизским) и Зауральским (Тюменско-Кустанайским) прогибами. Начиная с венлокского времени, происходил процесс тектонического сжатия и формирования коры переходного островодужного типа. Переходная стадия захватила время до позднего

девона и характеризовалась сближением западного и восточного обрамлений описываемой палеоокеанической структуры.

Металлогения Урала представлена широко известными собственно магматическими месторождениями хромитов и титаномагнетитов, скарновыми месторождениями магнетита, колчеданными месторождениями вулканогенно-метасоматического и вулканогенно-осадочного типов, гидротермальными кварцево-жильными месторождениями золота. Они достаточно разобщены в пространстве и по времени образования, связаны с различными проявлениями и продуктами плутогенного и вулканогенного магматизма. Однако принадлежность к единой эвгеосинклинальной зоне, явная связь с единым геодинамическим процессом несомненно свидетельствуют об их генетической общности.

Все рассматриваемые месторождения как по геологическим данным, так и по данным изотопной геохронологии формировались в сравнительно небольшой отрезок времени – от верхов ордовика – низов силура до середины девона, равный примерно 150 млн лет. Время становления гипербазитовых и базитовых интрузивов и время возникновения промышленных концентраций титаномагнетитов и хромитов в них не совпадает. Наиболее древними, образовавшимися в узком возрастном диапазоне, являются месторождения хромитов, а наиболее молодыми – некоторые представители кварцево-жильных золоторудных месторождений, которые имеют не только широкое пространственное распространение, но и широкий возрастной интервал своего возникновения, практически охватывающий всю описываемую эпоху рудообразования. Колчеданные месторождения по изотопному возрасту распадаются на три группы: 360, 330 и 300 млн лет. Возраст наиболее молодых золоторудных и колчеданных месторождений совпадает.

Как было показано, размещение месторождений определяют параметры «базальтового» слоя. По современным представлениям этот слой геосинклинальной переходной коры со скоростями прохождения продольных упругих волн, в условиях Урала лежащих в пределах 6,6–8 км/с, представлен габброамфиболитами, сильно тектонизированными и метаморфизованными до зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фации. Геодинамические процессы океанической и переходной стадии сопровождалась интенсивным магматизмом в сочетании с поступлением жидких и газообразных флюидов, масса которых не только не уступала объемам магматических расплавов, но и превосходила их, т. е. фронт поступающих флюидов значительно превышал фронт магматического внедрения. Об этом ярко свидетельствуют объемы метаморфического преобразования окружающих толщ.

Свидетельством прохождения флюидов (преобразующих не только меланократовый комплекс коры, но и подстилающую его верхнюю мантию) именно внутри рифтовой зоны служит прогиб поверхности Моховичича в осевой части вала «базальтового» слоя, который своей наиболее опущенной частью образует совместно с вершиной вала двояковыпуклую его осевую плоскость (см. рис. 31) как след раздвига и последующей коллизии континентальных плит – центральную осевую плоскость эвгеосинклинали. В наиболее активной центральной части зоны потока метаморфизирующих флюидов поверхность разуплотнения в

результате тектонического дробления и преобразования вещества, естественно, опускается ниже, чем на периферии.

Нетрудно представить, что рудообразование, как неотъемлемая часть рассматриваемого геодинамического процесса, является прямым следствием распространения флюидов и их взаимодействия с пропитываемыми толщами. В метаморфизме и рудообразовании, безусловно, участвуют глубинные флюиды, неизбежно отделяющиеся от магматических расплавов при их подъеме вверх на уровни более низких давлений или идущие непосредственно из мантии. Связь размещения месторождений с глубинно проницаемыми зонами подтверждает прямая корреляция удельной продуктивности месторождений с содержанием в водах He. В условиях, когда океаническое дно раздвигается, неизбежно активное участие во флюидообразовании и всех последующих вызванных этим явлениях и морской воды, устремляющейся вниз по зоне раздвига, раскола. В результате растяжения и растрескивания пород морская вода, проникая в трещины, создает длительно и активно действующую рециркуляционную конвекционную геосистему, состоящую из источника тепла (подошедшей снизу магмы) и зон поглощения, извлечения, циркуляции, излияния и отложения. В этом случае образование месторождений колчеданной формации достаточно наглядно может быть описано моделью формирования сульфидных залежей верхнемелового офиолитового комплекса Троодос на о. Кипр, детально и всесторонне исследованного. Участие в этом процессе морской воды убедительно подтверждает комплекс изотопных и других геохимических данных. Количественные соотношения воды и породы регулируют минеральный состав образующихся метаморфитов. Опыты М. Г. Рида показали, что весь региональный метаморфизм зеленосланцевой фации может обуславливаться реакцией нагретой морской воды с вулканитами; образующийся при этом раствор способен контролировать отложение колчеданных руд как в метаморфизованных вулканитах, так и на них.

Аналогично колчеданным месторождениям могут возникать и месторождения золота. Извлекающийся в обилии при реакции вода-базальт кремнезем легко мигрирует с золотом и сульфидами, образуя впоследствии кварцево-жильные тела и штокверки с рудной минерализацией.

Как известно, зеленокаменный метаморфизм в эвгеосинклинали проявлялся неоднократно. Он начался в позднем ордовике и продолжался до конца среднего девона, т. е. охватывал весь период эвгеосинклинального рудообразования. Хромитовые и титаномагнетитовые месторождения приурочены к гипербазит-габбровым комплексам офиолитовой ассоциации. Образование их связывают с высокотемпературным воздействием на материнские породы флюидов, отделяющихся от более молодых магматитов (габброидов, диоритов, плагиогранитов). Отмечается широкое проявление процессов вторичной оливинизации, пироксенизации, амфиболитизации, сопряженных с мобилизацией и последующей концентрацией первичного рудного вещества этих месторождений. Для последних наиболее важен широко развитый процесс серпентинизации.

К. К. Золоев, В. Я. Левин и другие исследователи [8] предполагают, что ассоциированные с поздними магматическими производными флюидные потоки, воздействуя на ультрабазиты и базиты, метасома-

тически преобразуют их и способствуют, с одной стороны, мобилизации рассеянного рудного вещества до промышленных концентраций в самих ультрабазитах и базитах (месторождения титаномагнетита и хромита), а с другой, выносу части метаморфизируемого вещества (Fe, Mg и пр.) во вмещающие породы. Выносимое вещество вместе с рудными компонентами накапливается затем на разных уровнях метаморфической колонны, трансформируясь в последующем в скарновые и колчеданные руды. Золоторудная минерализация в породах гипербазит-габбровых комплексов, по их мнению, также возникает при их метаморфизме под воздействием тех же базальтоидных диоритов и плагиогранитов. Однако флюиды, производящие широкие метаморфические преобразования гипербазит-базитовых комплексов и вмещающих вулканитов, не могут быть просто постмагматическими, связанными с конкретными интрузиями или их комплексами. У габбро и даже плагиогранитов совершенно недостаточно флюидов для таких гигантских преобразований. Тем более, что, как показывают изотопные данные, метаморфизм каждого тектоно-магматического этапа длительнее магматизма: он начинается раньше его и завершается одновременно. Внедрение магматических расплавов и подъем метаморфизирующих и рудообразующих растворов генетически и пространственно по путям движения тесно связаны, но по происхождению и поведению достаточно независимы. Вероятнее всего здесь действовала единая для эвгеосинклинали геотермальная гидросистема, включающая как магматические и интрателлурические флюиды, так и рециркулирующую морскую воду.

В этой единой системе в широком диапазоне местных структурно-тектонических и в более узком диапазоне физико-химических условий, проявлялись все известные механизмы формирования отдельных месторождений, их групп и формаций разных металлов и генетических типов. Длительность рудообразования, иногда просто отождествляемая с элементарным актом минералоотложения, находится на уровне длительности геологических процессов, которые она сопровождает. Осевая плоскость эвгеосинклинали – лишь генеральная составляющая. Единая гигантская система циркуляции вод из-за широких пространственных изменений степени трещиноватости и проницаемости пропитываемых толщ, чередования различных по составу и строению внутренних структурных элементов эвгеосинклинали распадалась на зоны низшего порядка. Большие вариации размещения месторождений по поперечнику в отдельных мегаблоках пояса – одно из отражений этого явления.

Единая геотермальная гидросистема – первопричина не только образования рудных месторождений и метаморфизма окружающих их толщ, но и формирования собственно «базальтового» слоя в его современном состоянии, поскольку в данном случае, как показали результаты бурения Кольской сверхглубокой скважины, природа глубинных сейсмических границ обусловлена не столько литолого-стратиграфической изменчивостью пород, сколько вторичными преобразованиями, приводящими к изменению физических свойств и состояния вещества земной коры и верхней мантии. В результате этого в островодужную стадию «базальтовый» слой наращивал мощность одновременно как вверх (излияния), так и вниз (метаморфизм мантии).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Как уже отмечалось, содержание редких и рассеянных элементов, элементов-примесей не только в земной коре в целом, но и в отдельных ее зонах и блоках, в слагающих ее геологических формациях и комплексах представляет собой важнейшую величину, которая служит чувствительным индикатором геологических процессов и явлений. Привлечение геохимии в целом и данных о рассеянных в породах элементах в качестве индикаторов становится все более широким и разнообразным, знаменуя быстрое развитие этого направления прикладной геохимии. Переход на более высокий уровень исследований на основе тонкой аналитической химии значительно расширяет наши возможности познания сути и закономерностей многих геологических процессов, а также удивительного явления полигенности и конвергентности минеральных парагенезисов. Среди достижений индикаторной геохимии можно выделить следующие: выявление комплекса критериев происхождения различных месторождений, распознавания источников рудного вещества, источников рудообразующих растворов, критериев связи магматизма и рудообразования, метаморфизма и рудообразования, установления генетического разнообразия изверженных горных пород, хода эволюции магматизма, метаморфизма, осадконакопления и другие процессы.

В качестве индикаторов различных геологических процессов все чаще привлекают сравнительные данные о содержании и распространении отдельных элементов и их соотношения. Большое значение приобретают соотношения стабильных и радиогенных изотопов, которые широко используются для раскрытия и трактовки взаимоотношений земной коры и мантии, развития земной коры, ассимиляции и контаминации магматических расплавов, для создания петрогенетических моделей смешения магм, химической эволюции земной коры и мантии, для раскрытия происхождения метаморфических и ультраметаморфических комплексов и при решении других вопросов глобальной геологии и петрологии. Используют геохимические индикаторы для химических подходов к орогенезу и другим геодинамическим процессам. Перспективы геохимии индикаторов безграничны, с совершенствованием аналитических средств она будет все более и более значима.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОРА – МАНТИЯ

Желание познать глубины и внутреннее строение Земли естественно. В последние годы оно стало особенно сильным. Судить о строении Земли и тех процессах, которые в ней происходили, мы можем только косвенно, на основании применения комплекса геофизических методов, сравнительного изучения Луны и других доступных для исследования планет. Большое значение имеет также геохимия, опирающаяся не на дистанционное измерение параметров различных физических полей, а на

прямое исследование вещества. Главным объектом в этом случае, наряду с атмо- и гидросферой, служат те геологические образования, те горные породы, образование которых по ряду признаков, вероятно, произошло за счет материала, поступившего в разное время в доступную нам земную кору из глубин после ее формирования. Сопоставление химического состава этих образований с явно коровыми продуктами может дать информацию и о процессах химического взаимодействия мантии с корой.

Существуют различные представления о механизмах перемещения вещества во внутренних зонах Земли. Они, естественно, недостаточно определены и тем более доказуемы. Большинство исследователей склоняется к тому, что геодинамика внутренних зон опирается на термогравитационную химико-плотностную конвекцию вещества, зарождающуюся на границе нижняя мантия – ядро. В результате постепенного разогрева первичного вещества Земли на этом уровне происходит химическая дифференциация: разделение на более легкий материал, внедряющийся в вышележащую мантию и, в конечном счете, поступающий в верхние слои Земли, и тяжелый материал, опускающийся в ядро. Конвективные течения, переносящие легкий материал, должны быть очень мощными; они локальны и дискретно периодичны. С подъемом больших масс из глубин мантии связан привнос большого количества тепла и они обуславливают наиболее крупные движения земной коры.

В ходе нашего познания устанавливается все большая глубинность процессов, отвечающих за формирование, становление и эволюцию земной коры и отдельных геологических образований, ее слагающих. Все глубже опускается граница процессов, широко наблюдаемых в доступной части земной коры. Все большее число публикаций затрагивает проблемы латеральной неоднородности и метаморфизма верхней мантии, различной глубинности выплавов из мантии, дегазации мантии и пр. Согласно последним геофизическим данным, например, такая суперструктура, как Урало-Оманский линеймент представляет собой транс-континентальный пояс разломов, достигающий ядра Земли и выступающий как граница между крупными неоднородностями поверхности ядра. С этим, вероятно, связано и отсутствие астеносферы под Тагило-Магнитогорской эвгеосинклиналью, установленное магнитотеллурическим зондированием.

Геологическая наука основана на познании прошлого. Объекты и особенно процессы прошлого не существуют в момент исследования, и их нельзя познать путем непосредственного наблюдения. Следовательно, основную роль здесь должны играть абстрактно-теоретические методы исследования, основанные на тех логико-методологических принципах и правилах, без которых наиболее приближающиеся к истине представления и умозаключения невозможны. Такое познание должно опираться, в первую очередь, на методы *ретросказаний* – совокупность приемов и процедур опосредствованного, выводного получения знаний о существовавших ранее предметах и явлениях на основе знания настоящих или других прошлых предметов и явлений. В ретросказании – теоретической реставрации – во многом ключ от настоящего к прошлому.

Одним из свидетельств этому служит открытие современного рудообразования на океаническом дне, непосредственно связанного со спредингом. В настоящее время известно уже свыше 100 пунктов распространения гидротермального оруденения в Срединно-Атлантическом хребте, Восточно-Тихоокеанском поднятии и в других структурах дна акваторий. Выделены благоприятные локальные тектонические обстановки этого рудообразования, а с помощью геохимических данных установлены благоприятные условия спрединга (скорость, количество конвекционного тепла). Таким образом, металлогенический аспект тектоники плит развивается не только на основе абстрактно-теоретических построений, но и на добротном фактическом материале современного рудообразования, использование которого для восстановления процессов прошлых эпох на научной основе ретросказания не только возможно, но и наиболее плодотворно.

Однако современное рудообразование, хотя и важное, но все же частное событие в эволюции Земли. Развитие нового взгляда на Землю – глобальной плитотектоники, воспринявшей все достижения геофизики и геологии, относящиеся не только к континентам, но и ко всей земной поверхности в целом, включая и информацию по океаническому дну, вступило в зрелую стадию. Этому развитию весьма способствовали геохимические исследования, но, к сожалению, в многочисленных публикациях, посвященных тектонике плит, авторами которых являются в том числе и видные геологи-тектонисты, и геофизики, о геохимических исследованиях, их роли и значении сказано обидно мало и как-то вскользь. В открытии ряда важных закономерностей геодинамического, петрологического, геологического и металлогенического плана видное место принадлежит именно прикладной геохимии, использованию большого круга стабильных и радиоактивных элементов-индикаторов.

Для суждения о первичной распространенности химических элементов в исходной туманности, из которой формировалась Земля, т.е. о первичном валовом химическом составе Земли привлекают данные о содержании элементов в углистых хондритах 1-го типа, в космических лучах и в солнечных спектрах, хорошо совпадающие между собой за исключением высоколетучих элементов. Используют также сведения о химическом составе Луны. Сопоставление химического состава земной коры с первоначальной распространенностью элементов показывает резко контрастную дифференциацию вещества Земли. Пространственная химическая неоднородность распределения дает возможность использовать распространение отдельных химических элементов и их групп в качестве индикаторов различных процессов становления Земли (как геологического тела), земной коры и ее эволюции. Особое значение при этом имеют радиоактивные элементы, позволяющие получить и генетическую информацию, и информацию о времени того или иного события.

Рассмотрим два небольших примера, касающиеся геохимии глубоких зон Земли и вытекающие из геохимических данных геологические следствия. Со времени обнаружения избыточного ^{129}Xe в метеоритах изотопы Xe, возникшие за счет деления ядер ^{129}Xe (время полураспада 17 млн лет) и ^{136}Xe за счет ^{244}Pu (время полураспада 82 млн лет), служат основным источником информации о ранней истории метеоритов.

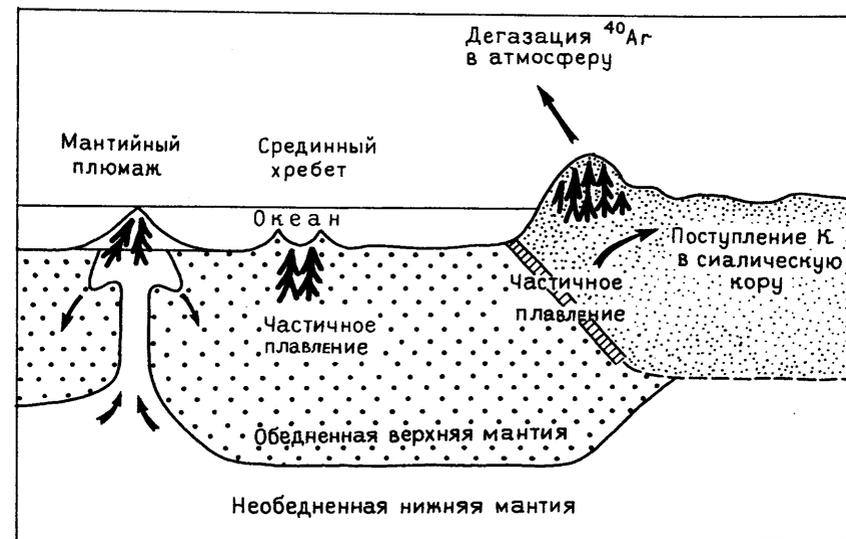


Рис. 35. Схема взаимодействия мантии и земной коры. По Р. Харту (1979)

М. Озима и другие исследователи обратили внимание на случаи нахождения избыточных ^{129}Xe и $^{132-136}\text{Xe}$ в земных объектах (проба CO_2 из буровой скважины в Нью-Мехико, базальты срединно-океанических хребтов, ксенолиты и алмазы в кимберлитах). Сопоставление ^{129}Xe и ^{136}Xe показывает, что аккреция внутренней зоны Земли произошла на несколько десятков миллионов лет раньше, чем ее внешней зоны, из которой развивалась атмосфера, и что существенного смешения между этими двумя зонами со времени аккреции Земли не произошло.

В Южном полушарии обнаружена мантиевая аномалия изотопов Pb и Sr. Она образует почти непрерывное кольцо между экватором и 60° ю. ш.; характеризуется отклонением от фоновых значений отношений $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Связь между этими тремя параметрами хорошая. Существует несколько предположений о происхождении данной аномалии. Вероятнее всего, она образовалась на ранней стадии истории Земли путем дифференциации ядро – мантия – кора, что ставит жесткие ограничения моделям конвекции вещества во внутренних частях Земли.

Благодаря индикаторной геохимии общепризнанной является схема внутреннего строения Земли и поступления материала из ее глубинных частей в изучаемые нами земную кору и атмосферу, показанная на рис. 35. Она заимствована у Р. Харта [37] и отражает установившиеся представления. Среди главных свидетелей конвекции и переноса выделяется большая группа элементов-индикаторов, оказывающихся по своим свойствам некогерентными, т.е. несовместимыми с главными элементами породообразующих минералов мантии, на что обратил внимание еще В. М. Гольдшмидт. В противоположность им когерентные (совместимые) элементы ввиду сходства радиусов атомов (ионов) и

валентностей тесно ассоциируют в природе с главными породообразующими элементами, легко входя изоморфно в распространенные минералы.

К некогерентным элементам-индикаторам мантийно-коровых процессов относятся, в первую очередь, литофилы с большими радиусами ионов – радиоактивные K, U, Th, Rb, Sm, La; легкие редкие земли – Ce, Yb, а также Zr, Y, Ba, Nb, Sr, средние и тяжелые редкие земли, P, Ti. Важнейшими индикаторами являются, естественно, и дочерние радиогенные изотопы Pb, Sr, Nd, Hf. Большая роль принадлежит благородным газам и их радиогенным изотопам – Ar, He, Xe, в меньшей степени Kr и Ne. Некогерентные элементы легко фракционируют и значительно варьируют в своем распространении, поэтому в ходе магматической деятельности они непропорционально и в первую очередь выносятся в более высокие горизонты земной коры. На основании многочисленных данных о распространении этих элементов в истории взаимодействия кора – мантия в настоящее время принята двухслойная модель с разделением мантии на деплетированную – обедненную этими элементами, т. е. с относительным дефицитом их содержаний, и недеплетированную – незатронутую химической конвекцией в системе (см. рис. 35). Термин «деплетированная» иногда переводят не только как «обедненная», но и, что менее подходяще, как «истощенная», хотя о каком-либо истощении здесь дело не идет. Термин «недеплетированная» переводится как «обогащенная», что неверно отражает суть процесса.

Обедненность некогерентными элементами установлена не только для базальтов срединно-океанических хребтов, но и для фанерозойских офиолитов, а также для архейских коматиитов и базальтов. Это свидетельствует, что процесс обеднения происходил на протяжении примерно 3 млрд лет.

В исследовании продуктов мантии наиболее распространено использование корреляции содержаний и отношений радиогенных изотопов Nd, Pb, Sr, Hf и редких газов между собой и материнскими изотопами в целях выяснения геологических условий нахождения изучаемых объектов. При интерпретации механизма взаимодействия мантийного вещества с коровым решающее значение имеет баланс масс материнских и дочерних изотопов, безусловно, с учетом предупреждения С. Мурбата, что для использования исходных радиогенных изотопных отношений необходимо полагаться на горные породы, для которых существуют достоверные свидетельства того, что они возникли непосредственно из верхней мантии и что они не претерпели подпадающего измерению изотопного обмена с пересеченной континентальной корой.

ОКЕАНИЧЕСКИЕ БАЗАЛЬТЫ КАК ЭТАЛОН

Геологическое и геохимическое изучение ложа океанов, активно предпринятое в последние десятилетия в интересах новой глобальной тектоники, дало весьма представительный материал. Состав мантии может быть оценен на основании исследования наиболее молодых горных пород и флюидов, избежавших контаминации континентальной

корой и отделившихся от мантии в современную геологическую эпоху. Юные базальты океанического дна и островов стали ключом к раскрытию многих сторон эволюции мантии. На основании детального и многостороннего изучения их состава появилось много публикаций, описывающих поведение изотопов Ar, He и более редких газов при дегазации мантии, поведение сопряженных радиоактивных Rb-Sr, Sm-Nd, U-Th-Pb систем и в меньшей степени некоторых других систем (Lu-Hf). Эти данные способствовали выявлению ряда существенных закономерностей конвекции в мантии, ее обеднения, появления мантийных плюмочей (горячих точек), проявления геодинамических процессов.

Особенно важна Nd-Sr линейная корреляция, впервые установленная в современных океанических базальтах в 1976 г. П. Ричардом и др. Для базальтов срединно-океанических хребтов характерны наиболее высокие значения ϵ_{Nd} и наиболее низкие ϵ_{Sr} одного из краев тренда (рис. 36). Континентальные базальты обычно имеют наименьшие величины ϵ_{Nd} и наибольшие ϵ_{Sr} , базальты океанических островов по значениям этих показателей занимают промежуточное положение. Такая закономерная связь двух независимых переменных четко свидетельствует в пользу одних моделей мантийных процессов, ограничивая возможности осуществления других. Возникновение химической разнородности мантии вряд ли обусловлено аккреционной разнородностью или различием в выносе элементов в ядро; не подтверждается и влияние катастрофизма. Вероятнее всего, как предполагают Д. Де Паоло, К. Аллегре и другие [29], такая корреляция является следствием непрерывной экстракции жидкости из мантии, конвекционно-магматического ее фракционирования. Этот процесс начался на очень ранней стадии истории Земли (рис. 37), и в него была вовлечена значительная доля вещества мантии.

Тренды Sr-Nd отношений подтверждают аналогичными трендами изменения соотношений изотопов Pb (рис. 38) и Hf. Превращение $^{176}\text{Lu} \rightarrow ^{176}\text{Hf}$ происходит с более значительным фракционированием чем превращение $^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$, что при геологических интерпретациях делает отношение $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ весьма сильным геохимическим индикатором. Пропорциональные вариации отношений $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ превосходят вариации $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в земных и лунных веществах в 1,5–3 раза. Отношения $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ обнаруживают единую линейную вариацию как в базальтах океанических островов, так и в базальтах срединно-океанических хребтов (рис. 39), независимо подтверждая их глубокое генетическое различие. С отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, наоборот, наблюдаются значительные расхождения, что дает возможность различать такие процессы как мантиевый метасоматоз и воздействие морской воды, изменение вещества в мантийном источнике или в результате рецикличности осадков в мантию [45].

Комплекс геохимических данных свидетельствует, что взаимодействие мантии и коры далеко не однозначно. Наряду с поступлением материала из деплетированной верхней мантии наблюдается также и конвекция вещества глубинной (необедненной) мантии, затрагивающая современную поверхность коры. В океанических бассейнах обнаружены базальты, явно происшедшие не из обедненной мантии. Для них характерны высокие концентрации некогерентных литофилов с большими

Рис. 36. Соотношение изотопных вариаций ϵ_{Nd} и ϵ_{Sr} в базальтах различного происхождения. По [29, 38, 40, 42–44, 48], К. Хожсворту и др. СОХБ – базальты срединно-океанических хребтов

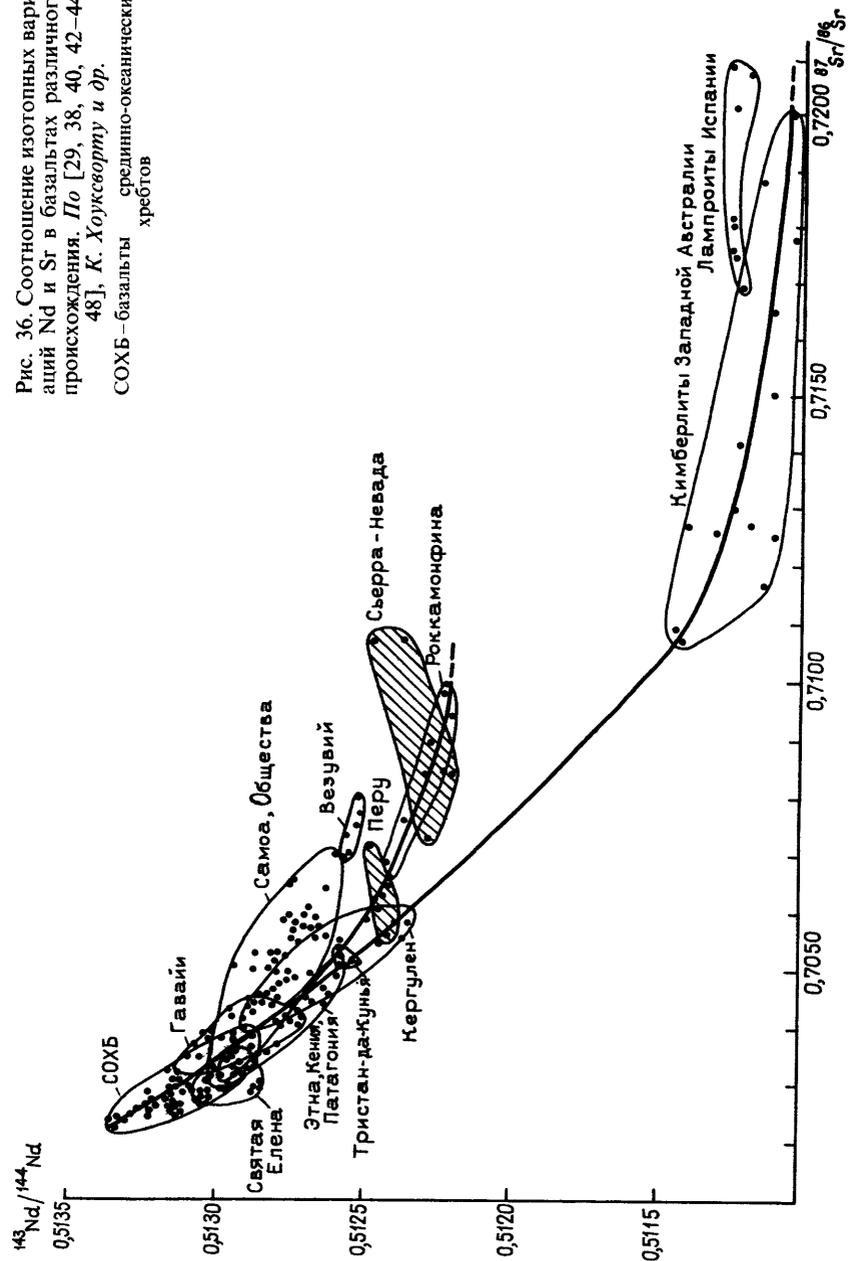


Рис. 37. Эволюция соотношений ϵ_{Nd} и ϵ_{Sr} на протяжении геологического времени. По К. Аллегро и др. (1979)

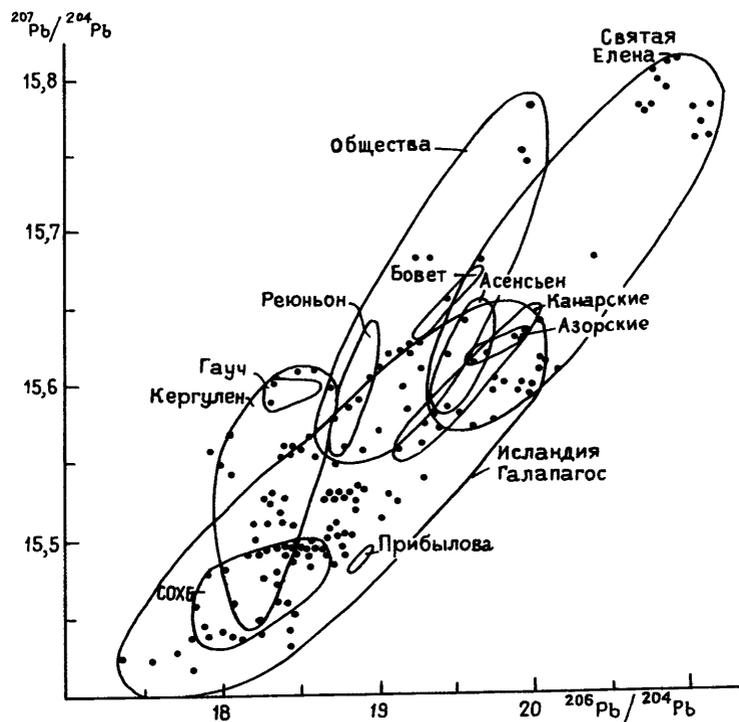
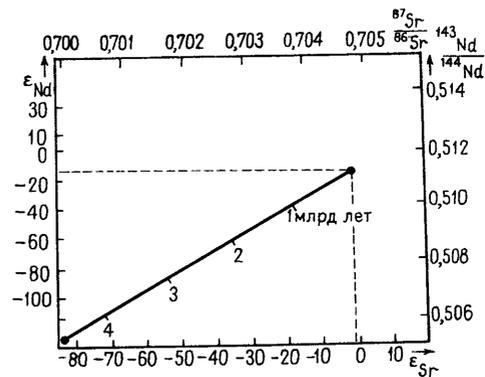


Рис. 38. Соотношение изотопных вариаций Pb в базальтах различного происхождения. По [40, 49], В. Уайту (1983) и др.

радиусами ионов, высокие отношения Rb/Sr, Rb/K и Ce/Yb по сравнению с большинством океанических лав. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ смещено в сторону более высоких значений, и кривые корреляции ϵ_{Nd} и ϵ_{Sr} по сравнению с кривыми для базальтов срединно-океанических хребтов имеют более пологий наклон (см. рис. 36). Большинство этих данных, в первую очередь, относится к вулканитам океанических островов (Сан-

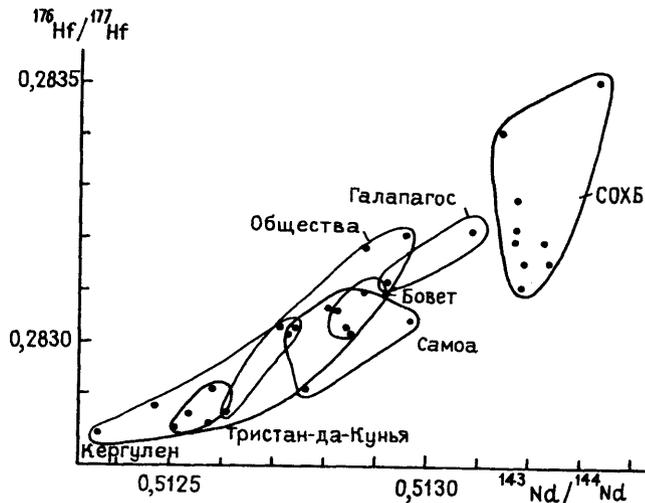


Рис. 39. Соотношение изотопных вариаций Hf и Nd в базальтах разного происхождения. По [45], П. Питчету (1983) и др.

Мигель из группы Азорских островов, Исландия, Малые Антильские острова, Тристан-да-Кунья и др. в Атлантическом океане, Галапагос, Самоа в Тихом океане, Кергелен в Индийском океане и др.).

Все эти данные в контексте новой глобальной тектоники трактуются как свидетельства мантийных плюмажей – горячих точек. В. Морган (1978) первый предположил для Галапагоса существование подкорового канала, соединяющего плюмаж мантии с осью срединно-океанического хребта. Пространственное сочетание базальтов, имеющих два разных источника происхождения, приводит к тому, что в области Срединно-Атлантического хребта, например, обнаружены лавовые потоки, расположенные рядом друг с другом и образовавшиеся в промежутке времени всего в несколько тысячелетий, но имеющие значительно различающиеся содержания и отношения содержаний изотопов-индикаторов. Различаются не только породы срединно-океанических хребтов и океанических островов, значительно варьируют, например, отношения изотопов Sr и вдоль самого хребта (рис. 40).

Д. Вуд и другие исследователи [50] предприняли попытку выявления закономерностей распространения некогерентных рассеянных элементов в базальтах срединно-океанических хребтов и их отличий в этом от базальтов океанических островов и деструктивных окраин плит (рис. 41). Полученные данные подтвердили различие базальтов разных тектонических обстановок, установленное по радиоактивным изотопам.

Как уже отмечалось, в условиях ретросказания любая интерпретация выявленных закономерностей предположительна. Некоторые исследователи, например Д. Девидсон, трактуют отсутствие обеднения некогерентными элементами, т. е. отклонения от принятого состава деплетированной мантии, как результат обратного процесса: контаминацией магмы коровым веществом. Однако совокупный анализ поведения всего

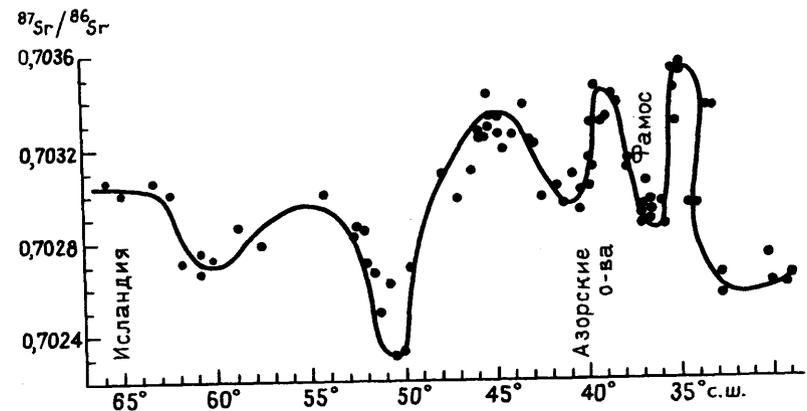


Рис. 40. Вариации отношений изотопов Sr в базальтах вдоль Срединно-Атлантического хребта. По Р. Керпу (1979)

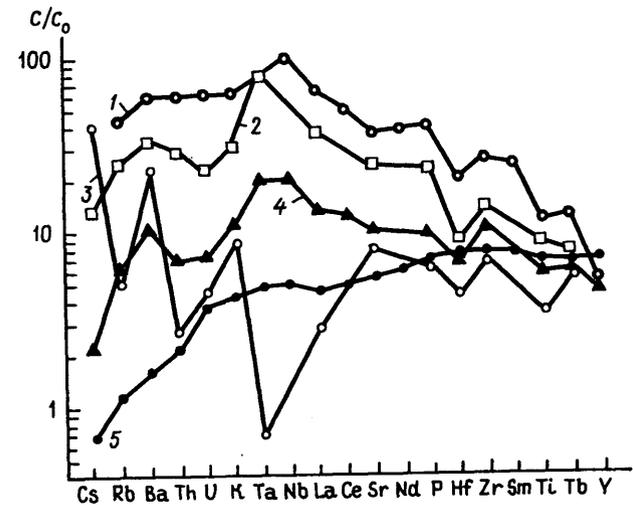


Рис. 41. Распространение рассеянных некогерентных элементов в СОХБ и других породах. Нормировано по содержанию в неизменной мантии C_0 . По [50].

1 – базанит (шт. Виктория, юго-восточная Австралия); 2 – базальт, Азорские острова; 3 – базальт, Изу-Боненская дуга; 4 – базальт, Исландия; 5 – СОХБ, тип N

комплекса элементов и их изотопов все же заставляет склоняться к модели недеплетированной исходной мантии. В первую очередь, об этом может свидетельствовать поведение благородных газов.

Доказательством того, что базальты некоторых океанических островов и многие континентальные ультрамафиты представляют собой продукты необедненной глубокой мантии и отвечают горячим точкам (мантийным плюмажам), служат, в частности, аномальные количества

^3He , ^{21}Ne , ^{129}Xe или обнаружение моделей содержания редких газов планетарного типа, характеризующихся высоким отношением $^{84}\text{Kr}/^{130}\text{Xe}$ по сравнению с атмосферным отношением и низкими отношениями $^{20}\text{Ne}/^{36}\text{Ar}$ по сравнению с их отношениями в базальтах срединно-океанических хребтов. Подтверждает это и наличие керсутита, джозефинита и керузита с избыточными количествами тех же ^3He , ^{21}Ne , ^{129}Xe . Джозефинит – редкий земной никелево-железный сплав, содержащий элементарный Si и, как полагают некоторые исследователи, прошедший с границы ядро – мантия.

ДЕГАЗАЦИЯ ЗЕМЛИ И ОБРАЗОВАНИЕ АТМОСФЕРЫ

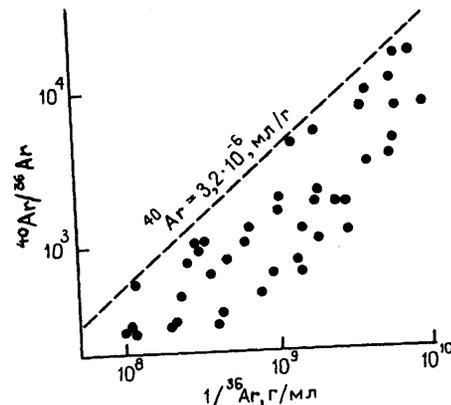
Одним из массовых процессов взаимодействия мантии с верхними оболочками является непрерывная дегазация Земли, начавшаяся с момента ее превращения в геологическое тело и продолжающаяся в настоящее время. Об этом свидетельствует поведение благородных газов и их изотопов. В последние два десятилетия проведены широкие исследования их содержания в породах, происшедших из мантии, и других образованиях. В результате сделано множество попыток создания моделей дегазации Земли и образования атмосферы. Процесс дегазации преимущественно связан с верхней мантией, он является одним из факторов ее обеднения и переноса элементов в сиалическую кору и атмосферу. Весьма низкие содержания редких газов в земной атмосфере по сравнению с их содержанием на Солнце позволяют предположить ее вторичное происхождение в результате дегазации внутренних частей Земли после ее образования.

Редкие благородные газы в силу их химической инертности служат основным источником информации о механизме дегазации. Главная роль здесь принадлежит Ar. Известен огромный избыток ^{40}Ar в атмосфере, однозначно объясняющийся распадом радиогенного ^{40}K в твердой Земле и ее дегазацией. Это согласуется со следующими наблюдениями (Р. Харт): а) отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в породах, происшедших из глубинной мантии, аналогично атмосферному; б) концентрация ^{40}Ar в быстро охлаждающихся стекловатых краях глубоководных подушечных базальтов слишком низка по сравнению с концентрацией K в мантии. Отсюда следует, что концентрация Ar свидетельствует об обеднении им верхней мантии, которая под океаническими хребтами обеднена также K и другими некогерентными элементами. На состав и соотношение изотопов Ar в подводных базальтах доминирующее влияние оказывают дегазация и смешение с атмосферным Ar (рис. 42).

Любая модель взаимодействия Земля – атмосфера, основанная на дегазации Ar, должна учитывать общее количество ^{40}Ar , равное $6,6 \cdot 10^{13}$ т, и отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в современной атмосфере, равное 295,5, а также опираться на современное отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в мантии. М. Озима рассчитал это отношение, основываясь на экспериментальной дифференциальной дегазации Ar из современных подводных базальтовых стекол, получив минимальное значение, равное 2000. Принимая содержание K в современной мантии равным 50 г/т, он предположил, что более вероятный механизм образования атмосферы – внезапная

Рис. 42. Соотношение изотопов Ar в стекловатых подводных базальтах. По Р. Харту и др. (1979).

Пунктир – линия максимального смещения атмосферного аргона ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295$) с мантийным



(катастрофическая) дегазация, происшедшая более 4,35 млрд лет тому назад, на долю которой приходится не менее 50% дегазированной фракции; дальнейшее пополнение атмосферы шло эволюционным путем – за счет непрерывной дегазации.

Согласно Р. Харту и другим исследователям [37], атмосфера сформировалась в результате дегазации обедненной мантии. Сходство отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ для атмосферы и недегазированной мантии показывает, что существовали условия двух закрытых систем: первичная мантия и обедненная мантия + атмосфера. Гетерогенность составов изотопов Ar, а также He в океанической коре, наряду с уже охарактеризованной гетерогенностью изотопного состава Sr, Pb, Nd и Hf, позволяет в условиях модели закрытой системы рассчитать параметры изотопных составов первичной недегазированной мантии. Отношение $^{40}\text{He}/^{40}\text{Ar}$ в ней при отношении K/U, равном $1,27 \cdot 10^4$, должно быть в диапазоне 1,40–1,73. Этой величине соответствует среднее для Земли отношение $^3\text{He}/^{36}\text{Ar}$, равное 0,03–0,06 (промежуточное между планетарной и солнечной величинами). Отношение $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ недегазированной мантии составляет 350–500, а $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$ – 490–870, что более чем в 1000 раз превышает отношение $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$ для атмосферы Земли.

Таким образом, отношение $^4\text{He}/^{36}\text{Ar}$ можно использовать в качестве индикатора отличия образований, происшедших из первичной необедненной мантии, от континентальных коровых образований и продуктов, контаминированных компонентами атмосферы Земли. Действительно, для базальтов ряда океанических островов (Гавайи, Рейкьянес) отношения $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ и $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$, как и описанные ранее отношения изотопов Nd, Sr, Pb и Hf, свидетельствуют о принадлежности их к глубинно-мантийному источнику, происхождению из необедненной мантии и еще раз подтверждает проявление в этих пунктах горячих точек мантийной конвекции. Здесь же установлены самые высокие значения отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ для океанической коры. С учетом сохранения массы в этом случае отношение $^{40}\text{K}/^{36}\text{Ar}$ для необедненной мантии будет равным 370–550, а отношение U/ ^3He – 900–1400.

Закономерная изменчивость содержаний и отношений изотопов Ar и He в океанических базальтах хорошо видна на рис. 43. Точки на рис. 43,

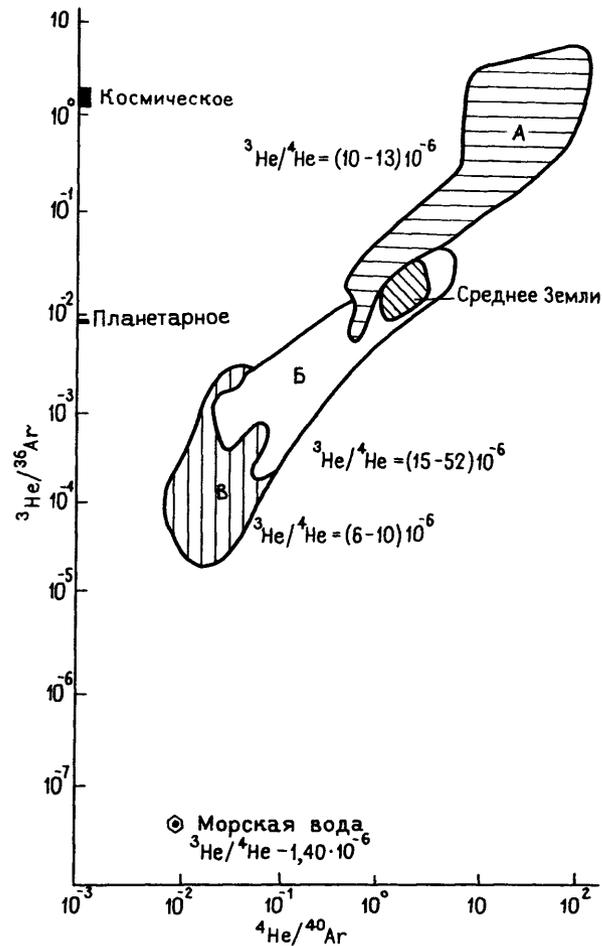


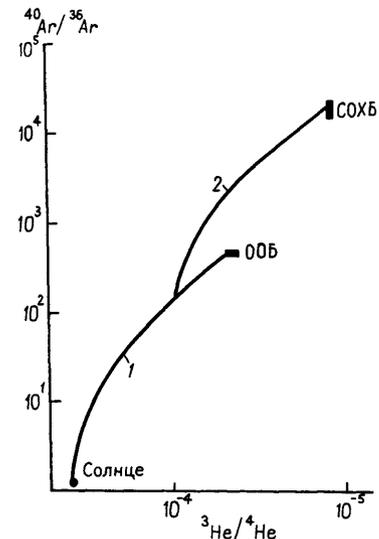
Рис. 43. Соотношение изотопов He и Ar в океанических базальтах. По [36].

А – СОХБ – стекловатые базальты срединно-океанических хребтов; Б – базальты океанических островов (плюмажи); В – базальты тыловых дуг

близкие по значениям отношения $^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$ к средней планетарной георетической величине, отвечают необедненной первичной мантии; эти базальты не претерпели сколь-либо заметного фракционирования и относятся к мантийным плюмажам. Они имеют самые высокие из всех измеренных величины $^3\text{He}/^4\text{He}$. Точки в области наиболее высоких значений $^3\text{He}/^3\text{He}$ отвечают базальтам срединно-океанических хребтов, источник которых – обедненная мантия; точки с наименьшими значениями $^3\text{He}/^3\text{He}$ трактуются как относящиеся к базальтам, загрязненным атмосферными благородными газами (Р. Харт, 1985). Это подтверждают также низкие отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, которые и

Рис. 44. Двухстадийный рост отношений изотопов He и Ar в необедненной мантии. По [37].

1 – в базальтах океанических островов (ООБ, плюмажей); 2 – в базальтах срединно-океанических хребтов (СОХБ)



следует ожидать при атмосферной контаминации. Базальты срединно-океанических хребтов обеднены ^{36}Ar и ^3He по сравнению с базальтами плюмажей; изменяются также взаимозависимости отношений $^3\text{He}/^4\text{He}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ в двух независимых системах – срединно-океанические хребты и океанические острова (рис. 44). В процессе дегазации Ar и He сопутствовали более редкие Kr, Xe и Ne. Их содержание в базальтах срединно-океанических хребтов значительно отличается от атмосферного, приближаясь к планетарному и солнечному.

ТЕПЛОВЫЙ ПОТОК ЗЕМЛИ

Образование и перенос тепла в Земле определяются геохимией радиоактивных элементов. Четыре ядра – ^{40}K , ^{232}Th , ^{235}U и ^{238}U – главные источники радиогенного нагрева Земли. Освобождая тепловую энергию, эти ядра дают также ^4He и ^{40}Ar в качестве продуктов распада. Изотопы U и Th обеспечивают примерно 3/4 радиогенного тепла, выделяющегося в настоящее время, и фактически весь ^4He . Помимо этого, небольшое количество ^3He образуется при реакции $^6\text{Li}(n, \alpha) \rightarrow ^3\text{H}(\beta^-) + ^3\text{He}$. Однако в результате этой реакции поступает ничтожное количество ^3He , просачивающееся из мантии через океанические хребты. Основным источником этого изотопа остается первородный He, который был захвачен в недрах Земли в период ее формирования.

Изучение стекловатых базальтов срединно-океанических хребтов позволило оценить распространение теплогенерирующих изотопов K, U и Th в обедненной мантии, а отсюда и масштабы образования тепла в ней (Ф. Рихтер и др., 1979; О'Нионс Р. и др., 1983; К. Йочум и др., 1983). Отношение K/U в этих базальтах оказалось постоянным, равным 12700 ± 200 , а отношение Th/U изменчивым, обнаруживающим последовательное увеличение с ростом концентрации Th.

Тепловой и гелиевый потоки сопряжены между собой и могут служить очередным подтверждением существования мантии, расслоенной на обедненную (верхнюю) и необедненную (глубинную) зоны. Ключом к этому, как и в описанных ранее случаях, послужило изучение океанических базальтов. Коэффициент $^3\text{He}/^4\text{He}$ в обычной коре и мантии равен $1 \pm 0,5 \cdot 10^{-8}$. Эта величина близка величине, установленной для древних континентальных областей, и сравнима с атмосферным коэффициентом ($1,4 \cdot 10^{-6}$). В отличие от этого первичное отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ предполагается равным 10^{-4} , что определено по обогащенным газам метеоритам. Коэффициент для He, дегазированного из мантии, близок к 10^{-5} , что отражает разбавление первичного He радиогенным, образовавшимся за последние 4,5 млрд лет.

Срединно-океанические хребты резко отличаются от континентальных областей высокими величинами тепловых потоков вблизи их осей. Поток мантийного He приводит также к значительной его концентрации в пределах срединно-океанических хребтов как в базальтовых стеклах, так и в гидротермальных струях. Здесь отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ (X_m) превышает атмосферное (X_a) в пределах $6 < X_m/X_a < 10$. Поток He из мантии через океаны был вычислен с одинаковым результатом двумя независимыми методами: интеграционным – по избыточному ^3He в океанах, и из соотношения $S_{3\text{He}} - t^\circ$ в гидротермальных струях восточной части Тихого океана. Гидротермальный конвекционный тепловой поток по ^3He оценивается в $20,5 \pm 5 \cdot 10^{19}$ Дж/год (У. Дженкинс, 1978), что отлично совпадает с теоретическими расчетами.

Изучение геохимии He дает возможность предполагать о характере структуры мантии. Около 75% He, входящего в атмосферу, происходит из континентальной коры и имеет почти полностью радиогенный генезис. Остальные 25% поступали из мантийного источника, из них 2–3% составляет первичный He, а остальное – радиогенный.

Количество U и Th в обедненной мантии, необходимое для поддержания содержания океанического радиогенного He, способно дать всего около 5% теплового потока из мантии. Это важное свидетельство для установления расположения тепловых источников на Земле и масштабов конвекции мантии. Генерация континентальной коры обусловлена обеднением верхней мантии. Океанический тепловой и гелиевый потоки свидетельствуют, что конвекция в верхней и нижней мантиях происходит обособленно и перенос тепла задерживается на пограничном слое; задержка переноса He при этом еще более эффективна. Нижняя мантия выступает в роли химического и термального коллектора. Таким образом, конвекционная верхняя мантия теряет небольшое количество радиогенного He и тепла. Она изолирована от резервуара нижней мантии, из которого поступает 90% тепла через океаническое дно. В горячих точках (мантийные плюмажи – Исландия, Гавайи) зафиксированы значения X_m/X_a в диапазоне 20–30, что указывает на более глубокий источник, находящийся предположительно в нижней мантии. С этим коррелируются и более низкие значения $^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ и $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$.

Конвекционные процессы внутренних частей планеты были предметом размышлений в течение почти столетия. В настоящее время принятие тектоники плит, с одной стороны, и расширившиеся возможности изотопной геохимии, с другой, позволили по-новому подойти к этой проблеме. Сейчас предпринимаются попытки раскрытия взаимосвязи конвекции с локальными изменениями во времени и пространстве изотопного состава неустойчивых элементов мантии. Как уже ясно из предыдущего, благоприятным материалом для этого служат базальты срединно-океанических хребтов и океанических островов, непосредственно связанные со спредингом океанического дна.

На рис. 45 показано изменение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в островных вулканитах, последовательно уменьшающееся вдоль разреза через Тихий океан от впадины Тонга до Галапагоса в срединно-океаническом хребте. Разрез совпадает с направлением расширения океанического дна – спредингом. Такая четкая закономерность может иметь различные объяснения. Наиболее простым предположением является то, что изменения в изотопном составе Sr базальтов тихоокеанских островов отражают различие во времени с момента последнего взаимодействия мантийного источника с земной корой. Это взаимодействие может заключаться либо в изотопной гомогенизации какого-то объема мантии с ранее существовавшей корой, либо в отделении вещества коры от ранее ненарушенного объема мантии (основной массы Земли). Допускают, что подобное взаимодействие происходило в зонах субдукции. Ф. Рихтер и Н. Райт (1979) считают, что лавы, изверженные близ зоны субдукции,

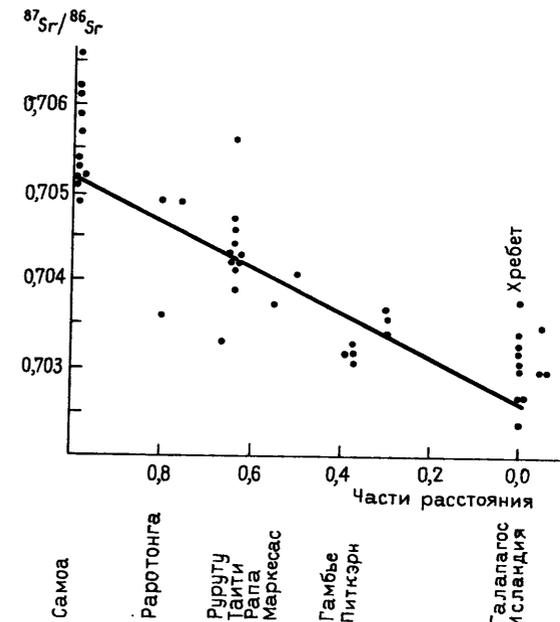


Рис. 45. Зависимость величины отношения изотопов Sr в островных вулканитах от степени удаления от Восточно-Тихоокеанского хребта. Тренд через Тихий океан от о. Галапагос до впадины Тонга. По Ф. Рихтеру и Н. Райту (1979)

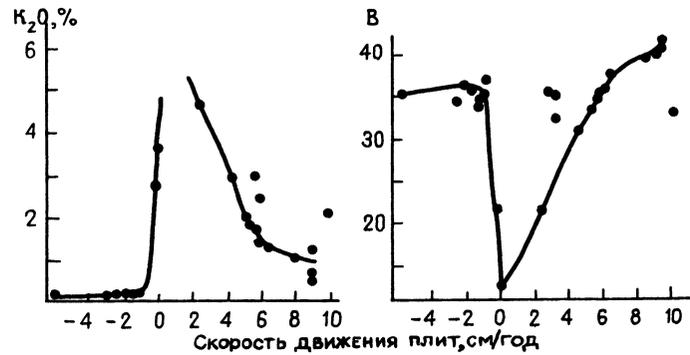


Рис. 46. Зависимость состава вулканитов (содержания K_2O и значения силикатного индекса V) от скорости движения плит. По Р. Сугисаки (1976)

будут иметь более высокое отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ и более низкое $^{143}Nd/^{144}Nd$ по сравнению с веществом, изверженным близ срединно-океанического хребта.

Существуют попытки связать химический состав горных пород с динамикой плит. Активные вулканы обычно расположены вдоль границ плит, включающих в себя хребты, впадины и зоны разлома (трансформные сбросы). По Р. Сугисаки (1976), химический состав четвертичных вулканитов, залегающих вдоль подвижных границ плит, систематически варьирует в зависимости от скорости вскрытия или закрытия последних. Скорости вскрытия плит вдоль океанических хребтов и скорости закрытия их вдоль впадин рассчитаны с помощью временной геомагнитной шкалы и теоретических построений. Андезиты встречаются вдоль замыкающихся границ, а океанические толеиты – вдоль открывающихся границ и на дне океана. Такая ассоциация позволяет считать, что генезис магм тесно связан с движением плит. Возможно, что количество воды, приносимой в мантию опускающейся плитой, контролирует содержание андезита, а температурное распределение под вулканами регулирует щелочность магм. И привнос воды, и распределение температур, в свою очередь, контролируются скоростью закрытия или вскрытия плит.

Огромные объемы андезитовой лавы извергнуты в притихоокеанских областях, где скорости закрытия составляют 5 см/год. Замыкающие движения при скоростях свыше 2,5 см/год вызывают формирование андезитовой магмы, при скоростях 0–3,5 см/год образуются щелочные породы, расширение вызывает только щелочные магмы. На рис. 46 показана зависимость содержания K_2O от дифференциального движения плит. Максимальное значение среднего содержания K_2O приходится примерно на нулевую скорость движения плит, по мере того как скорость возрастает или снижается оно понижается. Это указывает на то, что щелочные породы характерны для областей с более низкими скоростями. Еще более четко это видно на графике, отражающем зависимость индекса оксида кремния – $V (V = SiO_2 - 47 [Na_2O + K_2O]/Al_2O_3)$ от скорости (см. рис. 46).

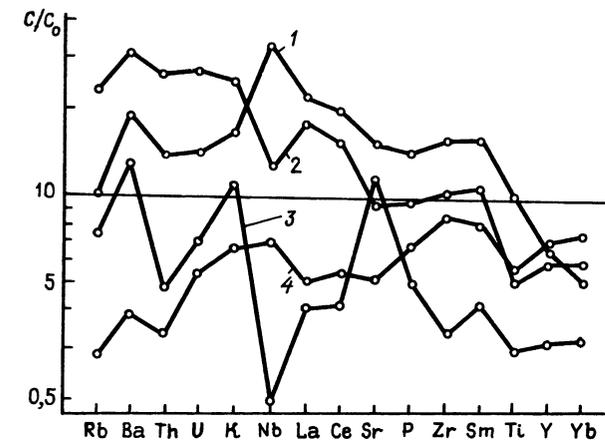


Рис. 47. Усредненные значения содержания некогерентных элементов в толеитах и андезитобазальтах различных тектонических обстановок. Нормировано по содержанию в неизменной мантии C_0 . По [39].

1 – океанические острова; 2 – континент; 3 – зоны Бенъофа; 4 – СОХБ

Экспериментально установлена важная роль воды в образовании андезита. Чем выше скорость субдукции, тем большее количество воды привносится в мантию, и тем больше будет андезита. Температурный градиент в области с более высокой скоростью субдукции будет круче, чем в областях с низкой скоростью. Из экспериментальной петрологии известно, что магма будет менее щелочной, если она сформировалась при низких давлениях и значительных степенях плавления. Следовательно, магмы, образовавшиеся вдоль границ с более высокими скоростями закрытия, будут менее щелочными (толеитовыми) и имеющими более высокий индекс K .

П. Гольм [39] произвел статистическое обобщение геохимических критериев тектоно-магматических обстановок на основе использования средних содержаний 15 некогерентных элементов в толеитовых базальтах и андезитобазальтах (47–53,5% SiO_2). Базальты четырех тектонических обстановок – океанических островов, срединно-океанических хребтов, зон Бенъофа (субдукции) и континентальные – различаются по спектрам содержаний этих элементов (рис. 47). Каждая обстановка характеризуется определенной закономерностью распространения этих индикаторов, и их использование для различных генетических сопоставлений вполне оправдано. В частности, подобное сопоставление позволило автору сделать вывод, что офиолиты Троодос (Кипр) имеют геохимическое сходство с толеитами зон субдукции, а офиолиты Кармой (Норвегия) – с базальтами океанических хребтов.

Согласно Д. Кастигуну и С. Ричардсону, скорость спрединга можно оценить по норме выхода CO_2 при метаморфизме карбонатов. Предположив, что степень метаморфизма карбонатов пропорциональна общей протяженности срединно-океанических хребтов, фиксирующих зоны спре-

динга, можно легко объяснить потепление в эпоху эоцена. Детальное изучение распространения изотопов Nd, Sr и Pb в пермо-триасовых и позднетриасовых гранитоидах батолитов Малайзийского архипелага, проведенное Т. Лью и Мак-Куллохом [40], показало, что к началу среднего протерозоя многие блоки континентов почти достигали современных размеров.

Закономерности изменения отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, а также изотопов Pb и Hf в юных океанических базальтах приобрели значение эталонных. Появляется все больше исследований, свидетельствующих о проявлении аналогичных закономерностей в разного возраста магматических образованиях континентов. Это способствует более приближающейся к истине интерпретации происхождения источников данных образований. Так, по С. Верма [48], магмы кальдеры Лос-Умерос (Мексиканский вулканический пояс) в соответствии со значениями Nd-Sr соотношений произошли из верхней мантии при очень незначительном контаминировании. Вместе с тем, алмазоносные кимберлиты и лампроиты из Кимберли (Западная Австралия) по тем же соотношениям весьма обогащены (см. рис. 36) раиогенными изотопами Nd и Sr (высокие значения Rb/Sr и Sm/Nd), что указывает на их происхождение из древних источников, необедненной мантии и на принадлежность к продуктам горячих точек [42].

Д. Браун и другие исследователи [32] провели геохимическое сопоставление серий вулканитов (базальт, андезит, дацит) с сериями интрузивных гранитоидов (диорит, тоналит-гранодиорит, гранит) Тихоокеанских дуг. Сопоставлялись две группы индикаторов: литофильные элементы с большим радиусом ионов (КЛЭ) – K, Rb, Th, U, легкие TR, Ba и элементы с высокими зарядами ионов (ВЗЭ) – Nb, Ta, Hf, Y, Zr, Ti. В результате сделано предположение о проявлении двух групп процессов, отвечающих различным тектоническим обстановкам: а) обогащение КЛЭ магмы в зонах субдукции литосферной мантии, местами в зонах утолщенной коры, осложненное коровой ассимиляцией и фракционной кристаллизацией; б) привнос из внутриплитовой литосферы, продуцирующей магмы с повышенными уровнями концентрации ВЗЭ, в соответствии с увеличением расстояния от желоба (зоны субдукции).

Таким образом, отношения ВЗЭ/КЛЭ (например, Ta, Nb/K, Rb, La) могут помочь установить происхождение не только самих гранитоидов, но и предшествующих магм основного и промежуточного состава. На основании этих различий авторы предложили классификацию гранитоидов в зависимости от тектонической обстановки их нахождения: 1) гранитоиды примитивных известковых дуг с низкими кларковыми содержаниями КЛЭ и ВЗЭ; 2) гранитоиды нормальных известково-щелочных континентальных дуг с повышенными концентрациями КЛЭ и низкими величинами ВЗЭ/КЛЭ; 3) гранитоиды щелочно-известковых зрелых дуг с высоким уровнем содержаниями КЛЭ и ВЗЭ и высоким отношением ВЗЭ/КЛЭ; 4) неорогенные щелочные гранитоиды тыловых дуг с наиболее высокими концентрациями ВЗЭ (рис. 48).

Следовательно, изменения в сериях современных вулканических пород, связанных с зонами субдукции, от толеитовых (примитивные дуги) до известково-щелочных (нормальные островные и континентальные

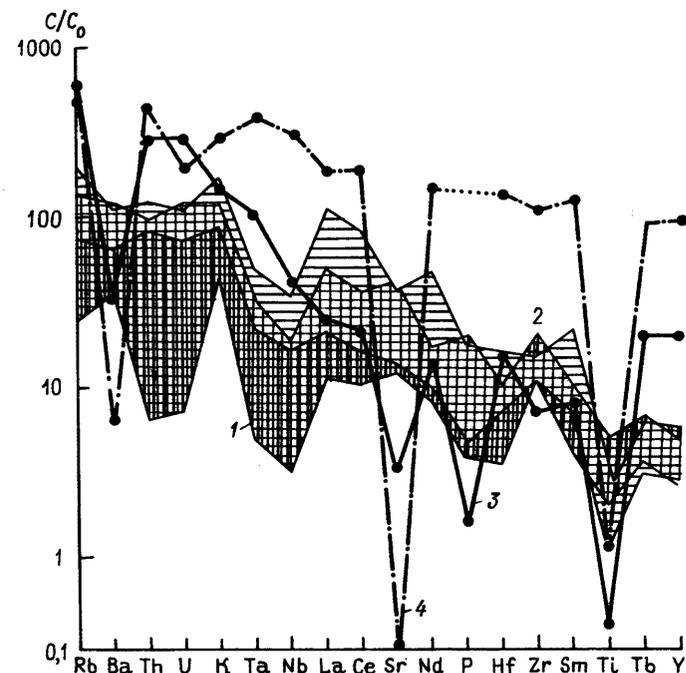


Рис. 48. Содержание рассеянных элементов в гранитоидах мезозоя и кайнозоя. Нормировано по содержанию в неизменной мантии C_0 . По [32].

1 – примитивные острова и континентальные дуги; 2 – нормальные континентальные дуги; 3 – то же зрелые; 4 – неорогенные ультращелочные граниты тыловых дуг

дуги), а затем и щелочных (зоны тыловых дуг) повторяются и в более сложной геохимической эволюции и зрелости интрузивных дуг (известковые, известково-щелочные, щелочные). Эти изменения протекают параллельно как с уменьшением возраста магматизма в одном месте, так и с увеличением расстояния от активного желоба и свидетельствуют, что в становлении интрузивных и экстррузивных магм из латерально гетерогенной мантии участвуют единые факторы.

Аналогичное сопоставление юных базальтов и гранитоидов на основе Nd-Sr отношений провели К. Аллегре и Д. Бен Отман [29]. Древние гранитоиды (старше 2 млрд лет) имеют начальные изотопные отношения Nd/Sr, близкие к планетарным. Образование более молодых гранитоидов связано с вовлечением в магматический процесс больших количеств рециклической древней континентальной коры. На рис. 49 величины ϵ юных гранитоидов сопоставляются с контрольными для них величинами ϵ базальтов из разных тектонических обстановок.

В петрологии активно обсуждают наличие нескольких процессов, приводящих к образованию изверженных комплексов с широким диапазоном составов. Вслед за Н. Боуэном, главным из этих процессов

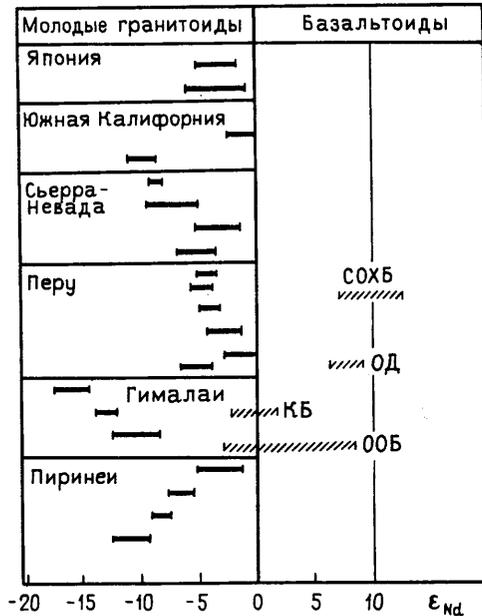


Рис. 49. Колебания величин ϵ_{Nd} молодых гранитоидов в сопоставлении с базальтоидами различного происхождения. По [29].

СОХБ – срединно-океанические хребты; ОД – островные дуги; КБ – континент; ООБ – океанические острова

считалась кристаллизационная дифференциация. В последнее время многочисленные геохимические исследования вновь возбудили интерес к широкому развитию явлений контаминации и гибридизации.

По данным Д. Майерса и других исследователей, вулканические породы комплекса Эджкомб (Аляска), имеющие состав от базальта до риодацита, содержат от 125 до 370 г/т Sr, от 1 до 70 г/т Rb, от 50 до 540 г/т Ва; первичные отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70291 - 0,70404$. Между этими компонентами и оксидом кремния наблюдается прямая корреляция. Вариации в изотопных составах Sr предполагают взаимодействие между материнской базальтовой магмой и веществом коры. Изменчивость гибридных пород обусловлена вариациями состава контаминирующего вещества, в котором содержание Sr варьировало от 100 до 550 г/т, оно не было похоже на гранодиорит, поскольку содержания SiO_2 , K_2O и Rb в риодацитах более высокие.

Изучение распространения изотопов Sr, Nd и Pb в ультракалийевых породах из различных тектонических обстановок [44] свидетельствует либо об их принадлежности к горячим точкам, в которых зародился вулканизм, либо к разной степени контаминированным образованиям.

В известных докембрийских комплексах основных и ультраосновных пород с возрастом 2600–2900 млн лет обнаруживается закономерный тренд от положительных значений ϵ_{Nd} и низких величин μ_{Pb} (7,7–7,9) в Онтарио (Монро, Тауншип, Алексо, Ньютон) до отрицательных ϵ_{Nd} и повышенных μ_{Pb} в комплексах Суомисалми, Миллиндинна и Стиллуотер. Это предполагает гетерогенность мантии, или разную степень коровой контаминации. М. Корш и Б. Талсон склоняются к последнему, поскольку вариации рассчитанных отношений U/Th и первичных отно-

шений $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ в породах комплекса Миллиндинна (Западная Австралия) исключают для него единичный источник.

Х. Тейлор и другие исследователи на основании комплекса данных по изотопии O, Sr и Nd вкупе с результатами петрохимических исследований продуктов извержения влк. Роккамонфина (Италия) предложили коровую ассимиляционно-фракционную модель генезиса различных магм. Первоначальная базальтовая магма имела четко определенные изотопные отношения: $\delta^{18}\text{O} = +5,4 - 6,3\text{‰}$; $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0,7020 - 0,7040$; $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,5128 - 0,5131$. Все лавы влк. Роккамонфина обогащены ^{18}O и ^{87}Sr и обеднены ^{143}Nd по отношению к мантийным базальтам.

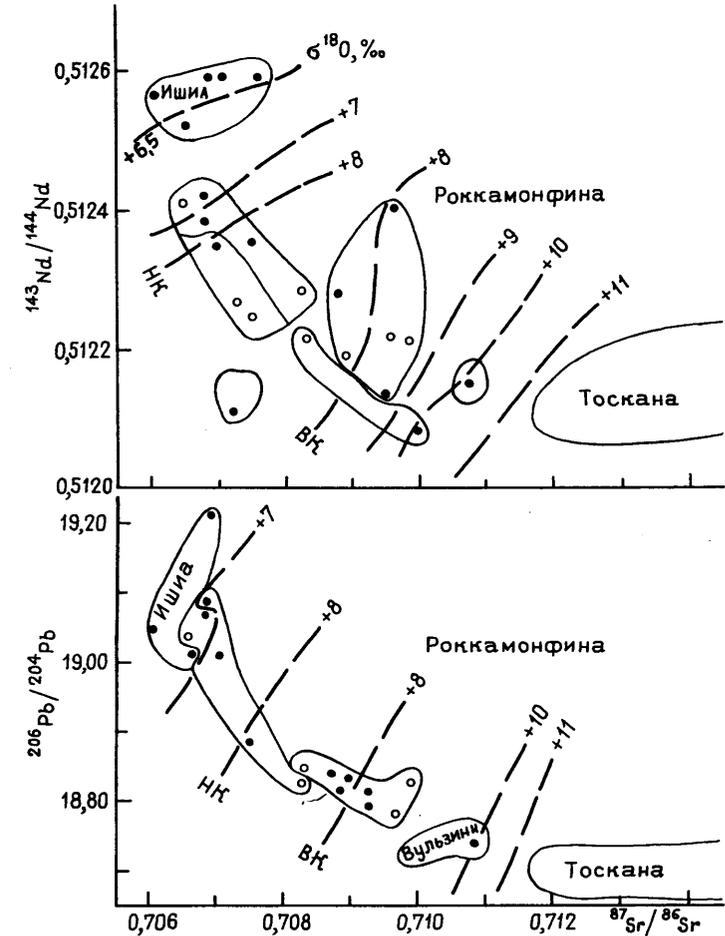


Рис. 50. Соотношения изотопов Nd, Pb, Sr и O в продуктах извержения вулканов Роккамонфина, Ишиа и Вулзьиния Римской магматической провинции. По С. Шенгарду (1981).

Показана также соседняя Тосканская провинция, где $\delta^{18}\text{O}$ всегда выше $+11\text{‰}$; НК – низкокалийевая серия; ВК – высококалийевая серия

Это указывает на значительную вовлеченность корового материала, что подтверждает также соотношение изотопов Рb. Фракционная кристаллизация одновременно сопровождалась ассимиляцией пород со значительным содержанием ^{18}O , относительно высокими величинами $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,7100–0,7150) и низкими $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0,5121–0,5119), значения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ около 18,70 (рис. 50).

Фракционирование изотопов О между существующими минералами может служить показателем температуры образования их ассоциации. А. Андерсен и другие (1971) установили прямую зависимость между температурой образования и отношением $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ для фенокристов базальтов ряда океанических островов.

Раскрытие поведения стабильных изотопов Н, С, О и S имеет важное значение для изучения систем, содержащих газовые смеси, силикатные расплавы и гидротермальные жидкости. С их помощью может решаться целый комплекс вопросов: 1) равновесное фракционирование между газовыми молекулами, отношение равновесие/неравновесие в газах CO_2 , CH_4 из геотермальных систем; 2) фракционирование магма-минерал и фракционная кристаллизация; 3) фракционирование магма- CO_2 и природа растворенных разностей углерода в расплаве; 4) диффузия кислорода в силикатных расплавах; 5) источники магмы и ее изменение при ассимиляции боковых пород (с подключением данных по изотопам Sr, Nd, Pb и др.); 6) изотопная характеристика природных вод; 7) отношение активности изотопов к коэффициентам концентрации в гидротермальных растворах; 8) структура водных растворов; 9) скорость изотопного обмена серы в процессе реакции сульфат-сульфид в растворах.

В геохимии легкие стабильные изотопы используют также в качестве индикаторов петрогенезиса, как палеобарометры и для исследования диффузии и механизмов реакций. Эффективность использования стабильных изотопов зависит от наших познаний в области, во-первых, равновесий изотопного фракционирования между сосуществующими фазами, во-вторых, кинетических изотопных эффектов, в-третьих, скоростей изотопного обмена и их зависимостей от температуры и состава. Тесная взаимосвязь теоретического подхода, экспериментальных результатов и геологических наблюдений и соображений может обеспечить значительный прогресс приложений изотопных методов в геохимии и геологии.

ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

Геохимия магматических пород отражает процессы образования исходных магм и последующей их эволюции в пределах земной коры. Все эти процессы – весьма разнообразны, зависят от конкретных геотектонических условий и в первом приближении определяют поведение прежде всего петрогенных химических элементов, которые слагают как внешнюю твердую оболочку нашей планеты, так и мантию Земли, где возникают наиболее глубинные магмы. Их главнейшие геохимические особенности зависят главным образом от глубины и степени селективного плавления исходного мантийного материала. Основным источни-

ком геохимической информации о составе исходного материала и конкретном механизме глубинного плавления является сравнительное изучение состава главнейших петрохимических типов изверженных пород. Давно уже обратили внимание на то обстоятельство, что кривая распределения в изверженных породах главнейшего из петрогенных элементов – Si – характеризуется четко выраженным бимодальным характером, позволяющим предположить, что происхождение силикатных расплавов связано с двумя независимыми магматическими источниками.

Позднее на примере лав активных вулканов было показано, что бимодальное распределение характерно и для других петрогенных элементов – Mg, Al, щелочных металлов, Ti или их индикаторных отношений. К столь же отличительной особенности активных вулканов, как известно, относится их резкое разделение на две группы – эффузивную и эксплозивную, что непосредственно отражает принципиальные различия в вязкости, а значит, и в составе двух типов исходных магм. Подобные данные вкупе с приуроченностью гранитоидов лишь к областям континентальной сиалической коры позволяют вполне определенно считать, что контрастные геохимические типы магматических пород – базиты и ультрабазиты, с одной стороны, и гранитоиды, с другой, отражают столь же контрастные процессы магмообразования: ювенильные подкоровые и палингенные коровые.

По совокупности геологических и геохимических данных можно наметить три достаточно контрастные группы ультрабазитов: 1) дунит-гарцбургитовую, 2) дунит-пироксенитовую, связанную с габброидами, 3) перидотитовую, принадлежащую к дифференцированным платформенным габбро-норитовым интрузиям.

С высокомагнезиальными ультрабазитами, помимо месторождений хрома и платиноидов, не связаны концентрации каких-либо еще металлов. Поэтому можно полагать, что и в глубинных условиях при достаточно полной мантийной дифференциации все остальные второстепенные и редкие элементы будут концентрироваться в базальтовых и, отчасти, в промежуточных пикритовых (перидотитовых) магмах. При этом степень обогащения выплавки главными петрогенными элементами определяет и геохимическую миграцию элементов-примесей. Так, в условиях высокотемпературного изоморфизма в силу геохимической близости к Ca и щелочным металлам, с одной стороны, или Fe, с другой, будет происходить разделение на литофильную (Li, Rb, TR, U, Th) и сидерофильную группы (Cr, Ni, Co, V, Pt), а также особую группу близких к Ti и Al элементов с высокой валентностью и относительно малыми радиусами ионов (Nb, Zr, Ta). Ультрабазиты, генетически связанные с базальтовой магмой, отличаются повышенным содержанием не только Al, Ca и Ti (табл. 32), но также V и Sc, нередко образующих промышленные концентрации в титаномагнетитовых месторождениях.

В качестве особого типа, во многом промежуточного по отношению к двум предыдущим типам ультрабазитов, отметим плагиоклазосодержащие перидотиты, ассоциирующие с габброноритами. Наряду с повышенными содержаниями Al, Ca и Ti в них могут наблюдаться значительные концентрации Sr и, особенно, Ni, вплоть до образования промышленных месторождений (Печенга, Бушвельд и др.). Геохимической особен-

Таблица 32

Оксиды	Химический состав дунитов и перидотитов, %																	
	Тип А – дунит-гарцбургитовая формация				Тип Б – габбро-перидотитовая формация				Тип В – дунит-пироксенит-габбровая формация									
	Урал		Малый Кавказ, перидотиты		Куба, перидотиты		Кольский п-ов, Печенга		Северное Цирбай-калье		Африка		Урал		Сахалин, дуниты		Курильские острова, перидотиты	
	дунит-гарцбургиты	перидотиты	перидотиты	перидотиты	перидотиты	перидотиты	перидотиты	перидотиты	перидотиты	перидотиты	Зимбабве	Буш-вельский комплекс	Дуниты	перидотиты	Дуниты	перидотиты	Дуниты	перидотиты
SiO ₂	35,64	39,41	39,91	39,66	44,48	37,88	39,18	41,20	37,87	42,39	35,33	41,73						
TiO ₂	Сл.	0,08	0,01	Сл.	0,15	0,20	Сл.	0,25	0,06	0,29	Нет	0,38						
Al ₂ O ₃	0,76	2,07	1,60	1,15	3,74	3,80	2,55	1,20	1,02	5,60	0,66	8,78						
Fe ₂ O ₃	4,14	4,14	5,78	7,66	1,28	8,80	6,37	7,20	4,03	5,39	4,06	8,86						
FeO	4,57	4,09	2,44	0,98	9,67	6,00	2,15	8,20	7,55	7,93	3,01	8,82						
MnO	0,11	0,09	0,12	Не опр.	0,15	0,27	Сл.	0,10	0,15	0,15	0,06	0,10						
MgO	43,57	38,75	35,71	36,20	36,04	32,40	37,04	34,40	42,54	26,38	39,44	25,74						
CaO	0,40	1,43	0,88	0,26	2,37	3,65	0,07	1,35	0,95	9,59	0,49	5,63						
Na ₂ O	Нет	0,22	0,28	0,11	0,26	0,01	0,55	0,20	0,07	0,24	0,09	0,65						
K ₂ O	»	0,09	0,07	0,01	0,16	Нет	0,39	0,30	0,07	0,24	0,04	0,16						
Cr ₂ O ₃	0,32	0,46	0,25	0,35	Не опр.	0,45	0,32	Не опр.	0,47	0,11	Не опр.	0,16						
NiO	Не опр.	0,15	Не опр.	Не опр.	0,25	0,20	0,24	Не опр.	0,06	0,01	Не опр.	Не опр.						

ностью этого типа ультрабазитов можно считать их обогащение S, что приводит к образованию сульфидных руд, обогащенных, в свою очередь, Se и Te.

Наряду с Cr и Ni, к типоморфным элементам ультрабазитов относят платиноиды, распределение которых достаточно специфично (табл. 33). Так, для высокомагнезиальных дунит-гарцбургитовых формаций характерно присутствие тяжелых платиноидов – Os и Ir. Общее содержание Pt и Pd в платиноидах выше в ультрабазитах, связанных с габброидами. При этом величина отношения Pd/Pt увеличивается как при переходе от ранних дифференциатов к поздним, так и в ультрабазитах из дифференцированных габбро-норитовых интрузий по сравнению с дунит-пироксенитовыми. Заметно меняется и величина отношений Os/Ru в ряде массивов альпинотипных ультрабазитов по сравнению с дунит-пироксенитовыми.

Рассмотренные основные направления геохимического разделения

Таблица 33

Содержание элементов-примесей в ультраосновных породах, г/т

Элемент	Тип А (альпинотипные)				Тип Б (платформенные)		Тип В (базальтоидные)		
	Урал			Другие районы	Русская платформа		Урал		
	западный склон	дунит-гарцбургиты	перидотиты		перидотиты	пироксениты	дуниты	перидотиты	пироксениты
Cr	3800	1300	1800	4000 *	1550	1550	3200	3500	1200
Ni	2900	1600	1500	2100 *	2200–95	440	1100	700	270
Co	210	60	60	160 *	46	35	110	75	80
Cu	25	20	20	—	66	70	12	40	50
Ti	137	300	600	—	1200–1500	40	110	1800	1900
V	620	10	10	120 **	39	80	200	400	150
Se	0,9	8	7,2	3 **	10	—	4	20	90
Ga	—	0,5	1	10 **	8	8	1	4	9
Zr	1,0	22	33	—	30	—	20	30	20
TR	—	1	2,5	2,1–48 ***	—	—	10	25	190
K	—	600	850	—	730	—	360	400	970
Na	—	500	1600	—	—	—	340	2000	2200
Li	—	2	0,9	2 **	—	—	3,5	5,5	5,1
Rb	—	22	10	—	1	—	10	18	20
Sr	4,0	53	100	—	30	—	20	35	200
B	540	14	8,5	—	—	—	3	4,5	9
Pt	—	—	—	—	0,017	—	0,052	0,05	0,038
Pd	—	—	—	—	0,012	—	0,012	0,01	0,025
Os	—	0,0042–0,0062	—	—	—	—	0,01	—	—
Ru	—	0,00042–0,00097	—	—	—	—	0,005	—	—
Pd/Pt	—	—	—	—	0,7	—	0,025	0,2	0,65
Os/Ru	—	6:1–8,7:1	—	—	—	—	2:1	—	—

* Малый Кавказ.

** Западно-Индийский хребет.

*** Остров Святого Павла.

Таблица 34

Содержание элементов-примесей в базальтах, г/т

Элементы	Океанические базальты		Континентальные базальты	
	толеиты	щелочные оливиновые	траппы	щелочные оливиновые
Cu	83	30	110	68–30
Ni	110	24	110	36–70
Cr	360	18	180	22–106
Co	35	24	34	30–50
V	320	243	190	230–500
Sc	49	21	40–80	—
Nb	—	75	3,2	12–40
Zr	67	365	70–100	200–360
Be	2	2	До 1	1–2
Ga	16	22	70	18–50
Ba	12	405	690	600–2000
Sr	97	583	360	360–660
Li	21	7	5–13	13
Rb	1	41	2–18	—

петрогенных и редких элементов сохраняются в процессе образования магм и при их дальнейшей дифференциации в условиях земной коры. Общей геохимической тенденцией, как уже отмечалось, является повышение концентрации тяготеющих к Ca и щелочным металлам литофильных элементов при переходе от ранних (ультраосновных и основных) дифференциатов к поздним. Эта тенденция отчетлива уже на начальных этапах базальтоидного магмообразования, что видно из сравнения океанических и континентальных толеитов (траппов) со щелочными оливиновыми базальтами как в океанических, так и в континентальных областях (табл. 34). При переходе от первых ко вторым снижаются, иногда в десятки раз, концентрации Cr и Ni, резко возрастают содержания Ba, Rb а также Nb и Zr.

В аспекте рассматриваемой проблемы несомненный интерес представляют собой данные о поведении лантаноидов, химические свойства которых постепенно меняются при переходе от La к Lu, что позволяет использовать всю группу в качестве растянутой индикаторной шкалы при петрологических и геохимических исследованиях. Весьма примечательной чертой различных процессов магматической дифференциации можно считать последовательное возрастание валового содержания редких земель. При этом в ряду пород от ультрабазитов через долериты, габбро и гранитоиды к нефелиновым сиенитам закономерно возрастает как концентрация наиболее основного La, так и общее содержание всей цериевой группы. Высокой концентрацией цериевых земель по сравнению с иттриевыми отличаются также фонолиты, трахиты и риолиты. Поэтому интересен тот факт, что только в океаническом толеите не наблюдается сколько-нибудь значительное обогащение цериевыми землями по сравнению с иттриевыми. В этом отношении подобные толеиты вполне сопоставимы с хондритами и кальциевыми ахондритами. При переходе от них к континентальным толеитам и щелочным оливиновым

Рис. 51. Фракционирование цериевых редких земель в процессе эволюции состава первичных магм



базальтам устанавливается все возрастающее фракционирование легких лантаноидов цериевой группы (рис. 51). В то же время в ультраосновных нодулях, перидотитах и дунитах может сохраняться близкое к первичным океаническим толеитам соотношение лантаноидов, иногда в них несколько увеличивается относительная концентрация иттриевых земель.

Такой характер распределения редких земель в общем согласуется с постулированными ранее принципами геохимической эволюции глубинных магматических пород. В то же время он налагает и достаточно серьезные ограничения на возможность безусловного отождествления отдельных моделей мантийного магмообразования с реальным механизмом этого процесса. Поскольку базальты и другие основные породы резко преобладают в составе земной коры по сравнению с прочими изверженными породами, то очевидно, что образование основных магм и сопряженных с ними различных базитов и ультрабазитов является главным механизмом глубинной геохимической дифференциации. Вместе с тем, можно наметить и принципиально иное направление ювенильных геохимических процессов, начальным этапом которых представляется образование щелочных магм, недосыщенных кремнеземом даже по сравнению с исходным мантийным материалом. О характере этих процессов можно судить, основываясь на составе кимберлитов. Выплавление кимберлитовых магм не меняет исходного соотношения главных петрогенных элементов – Si, Mg, Fe и Al, приводя прежде всего к увеличению концентрации щелочных металлов и Ca. Однако еще более интересно, что кимберлиты отличаются повышенными концентрациями редких элементов, причем не только сидерофильных, свойственных базитам и ультрабазитам, но и литофильных. Как было установлено, содержание Nb, Ta и Sr в кимберлитах гораздо выше содержания этих элементов не только в базальтах, но и в гранитах (табл. 35). В них также значительно превышены по сравнению с ультрабазитами содержания Li, Rb, В и Р.

Примечателен и резко цериевый состав лантаноидов, который аналогичен их составу в типичных щелочных породах. Учитывая также тесную связь процессов углекислого автометасоматоза с кимберлитами, можно сделать вывод, что формирование кимберлитовых и некоторых других щелочно-ультраосновных магм отвечает случаю специфического фракционирования мантийного материала с отгонкой легколетучих фракций, обогащенных редкими и другими элементами-примесями.

Таблица 35

Содержание элементов-примесей в кимберлитах, ультрабазитах и гранитоидах, г/т

Породы	Sr	Ta	Nb	Zr	B	Sc	V	Ni	Co
Базальтоидные кимберлиты	830	6,6	120	48	140	9	140	1790	180
Кимберлитовые брекчии	1290	7,4	170	116	150	6	80	1220	110
Ультрабазиты	10	0,02	1	30	1,0	5	40	2000	200
Гранитоиды	300	3,5	20	200	15	6	40	8	5

Различия в распределении редких элементов отражают весьма существенные стороны геохимии магматических пород. Поэтому во многих случаях именно редкие, а не петрогенные элементы следует использовать как геохимические индикаторы при решении принципиальных вопросов петрологии и рудообразования. В связи с затронутыми проблемами рассмотрим результаты сравнительного геохимического изучения дифференцированных щелочно-базальтовых серий, слагающих континентальные и океанические провинции. При этом сопоставлялись особенности распределения Zr, Nb, TR, Th и других элементов-индикаторов в зависимости от характерных петрохимических параметров: $(K + Na)/(Si + Al)$ и $\Sigma (K + Na)$. Полученные данные, в частности резко повышенная концентрация редких элементов в дифференциатах из рифтовых континентальных провинций, подтверждают вывод о том, что, помимо полноты магматической дифференциации, важную роль играли и такие факторы, как глубина выплавления базальтовых магм и масштабы их ювенильного ощелачивания. Результатом последнего процесса, наиболее интенсивно проявленного в протяженных по вертикали зонах глубинных разломов и, отчасти, в куполах кристаллизующейся магмы, могло быть многократное концентрирование (подобно зонной плавке) не только щелочных металлов, но и ряда редких и малых элементов.

В отличие от рассмотренных ранее пород, геохимия которых обусловлена прежде всего процессами подкоревой эволюции глубинных магм, основная масса гранитоидов генерируется из вещества земной коры в результате разнообразных процессов палингенеза и гранитизации. Поэтому их геохимические особенности в значительной мере зависят от специфики состава пород литосферы в пределах конкретных регионов и от тектонического режима верхних горизонтов земной коры. В то же время эвтектоидная природа гранитных магм во многом сближает главные петрохимические характеристики гранитоидов, заставляя обращать усиленное внимание на различия в содержании редких элементов как в гранитах, так и в слагающих их минералах – породообразующих и акцессорных, и в содержании последних. Выделяются минералогическо-геохимические особенности следующих генетически различных групп гранитоидов: 1) типично интрузивных, возникших в процессе палингенеза, преимущественно в складчатых областях; 2) автохтонных, представляющих собой продукт гранитизации пород кристаллического основания платформ; 3) гранитоидов, являющихся производными гиб-

Таблица 36

Средние содержания элементов-примесей в гранитоидах различного генезиса, г/т

Элементы	Гранитоиды		
	палингенные интрузивные (по А. П. Виноградову)	автохтонные метасоматические (среднее по 25 пробам)	габбровой формации (среднее по 21 пробе)
Rb	200	178,4	37,1
Zr	200	238,8	138
Zn	60	25,1	31,4
Li	40	24,7	5,3
Nb	20	14,7	13,2
Pb	20	21	7,7
Cu	20	16,4	62,7
Be	5,5	1,6	0,9
Cs	5	2,2	2,0
Ta	3,5	0,83	0,36
Sn	3	—	1,5
W	1,5	0,7	0,7
Mo	1	0,8	1,3

ридных основных магм, реже – продуктов кристаллизационной дифференциации основной магмы.

Представители первой группы отличаются от остальных типов гранитоидов повышенными содержаниями элементов-примесей: Nb, Ta, Li, Rb, Cs, Be, Sn, W, Zn, TR, Mn. Соответственно и большинство месторождений литофильных редких элементов различных генетических типов связано именно с интрузивными палингенными гранитоидами. Гранитоиды габбровой формации значительно обеднены редкими элементами, в частности Rb, и отношение K/Rb в них выше, чем в интрузивных палингенных гранитоидах. В то же время в них значительно большие содержания Fe, Mg, Ti и Ca. Для них характерны контактово-метасоматические железорудные месторождения, а рудопроявления редких литофилов неизвестны. Автохтонные гранитоиды занимают промежуточное положение между этими двумя контрастными и по своей геохимической характеристике группами гранитоидов (табл. 36).

Отмеченные геохимические особенности отчетливо проявляются также в составе и характере распределения акцессорных минералов – главных концентраторов рудных и редких элементов в гранитоидах. Так, в интрузивных гранитоидах наблюдают максимальные содержания и относительно равномерное распределение минералов рудных и редких элементов – Ta, Nb, W, Mo, Sn, Li. В автохтонных же гранитоидах акцессорные минералы распределены крайне закономерно. Для них более характерны минералы Ca, TR, Th, Zr, что можно объяснить процессом микроклинизации богатых плагиоклазом парагнейсовых толщ. Гранитоиды габбровой формации отличаются самыми высокими содержаниями минералов Fe и Ti (магнетита, ильменита, пирита) и самыми низкими содержаниями минералов редких элементов.

Таким образом, с процессом последовательной магматической дифференциации закономерно связано и поведение элементов-примесей. В

силу принципа совместимости (когерентности) тренды концентраций петрогенных элементов и элементов-примесей при формировании главных магматических серий сопряжены. Поведение некогерентных элементов в этом случае также закономерно. Их содержание в главных типах изверженных пород, сгруппированных в генетической последовательности, должно возрастать к наиболее кремнистым и щелочным породам. Поэтому выделяют две контрастные группы элементов-примесей: 1) элементы темноцветных и рудных первовыделений, когерентные Mg и Fe, с величиной коэффициентов разделения $K_p > 1$; к ним относят Ni, Co, Cr; 2) элементы остаточных расплавов, когерентные K и Na, с величиной K_p значительно меньше 1; к ним относят TR, Zr, Nb, Ta, Rb и др.

В качестве показателя магматической дифференциации Л. С. Бородин [3] предложил использовать коэффициент кислотности A_c , равный $4Si/\Sigma(M_c V_c)$ где Si и M_c – атомные количества соответственно кремния и катионов; значение V_c характеризует относительную основность катиона и колеблется от 1 до 10. Для всех рассматриваемых элементов наблюдается закономерная, близкая к линейной зависимость величины кларков от кислотности пород, выраженной через этот коэффициент (рис. 52).

Наиболее высокие содержания литофильных редких элементов характерны для магматических серий повышенной щелочности. Выделяют несколько формационных типов магматических пород с присущими им ассоциациями редких литофилов. При значительных колебаниях абсолютных содержаний для сравнительной оценки оказался удобным коэффициент литофильности L , определяемый как отношение концентрации элемента в породе к его кларку в континентальной литосфере. Гранитовый формационный тип (исходные базальтовые и палингенные щелочно-земельные магмы) имеет типоморфную ассоциацию Li, Rb, Cs, Ta при $L = 1,5 \div 2,5$; щелочно-гранитовый тип (исходные щелочно-базальтовые и пантеллеритовые магмы) – Ni, Li, Y, TR при $L = 4 \div 15$; агпайтовый нефелин-сиенитовый тип (исходные фонолитовые и нефелин-сиенитовые магмы) – Nb, Zr, TR при $L > 10$; карбонатитовый тип (исходные щелочно-ультраосновные и силикатно-карбонатные магмы) – Nb, TR, Sr при $L > (2-10)$. При величине L более 3 магматические породы становятся потенциально рудоносными.

Подмеченная Л. С. Бородиным [3] линейная зависимость кларков литофилов от кислотности пород при изменении величины A_c от 0,2–0,7 для базальтов до 1,6–1,7 для риолитов и гранитов имеет существенное значение. Закономерному ряду средних составов пород соответствует столь же последовательная совокупность кларков редких элементов. В рамках данной последовательности кларк какого-либо редкого элемента выступает уже не как единичная величина, а как член общего ряда, характеризующегося единой тенденцией. Этот ряд магматической эволюции объединяет не только типичные известково-щелочные базальтоидные серии, но и палингенные гранитоидные, поскольку и тем и другим свойственны однотипные петрохимические тренды: от высокотемпературных основных к низкотемпературным кремнекислым дифференциатам.

По Rb можно в известной степени достоверно установить происхождение

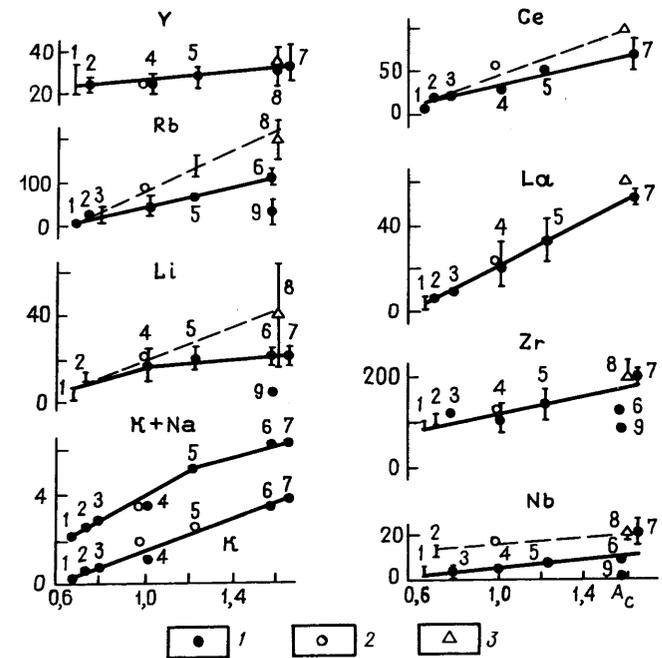


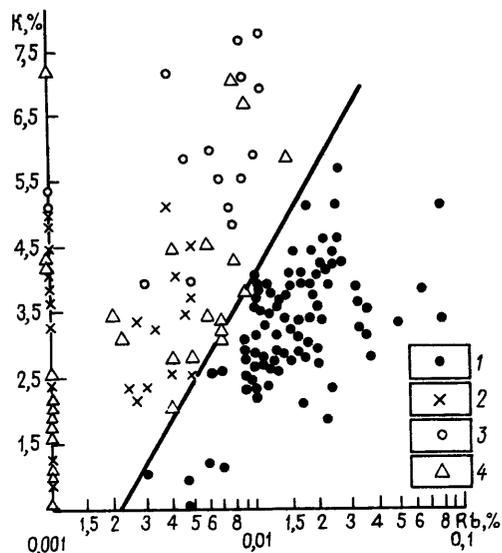
Рис. 52. Зависимость содержаний редких элементов (г/т) и щелочных металлов (% масс.) от кислотности A_c главных типов магматических пород. По [3].

1 – океанические толеиты; 2 – континентальные толеиты; 3 – высокоглиноземистые базальты; 4 – андезиты; 5 – дациты и гранодиориты; 6 – граниты габброидных формаций; 7 – риолиты; 8 – палингенные щелочноземельные граниты; 9 – плаггиограниты; 1 – главные типы магматических горных пород; 2 – кларки континентальной литосферы; 3 – кларки гранитов

дние гранитоидов. Среди гранитоидов и гранитов, сиенитов и нефелиновых сиенитов Урала, а также их эффузивных аналогов, распространены производные как базальтовой магмы, так и гранитной, т. е. продуктов и коровых, и мантийных процессов. Одноименные породы различного происхождения весьма близки между собой, но резко отличаются особенностями металлогении, а также типами рудных месторождений, поэтому их генетическое расчленение представляет собой важную задачу. Концентрация Rb в гранитоидах габбрового ряда – продуктах дифференциации базальтовой магмы – по сравнению с верхнепалеозойскими коровыми гранитами возрастает в 10 раз. Средние величины при этом для валовых проб соответственно равны 190 и 1600 при колебаниях от 58 до 417 в первом случае и от 506 до 5000 – во втором. Таким образом, гранитоиды различного происхождения отличаются не только по средним значениям K/Rb отношения, но и по колебаниям этой величины в частных пробах одного типа, которые обычно не перекрывают колебания в пробах другого типа (рис. 53).

Рис. 53. Соотношение К и Rb в изверженных породах разных генетических типов:

1 – гранитоиды гранитной формации; 2 – гранитоиды габбровой формации; 3 – сиениты габбровой формации; 4 – базальтоидные вулканиты



МЕТАМОРФИЗМ

Роль геохимических индикаторов в познании метаморфических процессов также весьма существенна. А. А. Кременецкий [16] провел детальное исследование геохимического режима прогрессивного регионального метаморфизма ряда докембрийских провинций СССР. Зонально-метаморфические комплексы по характеру распределения в пространстве и времени геотермического градиента разделяются на: а) стратозональные – изограды метаморфизма совпадают со стратиграфическими границами толщ, зональность нерезкая с преобладанием низко- и среднетемпературных зон над монотонными высокотемпературными; б) латерально-зональные – изограды секут стратиграфические границы толщ, образуя нередко изолированные участки высоко- и среднетемпературных зон среди преобладающих низкотемпературных фаций; образуются в периферических зонах локальных тепловых аномалий, преимущественно в синскладчатый этап. Выделяют также линейно- и контактово-зональные комплексы (в и г). В высокотемпературных зонах первых трех типов метаморфизм обычно сопровождается анатексисом с образованием полей мигматитов, а также авто- и аллохтонных гранитоидов.

В метаморфических породах (метапелиты и метабазиты) отчетливо выделяются три тренда относительного распределения рассеянных элементов. Для метапелитов: 1) незначимые изменения исходных содержаний Rb, Ba, Be, Ga, Ge, Sn, Zr, Nb, F, Cu, Ag, Pb, Mo, Ti, Cr, Co, Ni, TR в низко-, средне- и высокотемпературных зонах всех типов метаморфических комплексов; 2) вынос Li, B, Sc, Zn, V, Mn из высокотемпературных зон, сопровождаемый перераспределением этих же элементов в среднетемпературных зонах; 3) накопление Sr в средне- и высокотемпературных зонах. Для метабазитов: 1) незначимые изменения исходных концентра-

ций всех элементов в низко- и среднетемпературных зонах и только Ga и V в высокотемпературных; 2) вынос Sr, B, Sc, Ge, Sn, Zr, Cu, Zn, Mo, Ti, Cr, Co, Ni из высокотемпературных зон; 3) накопление Nb, Pb, Mn в высокотемпературных зонах.

Заметно изменяются исходные содержания элементов-примесей, только начиная с амфиболитовой фации. Выявленные распределения рассеянных элементов при прогрессивном метаморфизме терригенных и основных вулканогенных пород всецело согласуются с представлением об изохимическом поведении петрогенных элементов только в низко- и среднетемпературных зональных комплексах с неполным набором зон. В высокотемпературных же комплексах элементы-примеси в отличие от петрогенных элементов проявляют неизохимический характер своего распределения, начиная с силлиманит-калиево-полевошпатовой изограды. Все изученные элементы-примеси подразделяют на условно инертные и условно подвижные. Условно инертные элементы характеризуются статистически незначимыми изменениями исходных концентраций, которые, как и различные индикаторные их отношения, могут использоваться для реконструкции и корреляции древних супраструктуральных комплексов. Условно подвижные элементы отличаются статистически значимым перераспределением исходных концентраций. Элементы этой группы, отгоняясь синтетаморфогенными флюидами из центральных зон термоаномалий, могут поступать по ослабленным тектоническим зонам в верхние структурные этажи и являться источником гидротермального рудообразования, либо направляться в периферические зоны термальных аномалий (в пределах единого комплекса) и рассеиваться в породах средне- и низкотемпературных фаций.

Изучение геохимии ультраметаморфогенных гранитоидов, формирование которых генетически связано с прогрессивным метаморфизмом, показало, что преобладающее большинство исследованных элементов унаследует как анатектическими (Rb, Ba, Be, B, Ga, La, Cu, Zn, Ag, Mo, Ti, Co, Ni), так и реоморфическими (Rb, Ba, Be, B, Sc, Ga, Sn, La, Ti, Mn, Ni) гранитоидными расплавами из метаморфических пород субстрата (данные по Алданскому щиту), что свидетельствует об изохимическом характере начальных этапов докембрийского корового гранитообразования в наиболее глубинных зонах метаморфизма. Позднее, при интрузивно-магматическом докембрийском коровом гранитообразовании в процессе кристаллизационной и эманационной дифференциации отчетливо проявляется увеличение содержаний литофильных и уменьшение содержания халько- и сидерофильных элементов (рис. 54). Наиболее четко прослеживается тенденция последовательного накопления редких литофилов, особенно в остаточно-магматических фазах, представленных пегматитными жилами. Редкоземельные элементы также проявляют заметное фракционирование в ходе ультраметаморфогенного гранитообразования. Наиболее интенсивное разделение с накоплением легких лантаноидов (La, Ce, Nd) отмечается на стадии формирования реоморфических гранитов, что хорошо согласуется с представлением о метаморфогенной природе монацитоносных мигматитов.

По данным А. А. Краснобаева [15], элементы-примеси в цирконах служат хорошим показателем генетических различий метаморфических

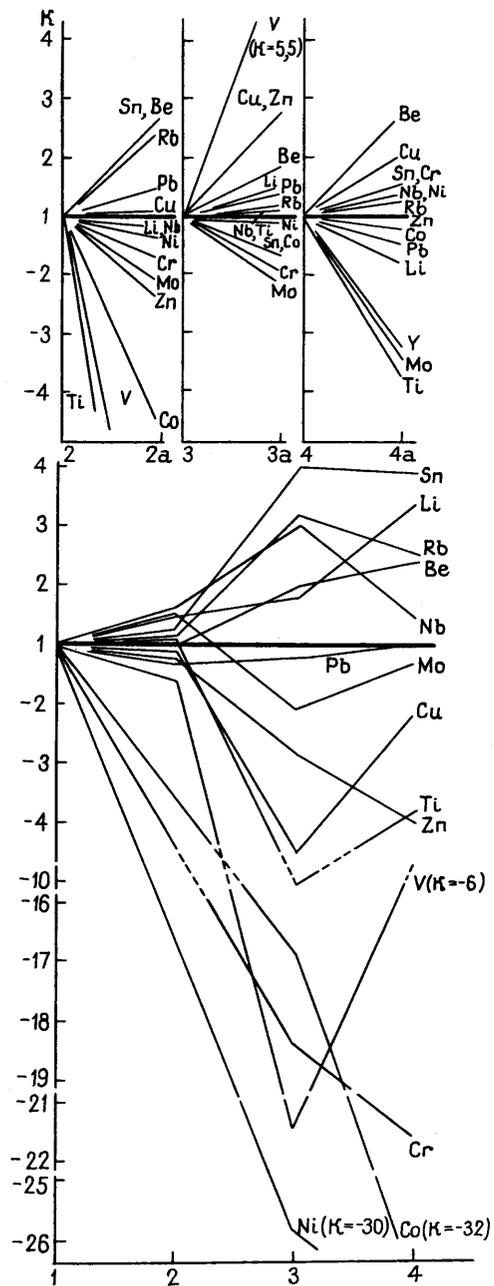


Рис. 54. Распределение относительных содержаний рассеянных элементов при ультраметаморфогенном гранитообразовании в юго-восточной части Воронежского кристаллического массива:

1 – метатерригенные отложения воронцовской серии (Гр-Кд зона метаморфизма); генетические типы гранитоидов: 2 – реоморфические; 2а – осадочно-реоморфические; 3 – интрузивно-магматические глубинные; 3а – остаточно-магматические глубинные; 4 – интрузивно-магматические малоглубинные; 4а – остаточно-магматические малоглубинные

пород. Цирконы чарнокитоидов глубинных разломов отличают низкие содержания U и Th, что указывает на их связь с мантийными образованиями. От чарнокитоидов этого типа к складчатым чарнокитоидам, а затем к позднекладчатым автохтонным чарнокитоидам снижается содержание в цирконах Hf и Sc, но возрастает содержание редких земель в основном за счет легких составляющих. В метаморфитах Урала распределение редких земель в цирконах и апатитах во многом обусловлено уровнем метаморфизма и регрессивными преобразованиями пород. Цирконы и апатиты метаморфитов палеоокеанической зоны характеризуются более широкими вариациями содержаний и составов редких земель в зависимости от составов исходных пород.

На примере метаморфических комплексов Урала можно установить основные закономерности распределения редкоземельных элементов, которые в целом характеризуют магматические образования главнейших геотектонических режимов Земли и особенно четко проявляются при сопоставлении продуктов океанического и континентального магматизма. Первые обеднены легкими лантаноидами, с чем связаны крайне низкие La/Y отношения в океанических толетах (менее 0,25). Продукты островодужного (эвгеосинклинального) и континентального магматизма имеют последовательно более высокую степень фракционирования легких редких земель: в первых $1 > La/Y > 0,25$, во вторых $-La/Y > 1$. Для континентального магматизма заметна близкая аналогия в составах редких земель с осадочными образованиями платформ. Выявленные соотношения цериевых и иттриевых редких земель в цирконах, апатитах, а также в породах в целом являются хорошими индикаторами формационной и фациальной природы метаморфитов. Они могут использоваться также при корреляционных сопоставлениях метаморфитов палеоконтинентального и палеоокеанического секторов Урала. Цирконы метаморфических пород полигенны: в пределах отдельных зерен могут сосуществовать фазы, отвечающие субстрату (ядро), собственно метаморфогенной разновидности (оболочка) и продуктам диафореза. Метаморфогенные и диафорезные разновидности образуют также независимые популяции циркона, объем которых может изменяться от пробы к пробе в широких масштабах.

Д. Веннер и Х. Тейлор на основании изотопии O и H установили, что в процессе серпентинизации офиолитов и океанических ультрамафитов участвуют различные типы вод. Высокотемпературная океаническая вода, смешанная с магматической водой, обуславливает подводную серпентинизацию. Лизардит-хризотил в континентальных офиолитах образовался в процессе обмена высокотемпературных грунтовых (метеорных) вод, смешанных метеорно-магматических или смешанных метеорно-реликтовых вод. Большая часть серпентина офиолитов первоначально не образовывалась из океанической коры.

Редкие земли могут быть одним из показателей первичной природы метаморфических пород. Прежде всего, это относится к особому поведению Ce. Наличие или отсутствие цериевой аномалии, а также степень ее интенсивности могут служить хорошим индикатором морской среды (Х. Симицу, А. Масуда, 1977). В мелководных областях Ce в основном содержится в суспензированных твердых частицах и ведет себя как и

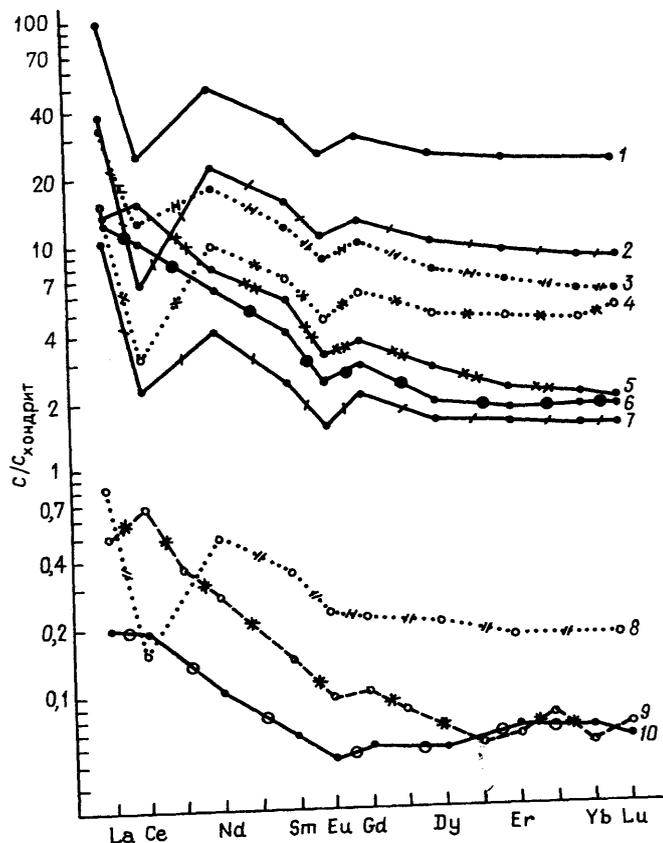


Рис. 55. Распределение редких земель. Центральная Япония. По Х. Симицу и А. Масуда (1977).

1-5, 7-в глубоководных сланцах; 6-в кремнистых микрофоссилиях, извлеченных из радиоляриевых ила; 8-10-в сланцах континента

другие редкие земли, тогда как в глубоководных зонах он подвергается избирательному выносу благодаря переходу Ce^{3+} в Ce^{4+} . Для объяснения генезиса пород, например кремнистых сланцев, привлекают две основные концепции – биогенную и вулканическую. Если сланцы образуются непосредственно за счет вулканической деятельности, то впоследствии для них будет отсутствовать отрицательная цериевая аномалия (рис. 55).

ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ

Широкое статистическое геохимическое изучение морских илов, известняков, ангидритов и фосфатов позволило Р. Коэпнику и другим исследователям [34] рекомендовать использовать кривую отношения

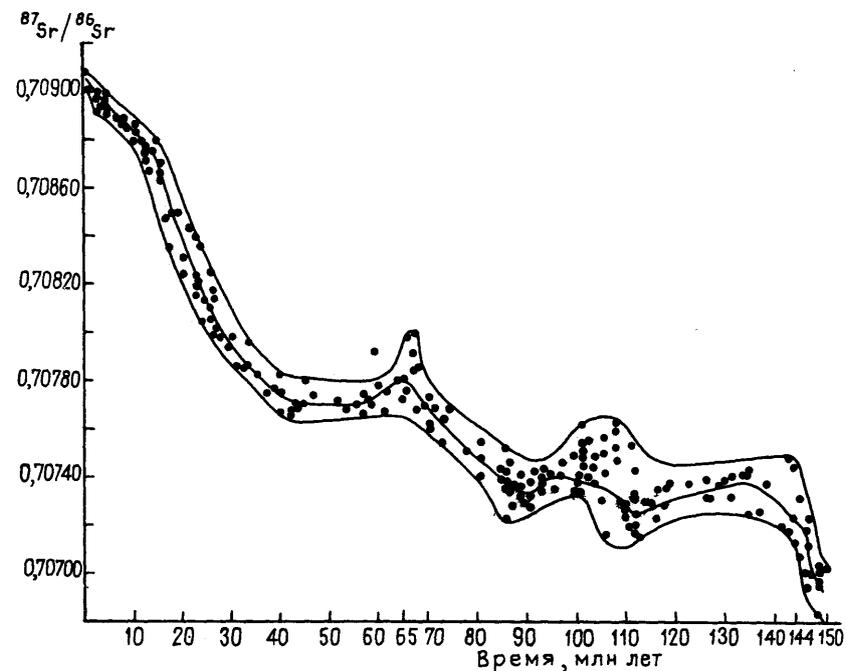


Рис. 56. Зависимость отношения изотопов Sr морской воды от возраста. По [39]

$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ морской воды как функцию времени для кайнозойской эры и мелового периода мезозоя (рис. 56). В основе представительности этой кривой лежат исходные предпосылки: а) в любой данный период времени океаны хорошо смешаны в отношении изотопов Sr; б) отношение $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ всех изученных пород в период их формирования было одинаковым, равно как и морской воды, из которой они образовались. О правильности этих предпосылок свидетельствует общее соответствие изотопных составов одновозрастных проб, взятых из далеко удаленных друг от друга географических районов.

Изотопные отношения O в глубоководных морских осадках – главный источник информации об истории океана и климата в третичном периоде. Как указывает Д. Киллинли, они свидетельствуют о количественной взаимосвязи между степенью диагенеза осадков и изменением $\delta^{18}\text{O}$. Д. Клейпул на основании анализа 300 проб сульфатов морских эвапоритов из разных мест земного шара получил зависимость $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{18}\text{O}$ от возраста. Измеренные величины $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{18}\text{O}$ соответствуют вариациям этих изотопов в сульфатах мирового океана, и предложенные кривые (рис. 57) можно использовать для расчетов циклов S и O на протяжении геологического времени.

Индикатором границы между докембрием и фанерозоем, на которой произошли резкая смена фаунистических форм и переход от бесскелетной фауны к ракушечной с увеличением глобальной биомассы, служит изменение значений $\delta^{13}\text{C}$ (М. Такер, 1986). Одновременно с этим $\delta^{13}\text{C}$

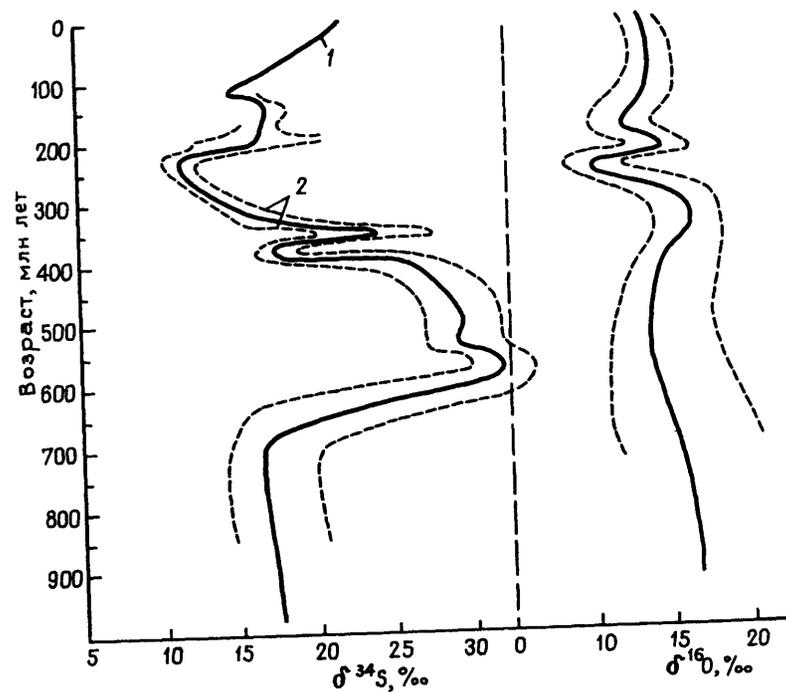


Рис. 57. Зависимость $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{18}\text{O}$ сульфатов эвапоритов от возраста. По Д. Клейнулу (1980).
1 – среднее значение; 2 – зона разброса

совместно с $\delta^{34}\text{S}$ карбонатов и сульфатов является свидетельством массового накопления фосфора на этой же границе (П. Кук, Д. Шергольд, 1984). Возрастание $\delta^{34}\text{S}$ в фосфоритном сульфате в это время обусловлено смещением глубинных вод и вод мелководных бассейнов, чему сопутствует и обратная корреляция с $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 58).

Глубокие океанические воды характеризовались тяжелой серой сульфатов и высоким содержанием Р. Неглубокие бассейны отличались более легкой серой и обедненностью Р. Период такого разделения с малой циркуляцией сменился в юдомское время энергичным перемешиванием и в результате апвеллинга распространением вод с высоким содержанием Р и тяжелой серой в более мелководные зоны, включая континентальный шельф и даже эпиконтинентальные моря. На такое развитие безокисленных зон указывает широкое распространение примерно в это же время черных органических сланцев. К возможным причинам, приведшим к апвеллингу, относится образование плотных холодных поверхностных вод при позднейших докембрийских оледенениях или плотных соленых вод в период длительного поверхностного испарения. Это было связано с движением плит и с разломами, которые способствовали возникновению морских котловин, благоприятных для восходящих течений, а также со смещением берегов преимущественно к низкоширотным местам.

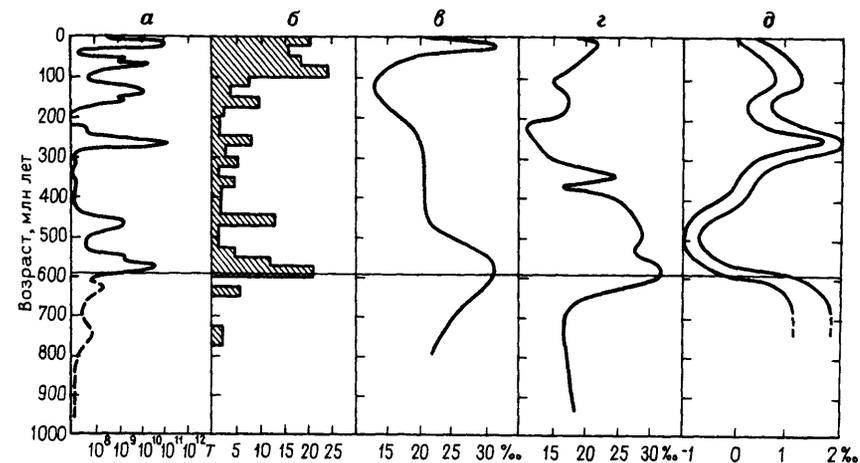


Рис. 58. Соотношение запасов P_2O_5 (а), числа месторождений (б), $\delta^{34}\text{S}$ фосфоритов (в), $\delta^{34}\text{S}$ эвапоритов (г) и $\delta^{13}\text{C}$ (д) карбонатов в месторождениях фосфоритов в зависимости от возраста. По П. Куку и Д. Шергольду (1984)

Соотношение изотопов О и Н в соленых грунтовых водах из осадочных формаций северо-востока Англии пермского и верхнекаменноугольного возраста [46] указывает на преобладание метеорного источника воды; современная или более древняя ископаемая вода не является основным ингредиентом. Рассолы в различных горизонтах осадочных отложений в основном формируются обособленно, один и тот же седиментационный бассейн в процессе своего развития способен образовать пластовые воды несколько раз. Состав изотопов О может в значительной степени контролироваться реакциями обмена метеорных вод с карбонатами и глинами.

Изучение отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в тихоокеанских глубинных красных глинах показало, что очень высокие его значения (свыше 10^{-4}) могут свидетельствовать о привносе внеземной стратосферной пыли в количестве порядка 2000 т в год (М. Озима и др., 1984).

Хорошим индикатором различных процессов осадочного цикла являются редкие земли. Они образуют связанную группу, характеризующуюся систематическим уменьшением атомных радиусов с возрастанием порядкового номера, а также преобладанием трехвалентного состояния. Два члена группы – Се и Еи могут переходить в более окисленную четырехвалентную форму, что делает эти элементы весьма чувствительными к смене окислительно-восстановительной обстановки и дает возможность проявлять тем самым индивидуальную контрастную аномальность.

Происхождение барита можно установить по поведению редких земель (Ф. Гишар, 1979). Глубоководные морские бариты, как и другие аутигенные глубоководные минералы, отличаются высокие концентрации редких земель и наличие нормализованного по хондритам минимума Еи при отсутствии в то же время отрицательной цериевой аномалии,

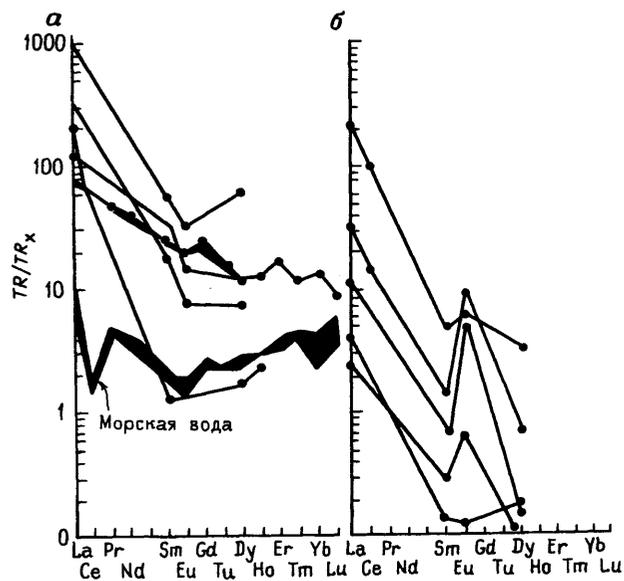


Рис. 59. Распределение редкоземельных элементов в глубоководных (а) и континентальных (б) баритах. Нормализовано по хондритам. По Ф. Гизиару (1979)

присущей морской воде. Континентальные бариты и бариты мелководья, образующиеся в восстановительной среде, характеризуются сильной положительной аномалией Eu, а также при общем низком содержании относительно заметным обогащением легкими редкими землями и обеднением — тяжелыми (рис. 59). Се из-за предпочтительного нахождения в морской воде в виде Ce^{4+} может легко адсорбироваться на твердых частицах и входить в глубоководные осадки и железомарганцевые конкреции. Этим объясняется его аномальное поведение в морской воде по сравнению с остальными редкими землями, находящимися в трехвалентном состоянии. Кроме того, морская вода более обогащена тяжелыми редкими землями в связи с большей стабильностью их водных комплексов и, тем самым, меньшей восприимчивостью к выносу. Если концентрацию редких земель в глубинных частях океанов, как принято, нормализовать по глинистым сланцам, то устанавливается сильное обеднение морской воды (рис. 60) легкими редкими землями (от La до Eu) при контрастной отрицательной аномалии Се и в этом случае (Г. Клинкаммер, 1983). Геохимические данные по распространению Мп и редких земель позволяют считать, что обширные области океанов находятся под воздействием гидротермальной активности. Причем гидротермальные отложения в таких областях существенно отличаются от металлоносных осадков зон оруденения. В них очень низки содержания редких земель (ниже 10%), они относительно обогащены тяжелыми редкими землями и характеризуются отрицательной аномалией Се [31].

Кремний содержит радиоизотоп ^{32}Si (время полураспада 200 лет),

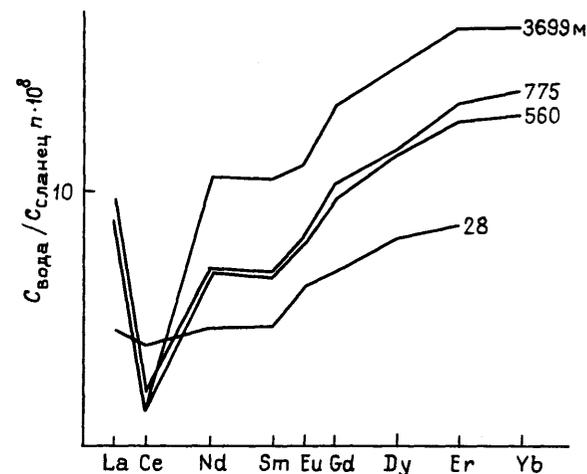


Рис. 60. Распределение редкоземельных элементов в морской воде (Марианская впадина) на разных глубинах. Нормализовано по сланцам. По [31] и Г. Клинкаммеру (1983)

образующийся в атмосфере при взаимодействии космических лучей с ядрами Ar. Этот изотоп может найти широкое применение в качестве индикатора при изучении геохимических особенностей гидросферы (различных вод), биогеохимических циклов Si в океанах, а также при определении возраста ледников и биогенных, обогащенных Si, осадочных пород в озерных и морских отложениях (Д. Дал, Б. Самайялулу, 1984).

По данным А. Либби, деревья сохраняют свидетельства о температуре окружающей атмосферы в своих годичных кольцах. В каждом из колец отношения стабильных изотопов Н и О колеблются в зависимости от температуры, которая была при образовании кольца. Изменения соотношения изотопов в осадках, вызываемые изменениями в температуре климата, хорошо засвидетельствованы в полярных ледниковых покровах. В давно отложившихся льдах наблюдается нехватка более тяжелых изотопов по сравнению с современными образованиями. По данным Р. Кауфмана, исследовавшего рассолы нефтяных месторождений штатов Техас и Луизиана (США), отношение изотопов $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ может указывать на происхождение солей. Соляные отложения и соленосные гидротермальные источники обогащены изотопом ^{37}Cl по сравнению с морской водой. Грунтовые воды дают колебания в обе стороны, с глубиной они также обогащаются ^{37}Cl .

МАССОВОЕ УЧАСТИЕ ВОДЫ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Изотопные данные — неопровержимое свидетельство широкого участия различных вод в метаморфизме, рудообразовании и других геологических процессах. Создается впечатление, что непреходящим компонен-



Рис. 61. Изменение $\delta^{18}\text{O}$ с глубиной в офиолитовом комплексе Самайл, район Ибра. По [35]. Заштрихованная часть графика отражает материальный баланс $\delta^{18}\text{O}$ между нижней, неизменной, и верхней, гидротермально измененной, частями комплекса; цифры в кружках: 1 – пиллоу лава, базальт; 2 – дайковый диабазовый комплекс; 3 – верхнее габбро; 4 – расслоенное габбро

том земной коры являются громадные по нашим масштабам объемы вод, непосредственно не связанные с каким-либо ближайшим эндогенным первоисточником. Все геодинамические процессы в той или иной степени сопровождаются появлением движущихся вод самого разного происхождения, включая, в первую очередь, океанические воды спрединга и дегидратационные воды субдукции.

Р. Грегори и Х. Тейлор [34] детально исследовали пространственное распределение величины $\delta^{18}\text{O}$ в минералах офиолитового комплекса Самайл (Оман). Было установлено, что интенсивный изотопный гидротермальный обмен протекал в верхних 8 км комплекса, а локально вода проникала даже в нижележащих тектонизированный перидотит. Подушечные лавы ($\delta^{18}\text{O} = 10,7\text{--}12,7\text{‰}$) и пластовые дайки ($\delta^{18}\text{O} = 4,9\text{--}11,3\text{‰}$) всюду обогащены ^{18}O , а габбро, наоборот, обеднены им ($\delta^{18}\text{O} = 3,7\text{--}5,9\text{‰}$). Несмотря на отсутствие каких-либо видимых вторичных изменений, масштабы изотопно-кислородного обмена в габбро были значительны (рис. 61). Это свидетельствует о высокой (более 500°C) температуре обмена.

Средняя величина $\delta^{18}\text{O}$ океанической коры $5,7 \pm 0,2\text{‰}$ в данном случае не изменяется в результате взаимодействия с морской водой, имевшей показатель $\delta^{18}\text{O} = 0,4\text{‰}$, который поддерживался на постоянном уровне гидротермальной циркуляцией в срединно-океаническом хребте. Эти изотопные данные показывают, что пока скорость спрединга более $1 \text{ км}^2/\text{год}$, буферный характер $\delta^{18}\text{O}$ морской воды будет сохраняться. Такой вывод может быть распространен и на более ранние эпохи, например архей, при условии, что средняя величина $\delta^{18}\text{O}$ будет

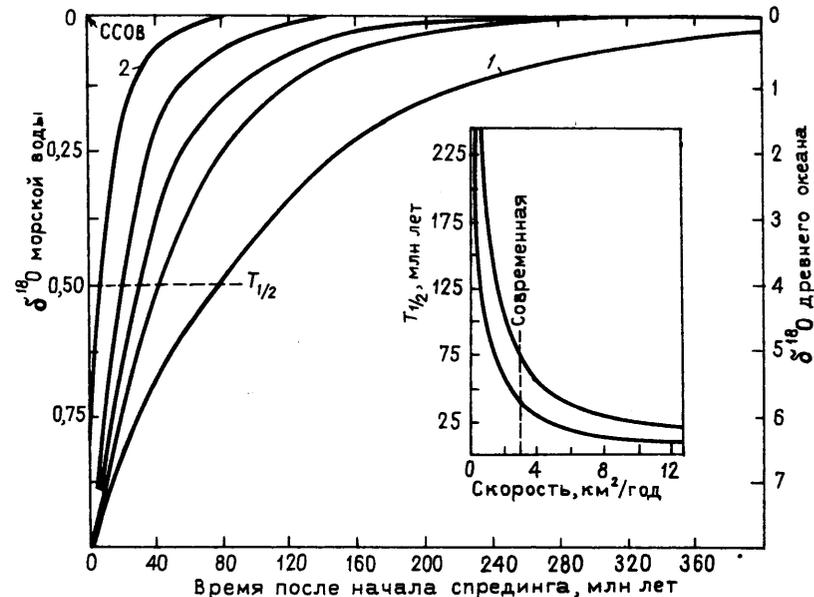


Рис. 62. Зависимость величины $\delta^{18}\text{O}$ морской воды от продолжительности спрединга. По [34]. Продолжительность спрединга от мелового (кривая 2) до настоящего времени (кривая 1); на врезке дано изменение скорости спрединга во времени

несколько ниже ($\sim 5\text{‰}$) из-за высоких температур, преобладавших в то время.

Кислородно-изотопные исследования минералов и пород океанической коры необходимы в связи с сильным влиянием гидротермальной циркуляции в срединно-океанических хребтах на изотопный и химический состав океанической воды на протяжении длительного периода геологического времени, а также на состав океанической коры, переходящей в мантию в зонах субдукции. Кислородно-изотопное исследование древней океанической литосферы, сохранившейся в офиолитовых комплексах, лежит в основе определения усредненного времени влияния циркулировавшей морской воды в гидротермальных системах прошлого, ассоциированных с морскими центрами спрединга. Многочисленные признаки гидротермального изменения отмечаются в образцах, драгированных с морского дна и отобранных из офиолитовых комплексов.

Распределение $\delta^{18}\text{O}$ в офиолитовом комплексе в настоящее время является кумулятивным результатом продолжительной истории гидротермального изменения, начавшегося с высокотемпературного взаимодействия с вновь образовавшейся корой и продолжавшегося в течение сотен тысяч лет в процессе спрединга в стороны от оси хребта (рис. 62).

Р. Криссом и Г. Тейлором [36] были детально исследованы третичные гидротермальные системы в южной половине батолита Айдахо

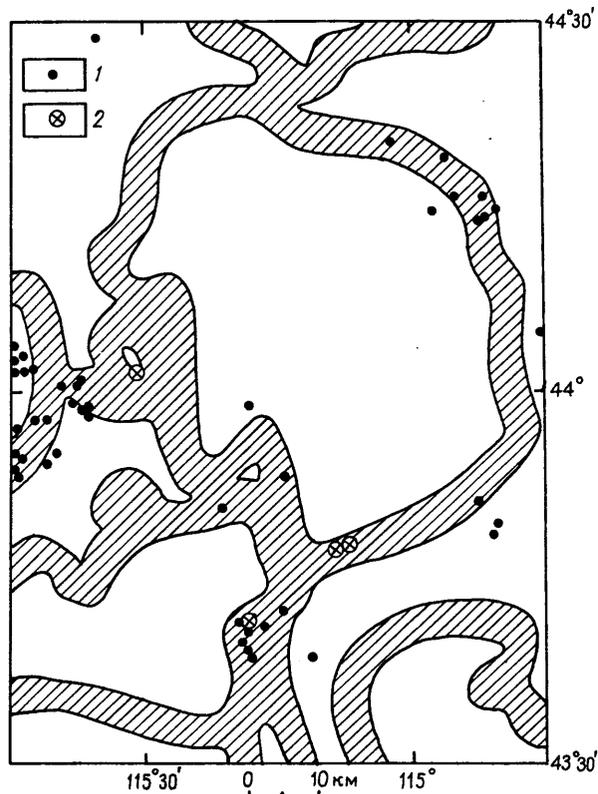


Рис. 63. Один из участков батолита Айдахо. По [36]. Заштрихована перспективная зона изолинии $\delta^{18}\text{O} = +8\text{‰}$ шириной 5 км. Она содержит свыше 75% рядовых золото-серебряных месторождений (1), а также все наиболее крупные (2)

(США) с картированием изменений отношений $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H. Установлено, что на больших площадях, достигающих десятки тысяч квадратных километров, происходила обширная циркуляция глубинных флюидов, образовавшихся из поверхностных (метеорных) вод с низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (-16‰) и δD (-120‰). Взаимодействие вода – порода протекало при температурах $150\text{--}400^\circ\text{C}$. Обмен изотопов сопровождался пропилитизацией. Рудные месторождения (эпи- и мезотермальные золото-серебряные жилы) связаны с этой гидротермальной системой и находятся вблизи периферии зон у самой крайней изоплеты с $\delta^{18}\text{O} = +8\text{‰}$ (рис. 63). Воды циркулировали на большие расстояния (25–50 км) и значительные глубины (5–7 км). Аномалия охватывает площадь 15000 км^2 , объем воды оценивается более чем в 7000 км^3 (батолит Айдахо занимает площадь 40000 км^2). В аномальной зоне $\delta^{18}\text{O}$ полевого шпата, первично равное $+9,3 \pm 1,5\text{‰}$, упало до $-8,2\text{‰}$, а δD биотита, первично равное $-70 \pm 5\text{‰}$, до -176‰ .

Изотопно-кислородные исследования изверженных пород Британской третичной провинции (К. Хокесворт, М. Моррисон, 1978) также показали здесь наличие крупномасштабных гидротермальных систем, простирающихся на расстояние до 6 км от центральных интрузивных комплексов в окружающие базальты, которые в результате взаимодействия с нагретыми метеорными водами оказались обедненными ^{18}O ($\delta^{18}\text{O} = -11\text{...}-12\text{‰}$). Этому изменению сопутствовало понижение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ при сохранении отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

В приложении к современным геотермальным системам при расчете глубинных температур по излияниям из скважин, горячих источников и фумарол наиболее надежными индикаторами температур, по А. Эллису, являются: равновесие оксид кремния – вода; отношение Na/K; изотопные распределения $\delta^2\text{H}$ ($\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$), $\delta^2\text{H}$ ($\text{H}_2\text{--CH}_4$), $\delta^{18}\text{O}$ ($\text{H}_2\text{O--H}_2\text{SO}_4$) и газовые реакции $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$.

Ф. Аморе и К. Паничи на основании изучения газовых составов 34 термальных систем установили эмпирическую связь между относительными концентрациями (‰) H_2S , H_2 , CH_4 , CO_2 и температурой резервуара. Расчетные температуры выражаются через величину

$$t_c^\circ = \frac{24775}{\alpha + \beta + 36,05} - 273,$$

$$\text{где } \alpha = 2\lg \frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2} - 6\lg \frac{\text{H}_2}{\text{CO}_2} - 3\lg \frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{CO}_2}; \quad \beta = 7\lg P_{\text{CO}_2}.$$

ПРОЦЕССЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Один из характерных признаков гидротермального оруденения в океанах – привнос избыточного ^3He (Д. Лаптон и др., 1977). Изотопы He – весьма чувствительный индикатор обнаружения и картирования гидротермальных систем. В гидротермальных шлейфах Галапагосского рифта и рассолах Красного моря отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ почти в десять раз превышает атмосферное.

Связь и более древнего оруденения с глубинно проницаемыми зонами подтверждает прямая корреляция между размещением рудных месторождений Урала с содержанием He в водах. Она весьма значительна для медно-цинково-колчеданных месторождений, особенно в зависимостях запасов S и суммы металлов (рис. 64), заметна для золоторудных месторождений, менее – для скарново-магнетитовых. Не устанавливается она для месторождений хромита и титаномагнетита.

Изучение изотопов Nd и Sr, а также содержаний редких земель, Cu, Ni и Co в марганцевых корках Галапагосского рифта (Н. Клауер и др., 1984) позволило проследить их эволюцию: представляя собой продукт гидротермальной деятельности центра спрединга, с течением времени они вступают в реакцию с морской водой и все более приобретают характер гидрогенных корок. Постседиментационные процессы могут значительно изменить химический состав марганцевых корок и уничтожить следы их первоначального гидротермального происхождения.

В Калифорнии обнаружены и геохимически исследованы Д. Крера

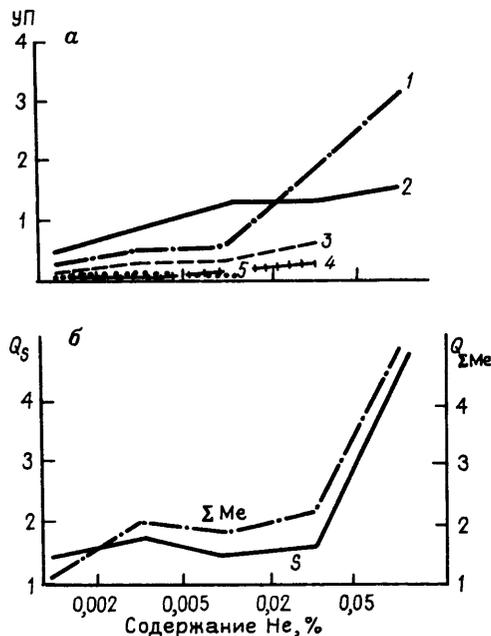


Рис. 64. Сопоставление густоты УП месторождений (число месторождений на 1 тыс. км² площади) — а и суммарных запасов металлов Σ Me и серы S в колчеданных месторождениях — б с колебаниями содержания He в водах. Урал.

Месторождения: 1 — медно-колчеданные; 2 — золоторудные; 3 — скарново-магнетитовые; 4 — титаномagnetитовые; 5 — хромитовые

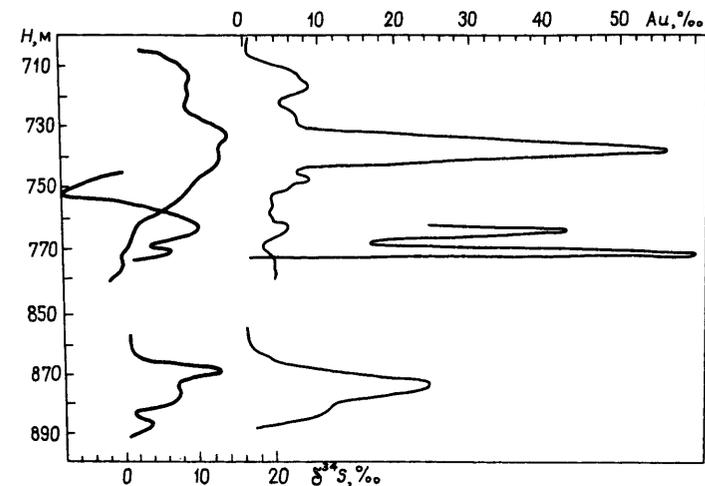


Рис. 65. Зависимость содержания Au от величины $\delta^{34}\text{S}$ пирита. Месторождение Хемло (США). По [33].

ром аналоги современного подводного рудообразования в океане. В пределах Францисканской формации залегает несколько сотен офиолитовых залежей марганцево-железистых кремнистых сланцев от среднеюрского до раннемелового возраста. В них расположены серии небольших линз сплошных марганцево-железистых руд с содержанием Mn 30–50%. Сочетание геологических и геохимических признаков дает возможность предположить, что эти гидротермальные тела могли возникнуть на отрогах срединно-океанического хребта в пределах бассейнов обратных дуг. Два полных геохимических профиля указывают на гидротермальный привнос Mn, Fe, Si, Cu, Ni, Zn и на детритовый или гидратогенный привнос Al, Co, Ti; последний выступает в качестве меры относительных скоростей детритовой седиментации. Железо в значительной степени отделяется от Mn; оно предпочтительно отлагается внутри осадков, а Mn — на границе раздела с морской водой. Распределение редких земель отражает взаимодействие морской воды с подстилающими базальтами, а изотопные отношения Sr в рудах и базальтах — степень влияния морской воды: от умеренного до сильного. Анализ жидких включений указывает на соленость морской воды, температуру (около 200 °C) и давление, соответствующие глубине 1,7 км.

У. Шенкс и Д. Бишоф провели комплексное исследование вариаций изотопов S, содержаний органического и карбонатного углерода и серы сульфидов в сочетании с датированием возраста радиоуглеродным методом для рассолов впадины Атлантис II Красного моря. Отложение во впадине началось примерно 28 тыс. лет тому назад со скоростью 25 см за 1000 лет, в западном бассейне впадины непрерывная активность

началась 15 тыс. лет тому назад, скорость 100 см за 1000 лет. Изотопный состав S свидетельствует, что одни слои сульфидов имеют гидротермальный источник, другие образовались путем бактериального восстановления сульфата в осадках.

По данным радиоактивных измерений с помощью ^{230}Th , $^{228}\text{Th}/^{228}\text{Ra}$, $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ и $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$ (К. Лалу и Э. Брише, 1982) в районе сульфидных залежей Восточно-Тихоокеанского поднятия на 21° с. ш. активная гидротермальная деятельность одной из систем привела к образованию залежи 4000 лет тому назад, другая система активна в настоящее время. За последние 4000 лет скорость расширения дна составила 15 см/год. Активная система действует в течение 20–100 лет.

Восстановление сульфата бактериями вызывает обогащение ^{32}S сульфида. Л. Чемберс и другие исследователи провели эксперимент с шестью видами сульфатредуцирующих бактерий, получив наглядную зависимость изменения изотопного состава скоплений сульфида и остаточного сульфата по отношению к исходному сульфату.

Соотношение изотопов S при изучении сульфидных месторождений может использоваться в качестве геотермометра (Д. Ласк, 1975 и др.), а также указывать на физико-химические условия рудоотложения. Так, Е. Камероном и К. Хаттори [33] в недавно открытом золоторудном месторождении Хемло (пров. Онтарио, Канада) обнаружена закономерная связь между изменением $\delta^{34}\text{S}$ в пирите и количеством осадившегося с ним золота. Это крупнейшее стратиформное золоторудное месторождение Северной Америки ассоциирует с архейскими метаморфизованными вулканогенно-осадочными породами. С увеличением содержания Au растет доля легкого изотопа S (рис. 65), величина отношения $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ становится большей. Пирит Хемло сильно обеднен ^{34}S по сравнению с любым пиритом архейского возраста. Значения ^{34}S в нем свидетельствуют, что фракционированию изотопов S, растворению, переносу и

осаждению Au способствовали гидротермальные флюиды с умеренно высокой fO_2 .

В связи с ассоциацией золото–пирит интересны данные экспериментальной геохимии. Исследования Г. Джейна и Г. Банкрофта показали вероятность того, что адсорбция и восстановление Au на поверхности сульфидных минералов – основной механизм отложения и концентрации Au, особенно в случае низких концентраций и температур. Механизм этот действует быстро и эффективно. Вначале золото адсорбируется в виде хлорида или гидроксида. Затем (при $\Delta G = -1962$ кДж) сульфид действует как восстановительный фактор по реакции



или



Быстрая реакция может осуществляться также и в случае переноса Au в виде $KAuCl_4$.

Восстановление золота происходит в результате переноса электронов из основной массы сульфидов. После отложения хлорида или гидроксида в системе образуются два соединения: полупроводниково-металлическое и металло-электролитное. Поток электронов поступит в металл при условии, что работа выхода полупроводника окажется меньше работы выхода металла. Обычно это условие сохраняется. Отложившееся на поверхности золото действует как электрод, переносящий электроны с полупроводника на поверхность золото–раствор, где восстанавливается большее количество золота.

Изотопные данные, накапливающиеся все в большем количестве на самых разных месторождениях, свидетельствуют о широком одновременном участии в образовании гидротермальных руд вод различного происхождения, смешение которых приводит к осаждению рудного вещества. Например, независимые друг от друга отношения изотопов H и Sr и в газовой-жидких включениях, и в самих стронцийсодержащих минералах вольфрам-полиметаллических кварцевых жил Пасто Буено (Перу) указывают на смешение магматических и метеорных вод как на главный фактор осаждения (Д. Норман, Г. Ландис, 1983).

Образование барита в свинцово-баритовых месторождениях в юго-восточной части шт. Миссури (США) по отношению в нем $^{87}Sr/^{86}Sr$, колеблющимся в пределах 0,7098–0,7118 по сравнению с величинами 0,7082–0,7089 во вмещающих карбонатных породах, также связывают со смешением двух различных в изотопном и химическом отношениях жидкостей (К. Ланген и др., 1983).

Установленная С. Шеппардом корреляция между отношениями D/H в грунтовых водах, серицитах и аргиллитах большинства третичных медно-порфириновых месторождений США требует значительного присутствия метеорных вод в гидротермах, производящих серицитизацию и аргиллизацию. В то же время, значения и малый диапазон колебаний δD ($-74 \pm 10\text{‰}$) указывают на преобладание магматических вод (что подтверждается и значениями $\delta^{18}O$) при образовании ассоциации кварц-калиевый полевой шпат – биотит – халькопирит. Расчетные темпера-

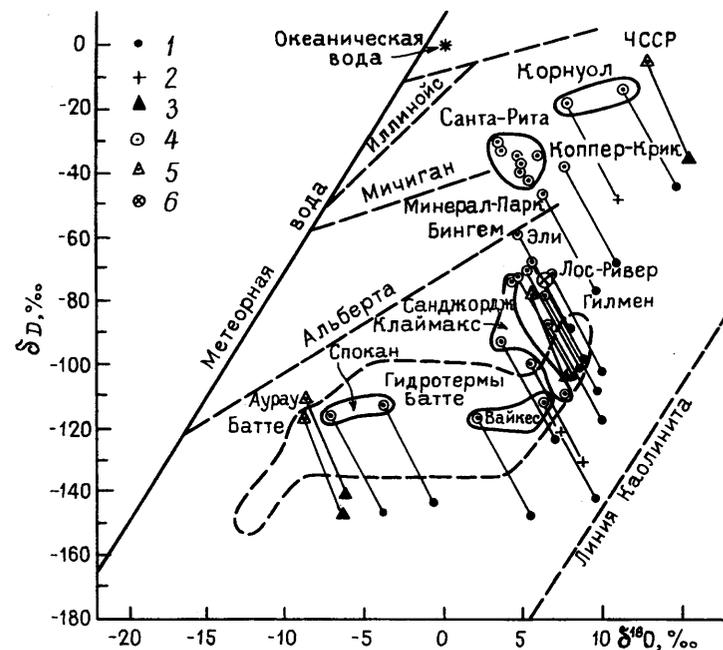


Рис. 66. Изменение изотопного состава вод, равновесных минеральным ассоциациям медных, молибденовых и других месторождений США. По С. Шеппарду (1971).

1 – серицит; 2 – мусковит; 3 – диккит; рассчитанная H_2O ; 4 – серицит; 5 – диккит; 6 – биотит; 7 – измеренная вода (Провиденс, Мексика)

туры образования для калиевого полевого шпата равны 390–580 °С, а для серицита – 285–390 °С при колебаниях $\delta^{18}O$ воды от 7,3 до 3,9 ‰. Таким образом, изотопные данные показывают, что натрий-кальций-хлоридные рассолы, присутствовавшие во вмещающей осадочно-вулканогенной толще, представляют собой важную компоненту гидротермальных рудообразующих растворов. Величины $\delta^{13}C$ гидротермальных жильных карбонатов медно-порфириновых месторождений ($-2,6$ – $-5,9\text{‰}$) обычно несколько больше, чем у кальцита карбонатитов, которые в типичных случаях имеют $\delta^{13}C$, равное -5 – -8‰ (рис. 66).

Данные измерений δD и $\delta^{18}O$, проведенных Г. Крейгом, показывают, что рассолы Красного моря и оз. Солтон-Си возникли в результате одного и того же процесса выщелачивания осадочных пород поверхностными водами, стекающими к термальному источнику. Детальное изучение распределения редких земель, предпринятое И. Графом мл., позволило предположить, что сульфидные залежи в вулканических образованиях путем осаждения из растворов, которые получали металлы из вулканических пород в процессе взаимодействия вода–порода, а не просто приносились ювенильными растворами. Существует связь между составами сульфидных залежей и вмещающих пород.

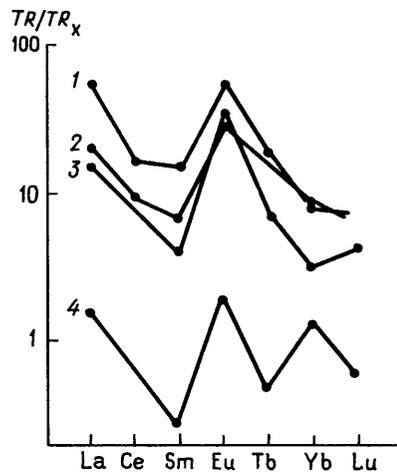


Рис. 67. Распределение редких земель в породах железорудных формаций. Нормализовано по хондритам TR_x .
Архейские и ордовикские формации алгоманского типа: 1—Брунвик Майнин, 2—Адамс Майн, Онтарио, 3—Остин Брук, 4—Льюис Майн, Онтарио

Хлориты рудных залежей характеризуются таким же распределением редких земель, как и глинистые сланцы, что заставляет предполагать в данном случае детритовый источник. Другие парагенезисы, за исключением медных руд, отличаются положительными аномалиями Eu, интенсивность которых, как и степень обогащения тяжелыми редкими землями, возрастает с увеличением содержания оксидных и сульфидных минералов руд. Свинцовые руды отличаются наиболее высокими содержаниями Eu и сильнее всего обогащены тяжелыми редкими землями.

Модели распределения редких земель позволяют установить последовательность событий при образовании сульфидных месторождений в вулканогенных толщах, отражающуюся в вертикальной пространственной зональности: 1) изменение железо-магнезиальных минералов и/или вулканических стекол, вызывающее освобождение Cu и Fe—зона сульфида меди; 2) предпочтительное изменение полевого шпата под воздействием очень концентрированного рассола, обогащающего раствор Pb, Zn, Ba и тяжелыми редкими землями,—зона сульфидов свинца и цинка; 3) непрерывный вынос Fe из вулканитов без значительного изменения объема твердых фаз—зона оксидов железа.

Сравнение моделей распределения редких земель в архейских и ордовикских железорудных формациях (И. Граф мл., 1978) показывает, что схожие железорудные формации имеют одинаковые спектры распределения редких земель вне зависимости от возраста (рис. 67). Это заставляет предполагать и одинаковое происхождение данных разновозрастных формаций. Изучение геохимии гранитоидных пород медно-порфирового пояса чилийских Анд [30] показало, что интрузиям, сопровождающимся промышленными месторождениями, свойственны крупные отрицательные аномалии Y, Yb, Mn и Th (рис. 68). Для прогнозной интерпретации рекомендуется соотношение Y и Mn. Эти же компоненты могут быть полезными индикаторами и в других медно-порфириновых провинциях.

Сопоставление вариаций содержаний Ti и Sn, а также отношений

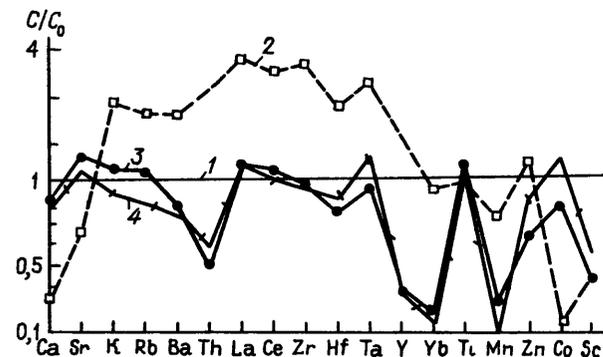


Рис. 68. Различие продуктивных и непродуктивных гранитоидов медно-порфирового пояса чилийских Анд по распределению рассеянных элементов. Нормализовано по содержанию в неизменной мантии C_0 . По [30].

Район Эль Сальвадор—Потрериллос: 1—граница различия, 2—непродуктивные латериты, 3—субпродуктивные порфиры, 4—продуктивные порфиры

Rb/Sr в сериях гранитов из оловоносных и неоловоносных провинций (Б. Леман, 1982) не подтверждают концепции геохимической унаследованности Sn, т. е. о первичной коровой аномалии Sn в оловоносных провинциях. Контролирующим фактором оловоносности гранитов является коэффициент распределения олова ($D = K_{sp}/K_m$), зависящий от летучести кислорода в расплаве. Благоприятная величина этого коэффициента связана с отношением Sn^{2+}/Sn^{4+} в расплаве и низкой fO_2 , способствующей обогащению оловом остаточного расплава. Условия низкой летучести кислорода могут создаваться при частичном плавлении мощных толщ черных сланцев и граувакк, типичных для оловоносных провинций (Рудные Горы в Европе, Боливийские Восточные Анды, Португалия, юго-восточная Азия). Постоянная повторяемость появления месторождений во времени в провинциях обусловлена многократным плавлением богатого углеродом металлотефта, которое создает условия низкой fO_2 , необходимой для эффективной концентрации Sn в процессе магматической дифференциации.

По А. Бралиа и другим, отношение Co/Ni может служить индикатором генезиса руд. Осадочные пириты характеризуются низкими содержаниями Co и Ni и особенно низким их отношением, равным в среднем 0,63. В пирите гидротермальных жил содержание Ni и Co, а также и их отношение колеблется очень сильно, часто даже в одном и том же штуде. Средняя величина отношения Co/Ni равна 1,17, а максимальная (для залежей) не превышает 5. Для пиритов колчеданных месторождений вулканогенно-экспаляционного происхождения отношения Co/Ni колеблются от 5 до 50 при среднем 8,7 и средних содержаниях Co 486 и Ni 56 г/т. Систематическое исследование колебаний этого отношения в рудах месторождений Южной Тосканы позволило сделать заключение о двухстадийном механизме их формирования. Вначале в палеозое сфор-

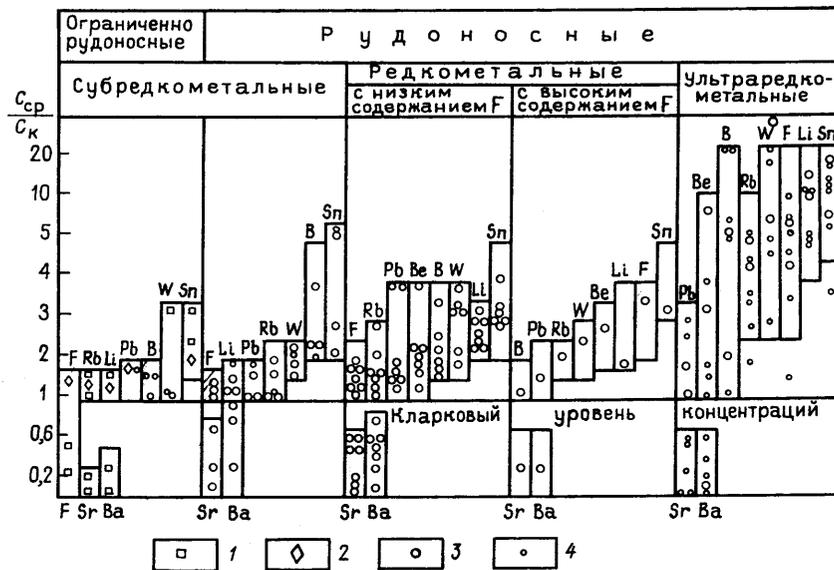


Рис. 69. Диапазоны относительных концентраций редких элементов в главных геохимических разновидностях рудоносных гранитов внутриконтинентальных редкометалльных провинций. По [14].

1 – граниты фазы дополнительных интрузий (ФДИ) гранодиорит-гранитных батолитовых формаций Забайкалья; 2 – граниты ФДИ гнейсо-гранитных формаций Забайкалья; 3 – адамеллиты-лейкограниты главной фазы рудоносных редкометалльных формаций разных регионов; 4 – граниты ФДИ заключительных фаз редкометалльных формаций

мировались вулканогенные залежи массивных сульфидов в подводной среде, а затем в миоплиоцене образовались более мелкие, в основном, метасоматические месторождения, возникновение которых связано с частичной гидротермальной мобилизацией вещества из месторождений первой стадии.

Rb часто сопутствует K и в силу значительно меньшей его концентрации в растворах при массовом калиевом метасоматозе он отстает от K при продвижении растворов в стороны от первоисточника. По данным Д. Армбраса и других исследователей (1977), такое распределение Rb и тренд отношения K/Rb могут служить поисковым признаком чилийских медно-порфирировых месторождений (Эль-Теньенте, Рио-Бланко, Лос-Бронсес). Повышение содержания Rb по мере приближения к рудной зоне устанавливается в породе на расстоянии в несколько сотен метров.

На материалах Восточного Забайкалья В. Д. Козловым [14] выявлены геохимические показатели потенциальной рудоносности гранитов редкометалльных провинций. Важнейшим геохимическим признаком, объективно свидетельствующим о наличии месторождений Sn, W, Mo, редких элементов в связи с той или иной интрузией, является редкометальность слагающих ее гранитов. Диапазоны относительных концентраций редких элементов в главных геохимических разновидностях потенциально рудоносных гранитов показаны на рис. 69. По степени

редкометальности рудоносные граниты подразделяются на субредкометалльные, редкометалльные и ультраредкометалльные.

Субредкометалльные граниты отличаются низкие концентрации F, но подразделяются они в зависимости от низкого или высокого уровня накопления B. В первом случае рудоносность ограничена, во втором – возможность развития продуктивного оловянного оруденения резко возрастает. Самая многочисленная группа рудоносных интрузий сложена редкометалльными гранитами главной фазы с невысоким уровнем накопления F (до двух кларков). Распознается она по повышенным содержаниям Sn, Be и Li. Постоянно рудоносны и сопровождаются концентрированным оруденением ультраредкометалльные граниты. Они легко устанавливаются по высоким содержаниям Sn, Li, F, B, W и Rb. Все редкометалльные граниты содержат пониженные концентрации Sg и V.

Согласно В. Шталю, стабильные изотопы C и N применяют при исследовании и поисках месторождений углеводородов в следующих целях: а) для идентификации среды исходных органических веществ, б) оценки влияния миграции, в) установления бактериального распада, г) количественного определения зрелости CH₄-образующих исходных веществ (особенно важно), д) характеристики и дифференцирования различных скоплений сырой нефти, е) соотношений скоплений сырой нефти с материнскими породами. В частности, изотопные определения углерода в CH₄, высвободившемся из газовых карманов, выемок или буровой грязи, могут быть использованы для установления зрелости исходного органического вещества газа и, таким образом, для определения того, является ли CH₄ автохтонным или же произошел из более глубоких слоев.

Глава VI РАДИОГЕОХРОНОЛОГИЯ

Радиогеохронология – важнейшее направление прикладной геохимии, имеющее кардинальное значение для воссоздания истории развития Земли и земной коры, датирования и оценки последовательности событий, происходивших в связи с проявлением и течением геологических процессов. Широкое распространение радиогеохронологии приходится в основном на 1950–1975 гг., в которые происходило внедрение, главным образом, K-Ar метода, совершенствование приемов геологической интерпретации данных свинцовых методов, становление Rb-Sr метода. Позднее, в результате массовых K-Ar определений при малом знании специалистами-возрастниками геологии, геологических условий взятия конкретных проб, возможностей природных колебаний их химического и минерального состава и таких же малых знаний геологами-потребителями и интерпретаторами возможностей метода, лимитирующих его применение, получения на негодном материале негодных цифр, т.е. массового брака, K-Ar метод был весьма дискредитирован. Появились беспочвенные толкования об избыточном аргоне, а также о различных надуманных процессах в природе, легко объясняющих любое расхожде-

ние получаемых возрастных цифр с неопровержимыми геологическими данными.

В настоящий период наметился достаточно объективный подход к использованию радиогеохронологии, к возможности возрастам и ограничениям различных изотопных методов определения возраста геологических образований. Накоплен значительный лабораторно-экспериментальный и геолого-геохимический материал об условиях сохранения равновесия между материнским радиоактивным и дочерним радиогенным изотопами, причинах и следствиях нарушения этого равновесия. Стало ясно, что если строго выполнять требования к отбору проб, которые должны обладать определенным стабильным химическим и минеральным составом и определенными стабильными свойствами, то любым из применяющихся методов можно получать весьма корректные цифры. Свидетельством этому, в частности, могут служить приведенные ниже статистические данные по пегматитам, а также методические материалы наших, совместно с А. И. Степановым и С. Н. Вороновским, исследований [18], относящиеся непосредственно к К-Аг методу.

Радиологическое определение изотопного возраста минералов и горных пород прочно вошло в арсенал методов геологии, способствующих восстановлению последовательности геологических событий и выявлению этапов эволюции земной коры. Однако существуют значительные трудности в создании единой геохронологической шкалы из-за отсутствия, особенно в докембрии, надежных опорных реперов, возраст которых мог бы быть объективно установленным. Поиски таких реперов, безукоризненных с аналитической точки зрения и одновременно обладающих строгой биостратиграфической или иной геологической привязкой, чрезвычайно затруднительны. Геологическая природа исследуемых объектов часто такова, что при ясном биостратиграфическом положении с убедительным списком руководящей фауны проба представляет собой мало удовлетворительный материал для анализа. И наоборот, пригодные для анализа слюды (например, интрузивов) находятся в образованиях неопределенной стратиграфической позиции. Стремление все же выразить периодизацию событий в цифровом исчислении приводит к использованию материала не «первого сорта», что, в свою очередь, влечет за собой появление в литературе обилия непроверенных, неточных и просто ошибочных цифр возраста, трудно сопоставимых как между собой, так и с геологическими наблюдениями.

ШКАЛА ПО ПЕГМАТИТАМ

С точки зрения геохронологии самого серьезного внимания заслуживают гранитные пегматиты. Гранитные пегматиты – одно из интереснейших образований земной коры. Они издавна служат объектом детальных исследований минералогов, геохимиков, петрологов, геологов-рудников. Обширная литература освещает результаты глубокого минералогического и геохимического изучения гранитных пегматитов, содержит различные аспекты толкования процессов их образования, ключевых для решения ряда общепетрологических проблем, рассматривает уникальные парагенезисы редких минералов, как незаменимого

сырья редкометалльной промышленности, а также минералы, образующие само пегматитовое тело и служащие важными нерудными полезными ископаемыми.

Громадное значение имеют гранитные пегматиты и для радиогеохронологии. Хотя с гранитными пегматитами и связано зарождение и развитие определений возраста геологических образований радиологическими методами, их возможности в этом отношении, вытекающие не только из уникального разнообразия пригодного материала, но и геологических условий нахождения, используются еще весьма в небольшой степени. А ведь гранитные пегматиты несомненно относятся к наилучшим реперам в реконструкции времени и последовательности геологических событий далекого прошлого, а тем самым и для создания геохронологической шкалы. Для геохронологии гранитные пегматиты одновременно благоприятны как в методическом, так и в геологическом отношении.

С одной стороны, пегматиты, сопутствуя гранитному магматизму, формируются на всем протяжении истории развития земной коры: от глубокого докембрия до кайнозоя. С другой стороны, пегматиты содержат большой набор различных по составу минералов, наиболее пригодных для определения возраста всеми используемыми в настоящее время методами: U-Th-Pb, K-Ar, Rb-Sr и Sm-Nd. Таким образом, геохронолог из пегматитов получает в свое распоряжение совершенно однотипный геологический материал, располагая к тому же возможностью проверки получаемых возрастных значений несколькими независимыми методами, а внутри каждого метода – использованием двух и более независимых минералов.

Обладая всегда большой крупностью зерна с частыми скоплениями кристаллов, гранитные пегматиты обеспечивают наибольшую сохранность Аг в минералах, используемых для определения возраста К-Аг методом. Так называемое омоложение возраста, которое приписывают К-Аг методом во всех случаях, когда полученные значения почему-либо не удовлетворяют геолога, в пегматитах исключается. Это относится к сохранности соотношения и любых других анализируемых пар радиоактивного и радиогенного элемента, которая обеспечивается также образованием пегматитов на последней, заключительной стадии интрузивного процесса, что дает возможность минералам пегматитов избежать каких-либо последующих воздействий. Благоприятны для геохронологических целей гранитные пегматиты и всегда ясной геологической и структурно-тектонической позицией, однозначно определяющей возрастные соотношения с вмещающими комплексами и формациями. Но хронология пегматитов важна и в более широком плане, поскольку их положение в любом тектоно-магматическом процессе также однозначно. Гранитные пегматиты, независимо от их происхождения и механизма формирования, – образования всегда позднемагматические, заключающие интрузивный процесс. Они формируются на самых завершающих этапах, ступенях отвердевания интрузивных массивов, время образования пегматитов – время прекращения процесса. В каждом тектоно-магматическом цикле наиболее поздние гранитные пегматиты – одновременно и самые молодые образования цикла в целом: после них

ничто более не фиксируется. Поэтому следует, безусловно, поддержать предложение К. Стоквелла, считающего, что стратиграфические границы в докембрии нужно относить к моментам завершения этапов тектоно-магматической активности, которые заключают крупные тектонические циклы. В этом случае данные по пегматитам находятся вне конкуренции.

Для создания единой геохронологической шкалы по гранитным пегматитам необходимы широкие специальные совместные исследования геологов и геохронологов с целенаправленным отбором материала. Для их обоснования и выявления возможных закономерностей в качестве первого шага мы попытались систематизировать и статистически обработать данные по изотопному возрасту гранитных пегматитов, имеющиеся в нашей стране и за рубежом. В результате просмотра зарубежных и отечественных источников в нашем распоряжении оказалось свыше 800 цифр изотопного возраста по гранитным пегматитам всех континентов (кроме Антарктиды), полученных разными методами (262 U-Th-Pb, 162 Rb-Sr и 388 K-Ar). Зарубежные данные составляют 58%.

Материалом для K-Ar и Rb-Sr определений служили слюды: мусковит, биотит, лепидолит; ряд анализов Rb-Sr методом выполнен также по микроклину, реже циннвальдиту. Для определений U-Th-Rb методом использован более широкий список минералов: при преобладании уранинита в него входят циртолит, монацит, циркон, микролит, торианит, эвксенит, поликраз, ураноторит, самарскит, ортит, фергусонит, давидит. В итоге были установлены достаточно интересные закономерности.

1. Хотя пегматиты и формировались на протяжении от архея до кайнозоя, процесс этот не являлся непрерывным и характеризовался весьма четкой периодичностью. Отчетливо выделяется 14 этапов пегматитообразования, проявившихся одновременно во всех частях земного шара. Концентрация цифр изотопного возраста пегматитов в пределах этих этапов весьма высока: на промежутки времени между ними приходится всего лишь 5,3% нашей выборки (табл. 37, рис. 70). Весьма знаменательно, что как продолжительность выявленных этапов, так и числовые значения средних величин совпадают у всех трех методов при полной их методической и минералогической независимости. Как видно из табл. 37, отклонения средних значений (времени кульминаций), полученных разными методами, от генерального среднего по этапам составляют в основном всего лишь десятые доли процентов – несколько процентов, достигая только в трех случаях (для молодых возрастов при малом количестве проб – 9) 13%. Систематического отклонения в одну сторону цифр, полученных каким-либо методом, также не наблюдается. Этот факт наглядно подтверждает объективность полученных значений продолжительности этапов и времени кульминаций пегматитообразования.

2. Этапы пегматитообразования отвечают всем 12 общеизвестным тектоно-магматическим циклам (циклам диастрофизма), считающимся достаточно твердо установленным фактом. Продолжительность формирования пегматитов охватывает больший интервал времени, чем указываемая продолжительность соответствующего тектоно-магмати-

Таблица 37

Этапы пегматитообразования

Тектоно-магматический цикл (цикл диастрофизма)	Интервал времени, млн лет	Этапы пегматитообразования		Генеральная выборка		K-Ar метод			Rb-Sr метод			Pb-U-Th метод			Число определений между циклами
		последовательность	интервал времени, млн лет	число определений (766*)	среднее, млн лет	число определений (360)	среднее, млн лет	отклонение от генерального среднего, %	число определений (158)	среднее, млн лет	отклонение от генерального среднего, %	число определений (248)	среднее, млн лет	отклонение от генерального среднего, %	
Альпийский	12-85	14	25-85	12	44 ± 34	6	44	0	1	1	5	48,6	+10,4	—	
Киммерийский	110-190	13	110-190	18	135 ± 50	7	119	-11,8	1	—	10	148	+9,6	10	
Герцинский	240-340	12	240-340	85	290 ± 50	53	294	+1,4	24	290	8	252	-13,1	8	
Каледонский	400-450	11	390-450	26	418 ± 48	17	412	-1,4	4	435	5	425	+1,7	6	
Байкальский	500-540	10	480-550	55	516 ± 54	11	516	0	23	506	21	522	+1,2	5	
Катангский	650-680	9	600-680	11	627 ± 38	3	629	+0,3	2	620	6	629	+0,3	1	
Гренвилльский	1000-1100	8	800-1100	133	962 ± 158	23	952	-1,0	36	930	74	965	+0,3	1	
Прикамский	1300-1400	7	1290-1400	16	1383 ± 96	4	1356	-1,9	4	1440	8	1368	-1,1	2	
Выборгский	1600-1700	6	1600-2100	255	1845 ± 220	156	1842	-0,2	24	1910	75	1841	-0,2	3	
Карельский	1900-2100	5	2220-2350	39	2270 ± 104	25	2281	+0,5	8	2248	6	2245	-1,1	—	
	2250-2350	4	2400-2600	54	2490 ± 124	32	2487	-0,1	13	2487	9	2535	+1,8	—	
Кеноренский	2600-2800	3	2600-2800	45	2700 ± 132	16	2683	-0,5	14	2688	15	2734	+1,3	—	
	3150-3300	2	2900-3300	15	2980 ± 230	5	3026	+1,5	4	2988	6	2946	-1,1	—	
Саамский	3500-3700	1	3450	2	3488 ± 38	2	3488	—	—	—	—	—	—	—	

* В скобках дано общее число определений.

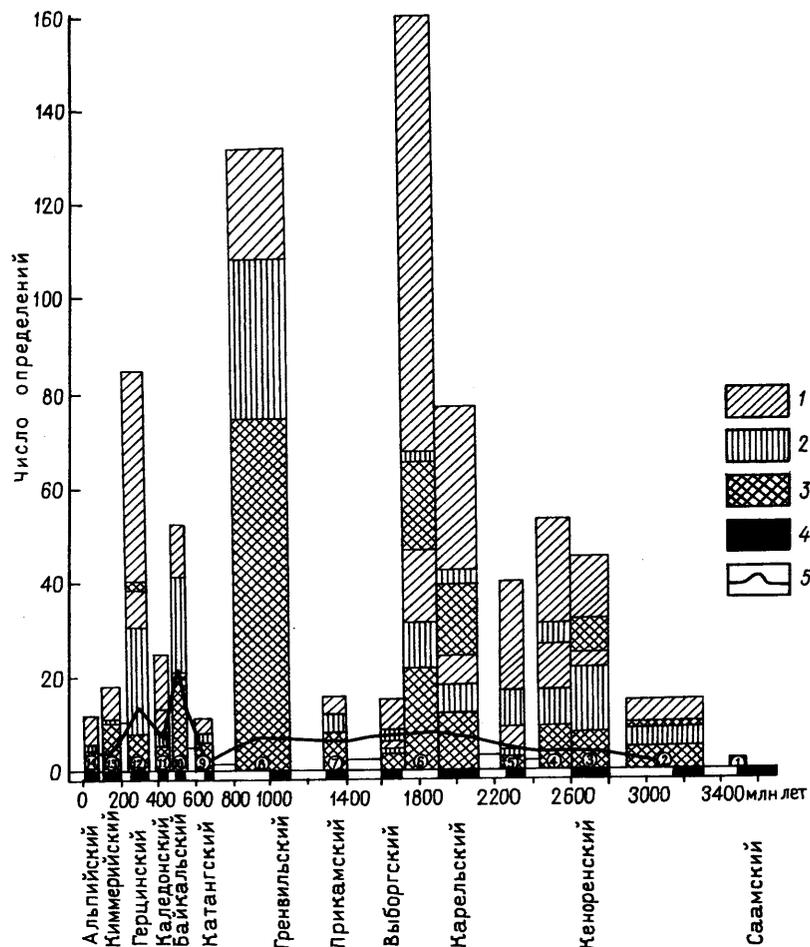


Рис. 70. Распределение значений изотопного возраста гранитных пегматитов по тектоно-магматическим циклам:

1 – уран-торий-свинцовый метод; 2 – рубидий-стронциевый метод; 3 – калий-аргоновый метод; 4 – продолжительность тектоно-магматических циклов; 5 – кривая интенсивности пегматитообразования (число проб на единицу времени); цифры в кружках – тектоно-магматические циклы (см. табл. 37)

ческого цикла. Причем она всегда асимметрична за счет растянутости в сторону более молодых возрастов. Чем древнее цикл, тем заметно большая продолжительность пегматитообразования; в фанерозойское время она улавливается только в байкальском и каледонском циклах.

В периодизации пегматитообразования наблюдаются и отличия от существующей периодизации тектоно-магматических циклов. В формировании пегматитов докембрия, помимо этапов, совпадающих с указанными циклами, отчетливо выделяется еще три с интервалами

времени 2250–2350, 2400–2600 и 2900–3300 млн лет; более молодой и более древний из них подмечены некоторыми исследователями на основании других фактов. Средний интервал (2400–2600 млн лет) не является простым продолжением пегматитообразования кеноренского цикла, так как в выборке возрастных значений, лежащих в пределах 2400–2800 млн лет, наблюдается бимодальное распределение с кульминациями, падающими на $2700 \pm 132^*$ и 2490 ± 124 млн лет (см. рис. 70).

Второе отличие в периодизации – любопытный факт слияния выборгского и карельского циклов вследствие непрерывного пегматитообразования в течение 500 млн лет. Распределение значений возраста в интервале 1600–2100 млн лет унимодальное, аппроксимируется нормальным законом при среднем, равном 1845 ± 220 млн лет.

Интенсивность отдельных этапов пегматитообразования весьма приближенно, конечно, может быть выражена через число проб, приходящееся на единицу времени. Она показана кривой на рис. 70, при построении которой за единицу времени взята продолжительность байкальского цикла – 40 млн лет, являющаяся минимальной. В докембрии эта интенсивность мало меняется от цикла к циклу, она описывается почти горизонтальной кривой; в фанерозое кривая более извилиста с максимумами, отвечающими байкальскому и герцинскому циклам.

ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ К-Аг МЕТОДА

В результате систематических целенаправленных детальных петрографических, минералогических, геохимических и лабораторно-экспериментальных исследований, выполненных в последние 25 лет в лабораториях ИМГРЭ и ИГГ Уральского отделения АН СССР, получен большой фактический материал, иллюстрирующий значительные искажения цифр К-Аг возраста из-за пренебрежения минералого-химическим контролем используемых проб. Геохимические факторы и причины нарушений равновесия $^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ar}$ достаточно многочисленны и разнообразны [18].

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ МИНЕРАЛА-НОСИТЕЛЯ

Слюды

Наиболее распространенным изменением слюд являются: гидратация, дегидратация, катионный обмен и перекристаллизация. Они распространены широко и протекают в разной степени непрерывного нарастания, а не скачком, т.е. в зависимости от степени изменения и глубины перестройки структуры минерала наблюдается непрерывный ряд промежуточных образований между исходным и конечным продуктом с различными промежуточными величинами содержания К.

* Здесь в таблице и других местах цифра после знака \pm отвечает двум стандартам, характеризуя тем самым толерантные пределы разброса значений возраста при уровне значимости 0,05.

**Диоктаэдрический класс – мусковит,
гидромусковит, серицит**

При гидратации как мусковита, так и серицита с образованием монтмориллонита в конечной стадии происходят закономерный вынос К и замена его оксонием (водой) и Са. Вынос К из слюдяных минералов без нарушения структуры и с соответствующей заменой другими катионами не проходит бесследно для К-Аг равновесия. Оно нарушается, приводя тем самым к искажениям значений возраста, рассчитываемых по современному содержанию в пробе К и Аг. Эти искажения имеют различное направление в зависимости от того, чем заменяется К. Если в результате катионного обмена К вытесняется Са, то Аг при этом сохраняется полностью или теряется в непропорционально меньших количествах, в результате значения К-Аг возраста минерала становятся больше его действительного возраста. Такое удревнение пропорционально количеству заместившего Са и в изученных пробах достигает 30%.

При гидратации мусковита и серицита наблюдается обратное: Аг теряется в заметно больших количествах, чем К, и расчетные значения возраста тем самым искусственно приобретают более низкие значения. Уменьшение возраста пропорционально степени гидратации, выраженной процентом замещенных атомов К (табл. 38). На рис. 71 это выражается прямой, точка пересечения которой с осью ординат может указывать на неискаженное отношение Аг/К, соответствующее в данном случае возрасту 408 млн лет. Закономерное уменьшение возраста вследствие гидратации наблюдается не только в бескальциевых пробах, но и в присутствии удрежняющего возраст Са (см. рис. 71, прямая II). При исключении влияния замены калия кальцием точки, отвечающие пробам 6–8 на рис. 71, также ложатся на прямую I зависимости отношения Аг/К от Н₂О. Совместное разнонаправленное влияние Н₂О и Са оказывает компенсирующее изменение отношения Аг/К (табл. 38).

Как свидетельствует исследование хлорофита Маканского месторождения (табл. 38, проба 10), обмен К на Mg также вызывает удревнение возраста. К глубоким изменениям в составе и структуре слюды приводит также и низкотемпературный натриевый метасоматоз. Все изменения слюды, происходящие в этом случае, совершаются, главным образом, в межпакетном пространстве и, естественно, особенно сильно отражаются на отношении Аг/К, приводя к удревнению возраста. Оказывается, что при замещении (и довольно значительном) калия натрием в слюдяных слоях смешанно-слоистой структуры Аг сохраняется полностью; если же он и теряется, то в непропорционально меньших количествах. Однако, наряду с замещением калия натрием, часто происходит и гидратация, которая приводит к потере Аг при выносе К из монтмориллонитовых слоев смешанно-слоистой структуры, что и искажает значения возраста в обратную, по сравнению с действием Na, сторону. Итак, при натриевом метасоматозе получаемые значения возраста зависят как от количества слюдяной составляющей смешанно-слоистой фазы, так и от количества в ней Na. Пользоваться значениями возраста в таком случае нельзя, так как количественная сторона искажения возраста не поддается учету.

Таблица 38

Химический состав слюдяных минералов и зависимость отношения ⁴⁰Аг/⁴⁰К от степени замещения в них К

Номер пробы	Σ(K + H ₂ O + Са), %		⁴⁰ Аг/ ⁴⁰ К (среднее)	Возраст (средний), млн лет	Кристаллохимическая формула														
	ΣК	H ₂ O			x						y			z				H ₂ O ⁻	
					Na	H ₂ O	Ca	Al	Mg	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Si	Ti	Al	O	OH	OH + F		
1	79	21	—	0,0237	381	0,72	0,09	0,19	—	1,96	0,01	0,01	0,08	0,90	9,89	2,11	0,2		
2	72	28	—	0,0229	367	0,65	0,10	0,25	—	1,91	0,01	—	0,08	0,81	9,85	2,15	1,42		
3	70	30	—	0,0227	365	0,56	0,20	0,24	—	1,95	—	0,02	0,06	0,82	9,93	2,07	0,29		
4	70	30	—	0,0224	361	0,60	0,15	0,25	—	1,95	0,01	—	0,04	0,82	9,77	2,23	—		
5	40	60	—	0,0203	329	0,24	0,40	0,32	—	1,94	0,02	—	0,03	0,80	9,87	2,13	0,52		
6	11,5	65,5	23	0,0261	416	0,08	0,30	0,46	0,16	1,92	0,07	—	0,01	0,78	9,84	2,16	1,16		
7	33	49	18	0,0288	455	0,22	0,33	0,33	0,12	1,80	0,20	—	—	0,82	9,83	2,17	0,99		
8	19	40,5	40,5	0,0322	517	0,11	0,41	0,24	0,24	1,94	0,04	—	—	0,80	9,90	2,10	1,9		
9	53	47	—	0,0219	352	0,51	0,04	0,45	—	1,64	0,29	—	0,02	0,80	9,91	2,09	—		
10	5	—	95*	0,0290	458	—	—	—	—	—	—	—	0,05	0,33	—	—	—		

* Магний бруснигового слоя.

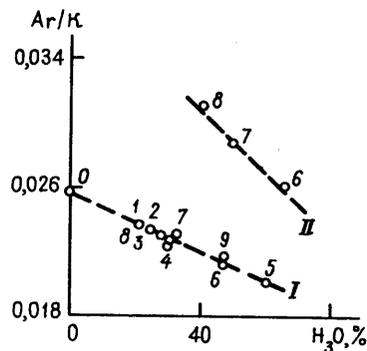


Рис. 71. Зависимость отношения Ar/K в слюде при замене калия водой ($K + H_2O = 100\%$): 1-9—номера проб; пояснения к прямым I, II см. в тексте

Распространена и дегидратация слюд. Дегидратация сопровождается потерей воды, вплоть до полного ее удаления. Соотношение катионов меняется очень мало. Поскольку дегидратация может начаться с любой стадии изменения слюд, соотношения K и Na могут быть самыми разными. Несмотря на небольшие изменения в составе слюд, вызванные дегидратацией, происходят весьма существенные изменения в их структуре. Этот процесс обуславливает появление двух слюдяных структур: мусковитовой и парагонитовой. При крайней степени дегидратации смешанно-слоистые структуры полностью исчезают и серицит представляет собой тонкую смесь мусковита и парагонита. Метаморфизм, вызвавший значительные структурные преобразования в слюдах на этой стадии изменения, приводит к потере Ag , а следовательно, и к омоложению возраста. При этом значения возраста не зависят от состава слюд, а определяются лишь количеством потерянного Ag , которое может быть самым различным. Это обстоятельство не позволяет использовать значения возраста, полученные по таким серицитам.

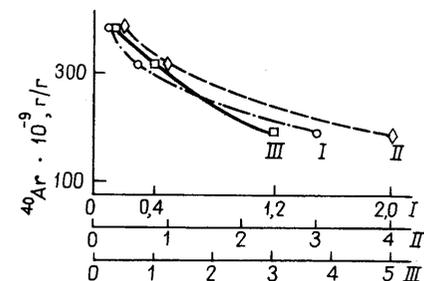
Изложенный материал показывает, что разброс значений возраста, полученный по слюдам, может быть очень велик. Существенно влияют на него различные гипогенные изменения. Необходимо знание степени и характера метаморфизма слюды, по которой определяется возраст.

Триоктаэдрический класс—биотит, флогопит

С целью выяснения факторов, влияющих на искажение отношения Ar/K и возраста слюд триоктаэдрического класса под воздействием обычных метаморфизирующих процессов, проведено исследование структурно-геохимических преобразований биотита и флогопита. Пробы биотита отбирались из сланцев Ахтенско-Александровской зоны метаморфических пород (Южный Урал), а пробы флогопита—из известного слюдянского месторождения в Прибайкалье. Исследовались также слюды из оторочек гранитных пегматитов Сысерти (Средний Урал) и из сланцев Средней Азии. Метаморфизм ахтенских слюд разнообразен как по характеру их изменения, так и по времени проявления. Наиболее ранние преобразования биотита, обусловленные влиянием динамических факторов, отмечаются в сланцах, сложенных мелкозернистыми разностями слюды, образующей неравномерные скопления. Чешуйки слю-

Рис. 72. Зависимость изменения содержания радиогенного аргона от количественного соотношения вторичных структурных фаз, образованных при гидратации биотита Ахтенско-Александровской зоны (Южный Урал).

Отношение биотитовой фазы: I—к смешанно-слоистой фазе, составленной упорядоченным чередованием слоев биотита и вермикулита, II—к вермикулитовой, III—к сумме вермикулитовой и смешанно-слоистой



ды в них значительно изогнуты и характеризуются отсутствием взаимной ориентировки. Рентгеновское изучение этой группы слюд показало, что они представлены типичным биотитом ($d_{001} = 1,00 - 1,01$ нм). Биотит обнаруживает дефектность структуры, выражающуюся в смещении элементарных слоев (или плоских сеток внутри слоев) вдоль плоскости спайности и в их изгибе. Возраст этого биотита оказался наибольшим—1692—1822 млн лет.

Следующий этап изменения слюд заключается в перекристаллизации мелкочешуйчатых разностей (размер частиц $10^{-1} - 10^{-2}$ мм), в результате которой размер чешуек постепенно укрупняется до 1—3 мм, и они приобретают хорошо выраженную взаимную параллельность ориентировки. Перекристаллизованные слюды представлены также типичным биотитом. Перекристаллизация привела к устранению изгиба слоев и значительно уменьшила их разориентировку. В ходе этого процесса теряется более половины радиогенного Ag и перекристаллизованный биотит обнаруживает возраст, равный уже 786—882 млн лет. Полученные цифры значений возраста, естественно, нельзя принимать за время перекристаллизации, так как нет уверенности в полной потере Ag биотитом в момент перекристаллизации.

Следующее, более позднее изменение, которое претерпевает ахтенский биотит, заключается в гидратации (вермикулитизации) описанной перекристаллизованной разности. В процессе гидратации K и Na замещаются водой, иногда и Ca . Аргон при этом если и теряется, то в непропорционально меньших количествах по сравнению с потерей K , в результате при вычислении изотопного возраста такого биотита получают самые различные цифры. Структурные исследования фазового состава гидратированного биотита показали, что в процессе гидратации образуется вермикулит ($d_{001} = 1,4$ нм) и смешанно-слоистая фаза ($d_{001} = 1,4 + 1,0$ нм) с упорядоченным чередованием слоев биотита и вермикулита.

Сопоставление степени и характера изменения биотита с поведением Ag при этом показывает, что чем выше степень вермикулитизации, тем больше относительный вынос K по сравнению с выносом Ag . Вообще, увеличение любой из вторичных фаз по отношению к первичной биотитовой приводит к смещению равновесия между радиогенным аргоном и ^{40}K в сторону преобладания аргона (рис. 72).

Слюдянское флогопитовое месторождение располагается в толще докембрийских метаморфических пород Прибайкалья. Радиологические

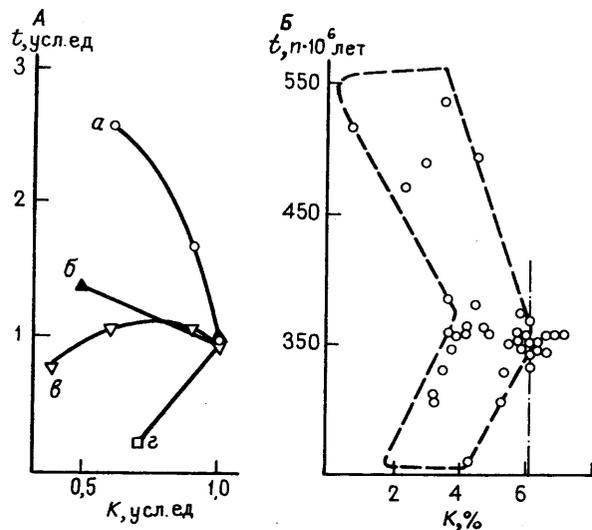


Рис. 73. Влияние уменьшения содержания К в слюдах на искажение цифр изотопного возраста.

А: а – биотит Ахтенско-Александровской зоны на Урале, б – биотит из оторочек гранитных пегматитов Сысерти, Урал, в – флогопит Слюдянского месторождения, Прибайкалье, г – биотит из сланцев Средней Азии; Б – биотит гранитоидов Милотинско-Михайловского комплекса, Южное Зауралье

определения возраста флогопита отличаются значительными расхождениями. Исследованные слюды этого месторождения представлены гидратированными разновидями флогопита. Процесс гидратации флогопита Слюдянского месторождения такой же, как и у ахтенских слюд, т. е. сопровождается замещением К и Na в межпакетных положениях водой и Са. Но в противоположность ахтенским слюдам гидратация слюдянского флогопита вызывает преимущественно потерю Ag, в результате чего расчетные значения изотопного возраста снижаются от 460–516 млн лет до 352 млн лет. Рентгенографическое изучение фазового состава исследуемых проб позволило установить, что в результате гидратации возникают вермикулит и фаза с неупорядоченным чередованием флогопитовых и вермикулитовых слоев.

Изменение содержания Ag в зависимости от наличия вновь образующихся фаз носит сложный характер. Наиболее четко устанавливается корреляция между увеличением содержания неупорядоченной смешанно-слоистой фазы гидрослюды и потерей Ag. Таким образом, гидратация триоактаэдрических слюд (биотита и флогопита), приводящая к образованию вермикулита и смешанно-слоистых фаз, может по-разному влиять на степень сохранности Ag в гидратированной слюде и тем самым на искажение цифр изотопного возраста, определяемого по этой слюде. Большое значение при этом имеет характер строения смешанно-слоистых фаз, представленных смесью флогопита или биотита, с одной стороны, и образующегося по ним вермикулита, с другой. В случае

образования упорядоченной смешанно-слоистой фазы радиогенный Ag может сохраняться, что при вынесенном непропорционально аргону калии приводит к значительному завышению возраста. При образовании неупорядоченной смешанно-слоистой фазы, наоборот, Ag выносится в большем количестве по сравнению с К, и, таким образом, получаются заниженные цифры возраста. В частном случае при процессе вермикулитизации отношение Ag/К может сохраняться, и возраст искажен не будет. Это может происходить, вероятно, только тогда, когда в структуре новообразованной гидрослюды отсутствует смешанно-слоистая фаза. Следовательно, при использовании слюд для определения изотопного возраста К-Ag методом необходим контроль в каждой пробе за степенью изменения слюды. Простейший вид контроля – определение содержания К в пробе. Влияние уменьшения содержания К на искажение цифр возраста показано на графике рис. 73. Многочисленные данные, относящиеся к биотиту интрузивных и метаморфических пород Урала, свидетельствуют, что для получения наименее искаженных результатов не следует использовать пробы, в которых содержание К ниже 6% (см. рис. 73).

Влияние изменения минералов-носителей, происходящих во время их существования, на точность и достоверность К-Ag определений изотопного возраста может быть проиллюстрировано, помимо слюд, и на других минералах и минеральных образованиях.

Вулканическое стекло

На вулканическом стекле хорошо видно, как обычные изменения могут влиять на сохранность Ag и цифры возраста. Полученные результаты методических исследований выходят за рамки собственно стекол. Использование вулканических стекол и пород стекловатой структуры для К-Ag датирования ограничено рядом причин. Во-первых, присутствием в них избыточного ^{40}Ar , характерного для молодых вулканических пород с небольшими содержаниями К; избыточный аргон располагается в газовой-жидких включениях, а также в пределах кристаллической решетки минералов и стекла и в различных ее нарушениях. Во-вторых, предполагается, что вулканические породы, содержащие в своем составе более 75% стекла или характеризующиеся содержанием H_2O^+ более 1%, непригодны для К-Ag датирования, так как самопроизвольно теряют радиогенный аргон в течение своей геологической жизни. Замечено, что такие породы с заниженными значениями возраста несут следы наложенных низкотемпературных изменений: аргиллизации, девитрификации, гидратации.

Анализ данных, относящихся к обсидианам, позволяет достаточно определенно установить нижний предел (начало) гидратации стекол. Вода обсидианов в количестве 0,3–0,5% является первичной магматической водой. Процесс гидратации обсидианов приводит к образованию по ним перлитов, в которых содержание H_2O^+ достигает 10% и более. О времени гидратации существуют различные мнения: одни исследователи полагают, что процесс гидратации происходит на поздних стадиях остывания лавы, другие – что этот процесс длительный, идет в течение всего геологического времени, а возможно, и до настоящего

момента. При датировании пород стекловатой структуры достоверность возрастных значений по стеклам оценивается либо сопоставлением с возрастом вкрапленников биотита и плагиоклаза, либо исходя из общих геологических представлений о возрасте пород.

С целью изучения возможности использования стекловатых вулканических пород в геохронологии и влияния степени гидратации на сохранность Ag в стекле проведено исследование подушечной лавы трахибазальта из Сакмарской зоны Мугоджар эйфельского времени, что отвечает возрасту 370–380 млн лет.

Из подушки размером 20 × 25 × 30 см была взята средняя часть, которая была поделена на отдельные блоки. В каждом блоке определялось содержание K₂O, Na₂O, CaO, H₂O⁺, H₂O⁻, а по некоторым – P₂O₅; был рассчитан также изотопный возраст, проведено микроскопическое и рентгенометрическое изучение стекловатого мезостаза и продуктов его изменения. Изученная подушка сложена породой трахибазальтового состава стекловатой структуры с редкими порфиоровыми выделениями пироксена и различным количеством кристаллитов, неравномерно рассеянных в основной массе. Вулканическое стекло характеризуется весьма высокой степенью гидратации. Обычно содержание воды в таких породах редко превышает 8–9% (по массе). По данным Н. Волянюка из 364 анализированных вулканических стекол из различных районов Советского Союза и мира лишь в единичных случаях содержание воды было несколько выше 10%. В стеклах Мугоджар количество воды по разрезу подушки 8,83–15,37% H₂O⁺ (табл. 39). При термическом анализе выявлены типичные для «перлитовой» воды эндотермические эффекты при 160–190 и 320–340 °С.

Гидратация вулканического стекла по разрезу подушки протекает весьма неравномерно и приводит к выносу щелочных металлов. Содержания K₂O и Na₂O по мере насыщения водой уменьшаются от 3,15 и 2,89% до 0,63 и 1,40% соответственно; коэффициент обратной корреляции H₂O⁺ с суммой K₂O + Na₂O достигает 0,9. Содержание CaO подвержено меньшим колебаниям (в пределах 6–5%), но остается та же тенденция к выносу его по мере увеличения воды (см. табл. 39). В целом, характер гидратации стекла по разрезу изученной подушки аналогичен повсеместно проявленной закономерности – повышенные содержания воды в периферических частях и более низкие в центральных частях тела, сложенного стекловатой породой; центральная часть подушки (проба 8) характеризуется минимальным количеством H₂O⁺ – 8,83% и наибольшим содержанием щелочных металлов – 5,49 (K₂O – 3,15%); по направлению к краям подушки количество H₂O⁺ возрастает до 15,37%, а оксидов щелочных металлов падает до 2,12%. В такой же последовательности по разрезу подушки варьирует как содержание ⁴⁰Ag – от 49,55 до 3,16–4,18 · 10⁻⁹ г/г, так соответственно и значение К-Аг возраста – от 220–260 млн лет до 78 млн лет (см. табл. 38). Наибольшее значение соответствует лишь перми, т.е., в целом, К-Аг возраст стекловатой подушки значительно занижен по сравнению с биостратиграфическим (поздний эйфель – 370–380 млн лет). Характер колебаний содержания Ag и возраста передает тенденцию их уменьшения в зависимости от степени гидратации, от степени замены калия водой.

Таблица 39

Содержания некоторых компонентов по разрезу трахибазальтовой подушки и минеральный состав продуктов изменения стекла

Номер блока	Химический состав, %					H ₂ O ⁻	Минеральный состав, %	⁴⁰ Ag _{рап} , нг/г	Возраст, млн. лет
	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	H ₂ O ⁺	P ₂ O ₅				
1	1,96	2,75	6,06	10,40	0,506	1,71	Адуляр + ортоклаз (50–60); анальцит (25–30)*	25,84	220
2	1,07	2,89	6,00	11,80	He опр.	2,09		12,49	196
3	0,98	2,89	5,78	12,07	»	2,37		11,44	196
4	0,94	2,48	5,60	12,41	»	2,45		11,86	212
5	0,70	2,62	5,60	12,78	»	3,09	Анальцит (50–60); стерреттит (40–50)	3,45	78
6	0,85	1,40	5,78	12,36	»	2,66		6,69	134
7	1,16	1,82	5,60	12,66	»	2,71		49,55	260
8	3,15	2,34	5,72	8,83	0,458	1,71	Адуляр + ортоклаз (50–60); анальцит (25–30)	18,80	246
9	1,27	2,68	6,17	10,96	He опр.	1,36		5,61	122
10	0,84	2,48	5,72	13,48	»	2,88		4,18	114
11	0,63	1,49	4,26	15,37	0,495	4,64	Анальцит (50–60); стерреттит (40–50)	13,38	225
12	0,99	2,42	5,92	12,16	He опр.	2,27			

* В небольшом количестве присутствует также стерреттит.

Однако, сохранность Ag и степень занижения возраста зависят не только от степени гидратации стекла, но в значительной мере и от структуры стекловатой породы, слагающей подушку. Стекло интенсивно девитрифицировано с образованием разнотипных кристаллитов, представляющих собой комплекс вторичных минералов, неравномерно рассеянных в стекловатой основной массе.

Девитрификация вулканического стекла также приводит к преимущественной потере радиогенного Ag по отношению к K и занижению возрастных значений. В итоге содержание H_2O^+ в породах стекловатой структуры может характеризовать степень достоверности возраста этих пород лишь в первом приближении. Поэтому гидратированные породы стекловатой структуры не могут использоваться при K-Ag датировании, и к значениям возраста, полученным по породам, содержащим в своем составе вулканическое стекло и несопровождающимся химико-минералогическим изучением, следует относиться с большой осторожностью.

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗЕРНА

Большое влияние на достоверность возрастных цифр оказывает природная величина зерна минерала-носителя. Это установлено на большом числе опытных геолого-минералогических данных. Из-за благоприятной величины зерна хороши все минералы пегматитов, и, наоборот, резкий разбой цифр, полученных по минералам, например, метаморфических пород, в первую очередь, обусловлен обычной для них малой величиной зерна, их неравнозернистостью.

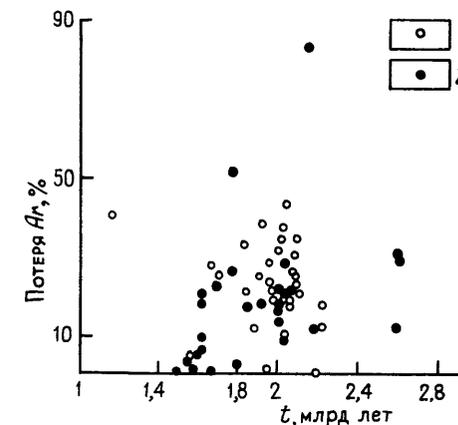
Полевые шпаты

Полевые шпаты по сравнению со слюдами, амфиболами и некоторыми другими калийсодержащими минералами значительно хуже сохраняют радиогенный Ag и обычно дают искаженные, более молодые цифры изотопного возраста. Наши данные, основанные на сопоставлении цифр возраста, полученных по сосуществующим полевым шпатам (калиевому и плагиоклазу) и слюдам нескольких десятков проб докембрийских интрузивных и метаморфических пород, показывают весьма значительный диапазон расхождения возрастных значений. Калиевый полевой шпат дает значения, отклоняющиеся в сторону уменьшения от значений, полученных по одновозрастной слюде из той же пробы, в пределах 0–83,5%; в среднем, возраст в данном случае занижается на 18,5%. Возраст значения, полученные по плагиоклазу, отклоняются в более низких пределах (0–43%), но средний процент отклонения несколько более высокий, чем у калиевого полевого шпата, и составляет 22,7%. На рис. 74 видно, что рой точек, относящихся к плагиоклазу, располагается заметно выше точек калиевого полевого шпата. Здесь же наблюдается слабая, но явная зависимость степени «омоложения» возраста полевого шпата от изотопного возраста анализируемой пробы (по сравнению с данными по слюде).

В верхнепалеозойских гранитоидах Горного Алтая занижение цифр возраста, полученных по полевному шпату, по сравнению с данными по

Рис. 74. Отклонение возраста полевого шпата от возраста слюды в докембрийских породах, выраженное через потерю аргона полевыми шпатами:

1 – калиевый полевой шпат; 2 – плагиоклаз



слюдам колеблется в пределах 0–38%, составляя в среднем по 10 пробам 16,9% – величину, близкую к средней цифре потери Ag докембрийскими калиевыми полевыми шпатами, возраст которых во много раз превышает возраст горноалтайских гранитоидов.

Весьма неравномерное занижение возраста по неизменным полевым шпатам обусловлено влиянием крупности (размером) их кристаллических зерен в породе. Естественно, что в данном случае размер зерна обязательно должен отвечать тому минимальному пути, который проходит диффундирующая частица (атом Ag) по кристаллической решетке до первого стока. Последним может оказаться и тончайшая трещина, незаметная под микроскопом, или другое несовершенство кристалла, способное прервать непрерывную миграцию частиц. Но, поскольку измеряемый эффект потери Ag – эффект кумулятивный, отражающий миграцию Ag из многих точек зерен, получаемые усредненные значения довольно отчетливо отражают указанную зависимость. Для полевого шпата метаморфических пород Воронежского кристаллического массива (рис. 75) установлено, что зерна размером больше $a_{max} = 0,67$ мм полностью сохраняют радиогенный Ag, а меньше $a_{min} = 0,15$ мм полностью его теряют. Цифры относительных занижений отношений Ag/K для частиц размером 0,67–0,15 мм будут варьировать в соответствии с уравнением

$$\frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{T_m}{T_0} + \sqrt{\frac{dt}{\pi} \cdot \frac{1}{a}},$$

где T_0 – истинное, неискаженное значение возраста; T – измеренное значение; $T_m = T_0 - T$.

В рассматриваемом случае значения a_{max} и a_{min} для плагиоклаза будут равны 0,72 и 0,37 мм, а для гиперстена – соответственно 0,44 и 0,26 мм. Расчетные кривые зависимости потери Ag от радиуса зерен полевого шпата для двух интервалов времени и двух температур приведены на рис. 76.

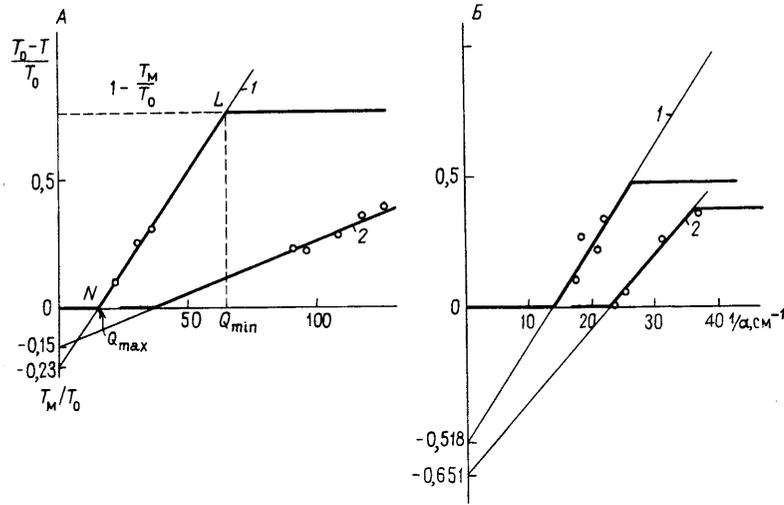


Рис. 75. Зависимость относительного занижения возраста от обратной величины радиуса зерен (a):
 А – полевых шпатов метаморфических пород Смородинского (1) и Юбилейного (2) участков Воронежского кристаллического массива; Б – зерен плагиоклаза (1) и гиперстена (2) из габбронорита Смородинского участка Воронежского кристаллического массива

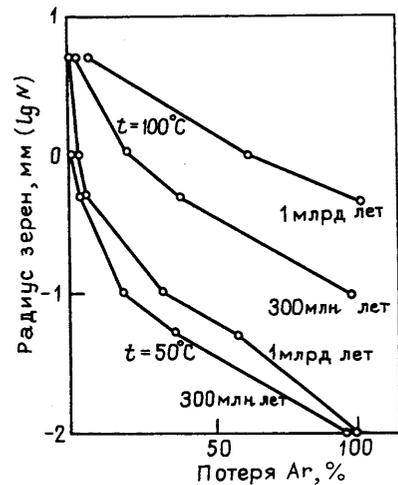
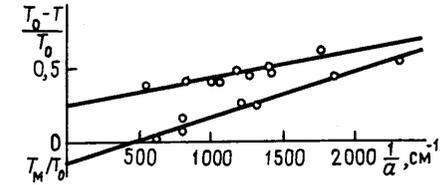


Рис. 76. Зависимость потери аргона от радиуса зерен полевых шпатов

Слюды

Как показали специальные исследования слюд метаморфических пород, вмещающих пегматитовые поля Кольского полуострова и Восточного Саяна, размер частиц слюды также влияет на сохранность Ar . Это, в частности, приводит к такому необъяснимому, на первый взгляд,

Рис. 77. Зависимость относительного занижения возраста от обратной величины полутолщины пластинок биотита ($1/a$) метаморфических пород Восточного Саяна



факту, как появление цифр возраста вмещающих пород, меньших по сравнению с возрастом секущих их гранитных пегматитов. В отличие от возрастных данных по минералам собственно пегматитов, датировки по слодам вмещающих метаморфических пород почти всюду дают шлейф возрастных значений в сторону занижения. Чтобы разобраться в этом явлении, мы попытались проанализировать зависимость относительного занижения отношений Ar/K от обратной величины крупности зерна – в данном случае толщины (а точнее полутолщины) пластинок слюды в амфиболитах, гнейсах и сланцах, вмещающих пегматиты Вороньих Тундр, Урагубско-Шуйской полосы, поля Ены на Кольском полуострове, а также Восточного Саяна. Для измерения размеров выделений слюды из каждого образца (пробы) было изготовлено по несколько разноориентированных шлифов с целью достижения достаточной представительности. Средний размер брался по 150–200 замерам чешуек слюды, ориентированных перпендикулярно плоскости шлифа.

Полученные зависимости достаточно наглядно иллюстрируются графиками рис. 77, из которых следует, что для биотита Вороньих тундр, например, критическая толщина пластинок 0,066 мм, а для слюды из амфиболитов Восточного Саяна – 0,046 мм. Пластинки (чешуйки слюды), толщина которых больше этого размера, полностью сохраняют аргон (конечно, в интервале определяемого времени), а меньше этого размера – заметно теряют Ar , и они практически непригодны для определения возраста.

Из всего сказанного о влиянии возможных изменений слюд и размеров их пластинок на точность и достоверность определений возраста $K-Ar$ методом вытекает один важный практический вывод: наиболее достоверные датировки $K-Ar$ методом по слодам могут быть получены при использовании слюд с содержанием K не ниже 6% при толщине пластинок более 0,05 мм.

ОБ ИЗБЫТОЧНОМ АРГОНЕ

Причиной искажения возраста может быть также избыточный Ar . Однако это явление распространено не так широко, и в слодах избыточный Ar достоверно пока нигде в мире не установлен. Весьма легкое отношение к этой проблеме некоторых геохронологов создало из избыточного Ar нечто вроде жупела, отпугивающего от $K-Ar$ метода геологов, мало посвященных в сущность вопроса.

В каждом отдельном случае наличие избыточного Ar , устанавливаемое обычно в плагиоклазах и некоторых других бескальциевых минералах, должно быть обязательно подтверждено параллельными геолого-петро-

логическими и химико-минералогическими исследованиями, так как его появление – акт не изолированный. Избыточный Ag фиксируется совместно с другими газами (в первую очередь, обычными) предпочтительно на путях прохождения газовых струй. Поэтому такие данные, как большие значения потери при прокаливании, содержания воды, угольной кислоты и любых других обычных газов должны безусловно настораживать.

Массовое изучение газовой составляющей горных пород и руд на Урале и в других регионах показывает, что Ag, как и He, всегда присутствует в порах пород и минералов. Его содержание в отдельных пробах достигает 0,2 мл/кг, меняясь от пробы к пробе на два и более порядка. Ag всегда сопутствуют N и другие газы также неатмосферного происхождения. Установлено, что содержание газов в этом случае находится в прямой зависимости от степени пористости, точнее от содержания ультрапор размером менее $5 \cdot 10^{-7}$ см. Адсорбированный Ag, как известно, выделяется при дроблении и растирании пробы уже при комнатной температуре. Тренировка пробы перед измерением при температуре до 20°C еще более очищает ее от этого Ag.

Избыточный Ag в плагиоклазе содержится в пузырьках газовых микровключений. Доказательством этому служит отчетливая прямая зависимость количества измеряемого Ag от степени измельчения пробы. Так, при исследовании плагиоклаза габбронорита Кусинского титаномагнетитового месторождения на Южном Урале установлено, что при переходе от фракции +0,25 мм к фракции –0,06 мм содержание Ag в пробе, показывающей расчетный возраст около 8 млрд лет, уменьшается в 3 раза (на 66,9%, а в пробе, возраст которой 4,5 млрд лет – на 2/5 (на 39,3%). В пробе без избыточного Ag, возраст которой около 3 млрд лет, уменьшения его содержания с измельчением не происходит.

Количество выделяемого избыточного Ag при нагревании зависит от температуры. Оно увеличивается с ее ростом, являясь величиной постоянной при каждой данной температуре. Равновесие достигается через несколько часов. Характерно, что чем крупнее фракция, тем больше выделяется избыточного Ag при нагревании. Это вполне объяснимо опять-таки при условии его нахождения в микровключениях: в более крупных фракциях его больше сохраняется после дробления и истирания. В заключение необходимо еще раз отметить, что хотя мы затронули далеко не все возможные причины искажения K-Ag дат, но уже приведенных фактических данных более чем достаточно для утверждения о необходимости тщательного химико-минералогического контроля всех проб, поступающих для определения возраста K-Ag методом.

РУБИДИЙ-СТРОНЦИЕВАЯ СИСТЕМА

Соотношение материнского ^{87}Rb и дочернего ^{87}Sr в различных геологических образованиях в настоящее время приобрело большое не только геохронологическое, но и генетическое значение. Об этом уже свидетельствовали данные, приведенные в гл. V. Для выявления достаточно объективных зависимостей и получения устойчивых характеристик нами, совместно с Г. И. Кондрашковой и Р. И. Лутковым, было

проведено статистическое изучение Rb-Sr параметров. Генеральная выборка, включающая в себя данные по 1719 различным геологическим объектам, явилась вполне репрезентативной: определения изотопного возраста по породе в целом с изохронной оценкой первичного отношения изотопов Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), выполненные в 40 лабораториях европейских стран, США, Канады, Японии и Австралии, охватывают все распространенные типы магматических и метаморфических пород, развитых на всех континентах земного шара.

ГРАНИТОИДЫ

Статистическая выборка различных гранитоидов (диориты, кварцевые диориты, гранодиориты, монцититы, биотитовые граниты, аляскиты, щелочные граниты, а также гранитные пегматиты), включающая в себя около 700 значений возраста и величин $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$, отчетливо расчленилась не только на шесть дискретных возрастных групп, но и на генетические ряды, образующие в координатах возраст – $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ семейства из пяти кривых, отличающихся различной скоростью увеличения $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ с уменьшением возраста (рис. 78).

Возрастные группы гранитоидов отвечают общеизвестным тектономагматическим циклам и перемежаются с периодами покоя, особенно заметными между рифейским и герцинским, а также верхне- и нижнепротерозойскими циклами. В общем плане магматические события на всех континентах проявлены довольно синхронно. Наиболее древняя группа гранитоидов, зафиксированная Rb-Sr методом, отвечает временному интервалу 3,4–2,9 млрд лет с максимумом активности 3,1 млрд лет. В то время были заложены ядра древнейших щитов Земли –

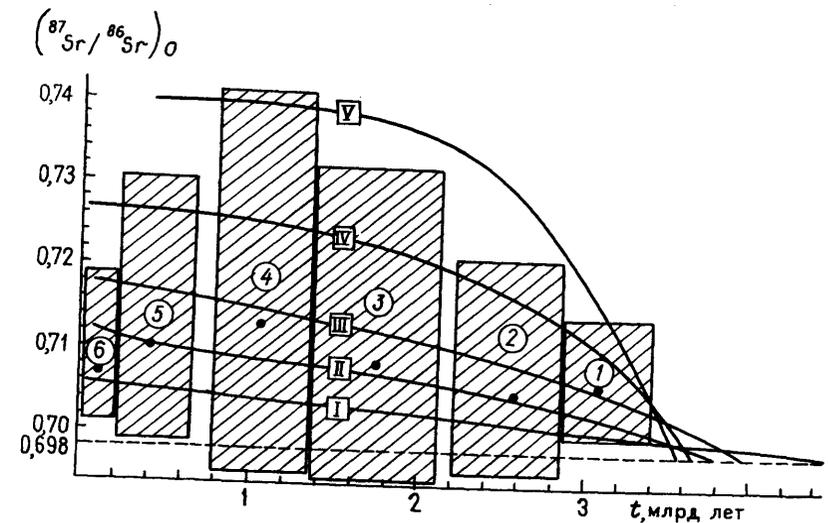


Рис. 78. Генетические ряды (I–V) и возрастные группы (цифры в кружках 1–6) гранитоидов

Южно-Африканского, Канадского, Австралийского и Индийского. Гнейсы Гренландии, Лабрадора и Южной Африки устойчиво показывают еще более древний Rb-Sr возраст — 3,6–3,9 млрд лет (С. Мурбат и др., 1977). Х. Баадсгаардом и другими для гнейсов Амитсок (Гренландия) получены цифры, превышающие 4 млрд лет (4,07–4,12). Эти древнейшие образования, как гранитоиды, так и гнейсы, отличаются наиболее низкими отношениями ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀, лежащими в пределах 0,698–0,701.

Следующая эпоха тектоно-магматической активности охватила период от 2,9 до 2,2 млрд лет с максимумом в 2,6 млрд лет. Это была эпоха бурного роста щитов и платформ с внедрением колоссальных масс гранитов. В данном интервале с удивительной для такой древности компактностью располагаются определения со всех континентов земного шара. На верхнепротерозойский этап приходится два крупных тектоно-магматических цикла: выборгский и прикамский. Затем последовали в рифейский этап объединенные разбросом гренвильский и катангский циклы, в палеозое — герцинский и каледонский, в мезокайнозойе — киммерийский и альпийский.

Таким образом, периодичность возрастных этапов Rb-Sr геохронометрии гранитов (табл. 40) близка к периодичности тектоно-магматических циклов, выделяющихся по пегматитовой шкале (см. табл. 37). В ней только, как и следовало полагать, менее четки границы между отдельными соседними циклами, некоторые из них сливаются. Правда, и по пегматитам выборгский и карельский циклы не разделяются.

В Rb-Sr систематике гранитоидов важна не столько их возрастная группировка, сколько расчленение на *генетические ряды*. Все генети-

Таблица 40

Возрастные группы гранитоидов, млн лет								
Группы	Число наблюдений	Среднее значение	Стандартное отклонение	Точность определения среднего	Коэффициент		Пределы значений	
					асимметрии	эксцесса	толерантные	эмпирические
6	135	105	45	±8	-0,16	-0,02	27–209	39–218
5	233	406	106	±14	-0,14	-0,25	224–643	249–678
4	74	1047	142	±33	-0,12	-0,19	793–1365	747–1350
3	134	1752	186	±32	0,00	-0,19	1370–2114	1376–2150
2	98	2586	158	±32	+0,13	-0,02	2224–2862	2180–2880
1	17	3092	131	±67	-0,18	-0,18	2869–3400	2940–3420

Группы	Этапы (циклы)
6	Мезокайнозойский (альпийский и киммерийский)
5	Палеозойский (герцинский, каледонский)
4	Рифейский (гренвильский)
3	Верхнепротерозойский
2	Нижнепротерозойский
1	Архейский

ческие ряды в равной степени повторяются на всех континентах и не могут быть объяснены латеральной неоднородностью строения мантии и коры. От первого ряда к пятому последовательно возрастает первичное отношение изотопов Sr (табл. 41) и падает общее количество определений: для первого генетического ряда оно составляет несколько

Таблица 41

Параметры распределения ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ по генетическим рядам в возрастных группах гранитоидов

Группы	Число наблюдений	Среднее значение	Стандартное отклонение	Точность определения среднего	Коэффициент		Толерантные пределы от — до
					асимметрии	эксцесса	
I генетический ряд, n = 373							
6	116	0,7059	0,0016	±0,0003	+0,03	-0,17	0,7026–0,7090
5	112	0,7050	0,0013	±0,0002	+0,08	-0,21	0,7022–0,7074
4	26	0,7038	0,0013	±0,0005	+0,14	-0,08	0,7008–0,7060
3	62	0,7026	0,0013	±0,0003	-0,05	-0,16	0,7001–0,7053
2	55	0,7012	0,0008	±0,0002	-0,13	-0,13	0,6998–0,7030
1	2	0,6985	—	—	—	—	—
II генетический ряд, n = 167							
6	13	0,7120	0,0019	±0,0011	-0,07	-0,38	0,7084–0,7161
5	78	0,7102	0,0018	±0,0004	-0,10	-0,15	0,7069–0,7142
4	15	0,7078	0,0011	±0,0006	+0,14	-0,20	0,7054–0,7102
3	36	0,7070	0,0014	±0,0005	-0,11	-0,44	0,7045–0,7101
2	22	0,7045	0,0008	±0,0004	+0,09	+0,18	0,7027–0,7060
1	3	0,7021	0,0002	±0,0005	-0,33	+0,33	0,7018–0,7026
III генетический ряд, n = 77							
6	3	0,7181	0,0028	±0,0070	-0,33	-0,33	0,7139–0,7255
5	23	0,7170	0,0014	±0,0006	-0,04	-0,48	0,7143–0,7199
4	15	0,7149	0,0035	±0,0019	-0,07	-0,47	0,7084–0,7224
3	19	0,7129	0,0016	±0,0008	-0,05	-0,16	0,7095–0,7159
2	10	0,7093	0,0018	±0,0013	0,00	-0,40	0,7057–0,7129
1	7	0,7058	0,0012	±0,0011	+0,14	-0,43	0,7022–0,7071
IV генетический ряд, n = 42							
6	3	0,7267	0,0022	±0,0055	+0,33	-0,33	0,7201–0,7296
5	9	0,7266	0,0027	±0,0021	+0,10	-0,33	0,7206–0,7315
4	9	0,7253	0,0029	±0,0022	+0,11	-0,33	0,7188–0,7305
3	8	0,7226	0,0033	±0,0028	0,00	-0,25	0,7164–0,7296
2	8	0,7160	0,0022	±0,0018	-0,25	+0,25	0,7125–0,7215
1	5	0,7105	0,0011	±0,0014	+0,20	+0,20	0,7078–0,7123
V генетический ряд, n = 32							
6	—	—	—	—	—	—	—
5	11	0,7378	0,0029	±0,0024	0,00	-0,50	0,7320–0,7436
4	9	0,7400	0,0038	±0,0040	0,00	-0,33	0,7324–0,7476
3	9	0,7383	0,0044	±0,0046	+0,33	-0,33	0,7252–0,7442
2	5	0,7303	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	—	—	—

более половины всей выборки (54%), при переходе к каждому последующему ряду оно уменьшается примерно вдвое. Это семейство родственных кривых, как и для большинства природных процессов, лучше всего аппроксимируется экспоненциальной зависимостью вида $y = C - ae^{bx}$, поскольку уравнение радиоактивного распада представляет собой также экспоненту

$$({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{\text{совр}} = \left[\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_0 - \left(\frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{совр}} \right] + \frac{{}^{87}\text{Rb}}{{}^{86}\text{Sr}_{\text{совр}}} e^{\lambda t}.$$

Все кривые генетических рядов с увеличением возраста обнаруживают отчетливую тенденцию к сближению между собой, пересекая временную ось, отвечающую изначальному $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{00}$ – началу становления нашей планеты как геологического тела, т.е. минимально возможному первичному отношению, большинством исследователей принимаемому равным 0,699, в то же время ряд данных свидетельствует, что это минимальное значение может быть и более низким – 0,698.

Кривые генетических рядов описываются уравнениями:

$$\text{I. } ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0 = 0,7056 - 0,0017 \cdot 10^{-9t}, \text{ при } ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{00} = 0,698; \\ t = 4,45 \cdot 10^9 \text{ лет, при } 0,699 \ t = 3,9 \cdot 10^9 \text{ лет.}$$

$$\text{II. } ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0 = 0,7160 - 0,005129e^{0,32 \cdot 10^{-9}t}; \\ t_{0,698} = 3,925 \cdot 10^9 \text{ лет, } t_{0,699} = 3,75 \cdot 10^9 \text{ лет.}$$

$$\text{III. } ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0 = 0,7226 - 0,004732e^{0,4062 \cdot 10^{-9}t}; \\ t_{0,698} = 4,06 \cdot 10^9 \text{ лет, } t_{0,699} = 3,96 \cdot 10^9 \text{ лет.}$$

$$\text{IV. } ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0 = 0,7287 - 0,001531e^{0,808 \cdot 10^{-9}t}; \\ t_{0,698} = 3,71 \cdot 10^9 \text{ лет, } t_{0,699} = 3,67 \cdot 10^9 \text{ лет.}$$

$$\text{V. } ({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0 = 0,7410 - 0,00016e^{1,5876 \cdot 10^{-9}t}; \\ t_{0,698} = 3,54 \cdot 10^9 \text{ лет, } t_{0,699} = 3,51 \cdot 10^9 \text{ лет.}$$

Все генетические ряды состоят качественно из одного и того же набора разновидностей гранитоидов при закономерном росте $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0$ с увеличением содержания кремнекислоты, т.е. в рядах с более высокими первичными отношениями изотопов Sr возрастает роль более кислых пород.

Первый (I) генетический ряд передается прямой линией, которая может рассматриваться частным случаем экспоненты при условии постоянства отношения Rb/Sr. Точки гранитоидов, относящиеся к этому ряду, располагаются в поле океанических базальтов. Величины $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0$ в данном ряду колеблются от 0,6985 до 0,7086 со средним значением – 0,7041. К этому ряду принадлежит большое количество крупных гранитных форм – батолитов. Они отмечаются во всех возрастных группах, но наиболее типичны для фанерозоя. Внедрение их происходило почти одновременно на всех континентах, и они имеют одинаковое (близкое) среднее отношение изотопов Sr (Африка, Австралия, США, Канада, КНР, Италия и др.). С гранитоидами первого ряда

связаны определенные типы рудных месторождений: медно- и молибден-порфировые, скарново-полиметаллические, скарново-шеелитовые, золото-кварцевые.

Второй (II) генетический ряд объединяет гранитоиды со средним первичным отношением изотопов Sr, равным 0,7086 с колебаниями от 0,7033 до 0,7141. В этом ряду увеличивается роль биотитовых лейкократовых гранитов и резко снижается доля диоритов и кварцевых диоритов. Заметной связи рудных месторождений с гранитоидами этого ряда не обнаружено.

В третьем (III) генетическом ряду среднее первичное отношение изотопов Sr достигает 0,7135 с колебаниями от 0,7052 до 0,7210. Здесь по-прежнему преобладают биотитовые граниты, особую роль приобретают лейкократовые и аляскитовые граниты (27%), с которыми связаны редкометалльные месторождения олова и вольфрама жильного и грейзенового типов.

По количеству определений (6%) четвертый (IV) генетический ряд среди гранитоидов играет небольшую роль. Помимо обычных биотитовых гранитов (38%), он содержит максимальные количества лейкократовых и аляскитовых гранитов (31%); присутствуют в нем также пегматиты (17%) и щелочные разности (7%). Все эти породы имеют очень высокое первичное отношение изотопов Sr: среднее 0,7214, при разбросе от 0,7076 до 0,7305, что свидетельствует о длительной и сложной истории их формирования. Общее количество подобных пород на Земле невелико, но с ними связано большое число рудных месторождений, в частности жильных и грейзеновых месторождений олова и вольфрама, отмечаются касситерит-сульфидные месторождения, многочисленные месторождения редкометалльных и ураноносных пегматитов, флюорита. Это высокопродуктивный генетический ряд.

Самый малочисленный пятый (V) генетический ряд объединяет пегматиты (59%), лейкократовые аляскитовые граниты (19%) и биотитовые граниты (16%). Среднее значение $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_0$ равно 0,7380, колебания от 0,7288 до 0,7456. Граниты и пегматиты практически ложатся на одну кривую. Пегматиты в большинстве случаев несут промышленную редкометалльную минерализацию.

Обращает на себя внимание интересная особенность кривых первых трех генетических рядов. Все они в интервале от 400 до 100 млн лет загигаются кверху и последние точки по оси 106 млн лет явно не принадлежат данным экспонентам. Такой изгиб свидетельствует об изменении условий гранитообразования, нарушении равновесия в первоначальной системе в результате значительного дополнительного превышения содержания Rb над соответствующим содержанием Sr. Вполне возможно, что это отражает массовый рециклинг гранитоидов.

ВУЛКАНИТЫ

Среди прочих пород рассматриваемой выборки наибольшее число определений (536) относится к вулканитам, далее следуют гнейсы и другие метаморфиты (235), базиты и ультрабазиты (155) и щелочные

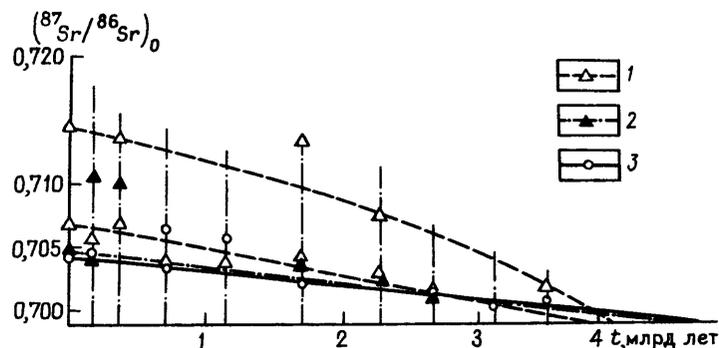


Рис. 79. Генетические ряды вулканитов:

1 — риолиты; 2 — андезиты; 3 — базальты; вертикальные линии — средние значения возрастных групп

породы (108). Несколько подробнее остановимся на вулканитах. Преобладают в нашей выборке молодые неизменные вулканиты (423 определения), излившиеся в палеогеновое время и позднее; 113 определений характеризуют более древние породы вплоть до 3,6 млрд лет, среди которых преобладают вулканиты зеленосланцевых поясов. 320 определений по молодым породам охарактеризованы петрохимически. Вулканиты распределены во времени четко неравномерно — эпохи максимальной вулканической активности Земли совпадают с известными тектоно-магматическими циклами. Подобное неравномерное проявление во времени, имеющее пульсационный характер, отмечается не только для вулканитов, но и для всех типов изверженных и метаморфических пород. При сравнении максимумов активности видна близость во времени проявления вулканических процессов и внедрения масс гранитоидов. Эпохи интенсивного метаморфизма постоянно предшествуют тем и другим.

По величине первичного отношения изотопов Sr основная масса вулканитов располагается в диапазоне величин 0,7010–0,7070. В этом интервале находится 90% вулканитов всех составов. К интервалу 0,7070–0,7200 приурочены преимущественно континентальные вулканиты кислого состава и щелочные вулканиты рифтовых зон. В каждом возрастном интервале были подсчитаны средние значения $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$, которые объединяются в естественные генетические ряды, представляющие собой семейство кривых, связанных экспоненциальной зависимостью, характерной для природных процессов (рис. 79). Подобные генетические ряды получены для всех разновидностей вулканических пород. В обобщенном виде они характеризуют развитие во времени вулканической деятельности нашей планеты. Линии базальтов и андезитов практически совпадают и соответствуют мантийному генетическому ряду.

Кислые вулканиты образуют два генетических ряда, отличающиеся величиной первичного отношения изотопов Sr и скоростью изменения этой величины во времени. Линии генетических рядов объединяют

Первичное отношение Sr древнейших пород

Породы	Число проб	Возраст, млн лет	Среднее $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$
Вулканиты	11	2560–3646	$0,7011 \pm 0,0014$
Гранитоиды	23	2640–3420	$0,7013 \pm 0,0011$
Гнейсы и кристаллические сланцы	13	2800–3858	$0,7015 \pm 0,0012$

породы со всех континентов Земли, так как они не являются следствием латеральной неоднородности. Базальтовый генетический ряд имеет низкое первичное отношение — среднее $0,7032 \pm 0,0007$, с диапазоном величин 0,7000–0,7068. Более низкое среднее первичное отношение имеют только ультраосновные породы первого генетического ряда — $0,7026 \pm 0,0014$, с диапазоном величин 0,6990–0,7048. Эти мантийные генетические ряды — эталоны, с которыми мы сравниваем остальные типы пород.

Все генетические ряды обнаруживают тенденцию к сближению между собой с увеличением возраста и пересекаются с временной осью на уровне изначального $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$, равного 0,699 в разных точках: базальтовый ряд — в точке 4,8 млрд лет, что, по-видимому, и обозначает время первичного зарождения вулканитов; кислые вулканиты пересекают временную ось в точке, близкой к 4 млрд лет, которая совпадает с точкой пересечения мантийных гранитоидов и, вероятно, фиксирует время образования древнейшей протокоры.

С увеличением возраста уменьшается разброс величин $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ и практически в интервале 2,6–3,0 млрд лет для всех вулканитов значения $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ становятся близкими. При сравнении с другими типами пород этого же возраста, например, с гранитоидами и метаморфическими породами, видно, что и последние дают такое же значение отношения $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ (табл. 42).

Такая близость отношений $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ разных типов пород, разной степени измененности и столь древнего возраста свидетельствует об их едином мантийном первоисточнике. Подобная сходимость результатов еще раз указывает, что даже сильно измененные породы сохранили до нашего времени достоверную информацию о возрасте и величине $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$.

Молодые вулканиты (0–50 млн лет) характеризуются рядом геохимических особенностей. Преобладающий тип как на континентах, так и на островных дугах и в океанах — толеитовые базальты, насыщенные или слабо пересыщенные кремнекислотой (SiO_2 48 ÷ 52%). В целом, континентальные, островодужные и океанические толеиты различаются между собой по ряду геохимических параметров, прежде всего по отношению $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$, которое самое низкое ($0,7033 \pm 0,0006$) в океанах, наиболее высокое ($0,7048 \pm 0,0012$) — на континентах и имеет промежуточное значение ($0,7040 \pm 0,0010$) на островных дугах.

Различие в величине первичного отношения обусловлено соответствующим увеличением от океанов к континентам содержания K, Rb и Sr, а также отношения Rb/Sr, что, по-видимому, характеризует разные

Максимумы магматической активности
в сопоставлении с эпохами метаморфизма

Группы	Средний Rb-Sr возраст, млн лет				
	гранитоиды	базиты и ультрабазиты	щелочные породы	вулканиты	гнейсы
10	—	4 ± 2	—	Современные	—
9	105 ± 45	112 ± 16	95 ± 60	177 ± 21	—
8	406 ± 106	484 ± 59	478 ± 123	389 ± 50	474 ± 162
7	—	—	—	712 ± 60	—
6	1047 ± 142	1224 ± 50	1210 ± 105	1160 ± 80	1170 ± 188
5	1752 ± 186	—	1546 ± 47	1722 ± 46	1797 ± 174
4	—	1957 ± 74	2087 ± 103	2307 ± 150	—
3	2586 ± 158	2702 ± 82	2716 ± 177	2679 ± 90	2812 ± 251
2	3092 ± 131	3250 ± 159	—	3152 ± 81	—
1	—	—	—	3533 ± 102	3695 ± 87

уровни зарождения всех магм. Эти уровни отличаются для континентальных толентов пониженным содержанием CaO и MgO, для островодужных – повышенным содержанием Al₂O₃ и пониженным TiO₂ и Na₂O, для океанических – повышенным содержанием Fe³⁺. Низкокальциевая подгруппа океанических толентов не имеет аналогов ни на континенте, ни на островных дугах. Они отличаются самым низким уровнем содержания K, Rb и Sr и самым низким отношением (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ = 0,7031 ± 0,00035, характеризующим родоначальную деплецированную верхнюю мантию, обедненную K и Rb.

Все континентальные разновидности вулканических пород имеют более высокое первичное отношение (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀, достигающее максимальных значений в кислых и щелочных разностях. Так, континентальные риолиты, представленные единой группой, имеют среднее (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ = 0,7082 ± 0,0047. Из всех кислых разностей только в островодужных дацитах наблюдаются две подгруппы и появление низкокальциевой (< 1,5%) разновидности с первичным отношением (0,7036 ± 0,0004), вполне сопоставимым с отношением для базальтов; на континентах подобные породы отсутствуют. Собственно щелочные базальты, содержащие K < 2% и Rb < 100 г/т, в океанах, на континентах и островных дугах имеют довольно близкие содержания K, Rb и отношения (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀, что, по-видимому, свидетельствует и о довольно близких условиях или уровнях их формирования в мантии.

Аномально высокие отношения (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ (среднее 0,7079) характерны для группы пересыщенных щелочами пород (тефриты, лейцититы, абсарокиты, и шошониты) и некоторых трахитов и фонолитов, у которых сумма щелочей более 10% [среднее (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ = 0,7108]. Развиваются они в Западно-Африканском рифте, Романо-Кампанской провинции Италии, в районе Эйфеля (ФРГ) и в других рифтовых зонах Земли. Это свидетельствует о наличии в земной коре особых условий (или уровней) формирования сильно обогащенных щелочами магм, которые не имеют аналогов ни в океанах, ни на островных дугах.

Все разнообразие вулканических пород связано единой линейной зависимостью. В координатах содержание Rb – содержание K все значения укладываются на одну прямую. Таким образом, все вулканиты – производные системы, управляемой едиными законами дифференциации вещества, обусловившей последовательное закономерное накопление K и связанного с ним Rb в верхних зонах мантии. Это привело и к определенной величине отношения (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀, отвечающей той или иной породе, зародившейся на определенной глубине в мантии или коре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Rb-Sr системы всех типов магматических и метаморфических пород характеризуются закономерно дискретным изменением соотношения параметров возраста и первичного отношения изотопов стронция – (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ с выделением естественных генетических рядов, различающихся скоростью изменения величины (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ во времени. Возрастная дискретность магматической активности видна в табл. 43.

Генетические ряды в равной степени повторяются на всех контин-

ентах и не связаны с латеральной неоднородностью коры и мантии. Число генетических рядов в каждом типе пород предопределяется размахом содержания Rb и величин (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀. Гранитоиды и гнейсы распадаются на пять рядов с интервалами величин (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀, равными 0,6985–0,7303 и 0,6973–0,7464 соответственно. Базиты и ультрабазиты образуют три генетических ряда в диапазоне значений (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ 0,6990–0,7142, тремя рядами характеризуются и вулканиты: первым – базальтовым и двумя последующими кислых разностей. Диапазон (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ составляет 0,7000–0,7130. Два генетических ряда щелочных пород укладываются в интервал значений (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀, равный 0,7021–0,7140.

Наибольшим распространением во всех группах пород пользуются образования первого генетического ряда. Этот ряд описывается прямой линией в координатах возраст – (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ и характеризуется наименьшими значениями первичного отношения изотопов Sr (табл. 44), а следовательно, и наиболее простой историей «чистой линии», непосредственной выплавки из мантии.

Таблица 44

Первичные отношения изотопов Sr первого генетического ряда

Породы	Число определенных, % от группы	Среднее (⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr) ₀	Толерантные пределы
Гранитоиды	54	0,7041 ± 0,0020	0,6985–0,7086
Гнейсы	46	0,7032 ± 0,0019	0,6973–0,7072
Базиты и ультрабазиты	85	0,7026 ± 0,0014	0,6990–0,7048
Щелочные породы	83	0,7044 ± 0,0015	0,7021–0,7074
Палеобазальты		0,7032 ± 0,0017	0,7000–0,7068
Современные базальты:	90		
океанические		0,7033 ± 0,0006	0,7019–0,7045
континентальные	0,7044 ± 0,0014	0,7030–0,7072	

Прочие генетические ряды включают в себя магматиты, возникновение которых связано или с различным уровнем глубин выплавки, отражающих вертикальную зональность распределения Rb, или же с более сложной историей их формирования. В частности, граниты полигенны и не во всех случаях представляют собой выплавки из мантии. В большинстве случаев их возникновение связано с весьма сложной историей тех же границ плит, включающей в себя рециркуляцию древних осадочных толщ с явлениями течения, смещения и т.д. К. Аллегре, Д. Бен-Отманом и другими был выявлен характерный тренд гранитоидов (Анды – Япония – Сьерра-Невада – Гималаи) в координатах $\epsilon Nd - \epsilon Sr$, который располагается за пределами мантийных значений этих величин и интерпретируется как отражение рецикличности континентальной коры. Это совпадает со статистически выделяющимися генетическими рядами гранитоидов, отвечающими изменению величин $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$. Дискретное увеличение средних значений $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ от ряда к ряду соответствует нарастанию числа циклов в процессе рециркуляции.

Генетические ряды заметно отличаются металлогенической специализацией. О гранитоидах уже было сказано. С базитами и ультрабазитами третьего ряда связаны крупнейшие месторождения Pt и Cr (Бушвельд), Ni (Садбери), V, Co и Ni (Большое Медвежье озеро). Сюда же относят алмазоносные кимберлиты Африки и Якутии. Второй ряд сопровождается также крупными месторождениями Pt и Cr (Стилутер, Монтана), Cu и Ni (Дулут, Миннесота). Щелочно-карбонатитовые комплексы содержат, как известно, характерные редкометалльные месторождения.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕТАМОРФИЗМА

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Метаморфизм – наиболее распространенный на планете геологический процесс, поскольку длительная история Земли и земной коры представляет собой непрерывное преобразование. Метаморфизм совершался во все эпохи всеми эндогенными процессами: геодинамикой, магматизмом, деятельностью интрателлурических растворов. Он разнообразен по масштабам, типам и механизму, всегда сочетается с метасоматозом – химическим и минеральным преобразованием вещества. Метаморфические и особенно метаморфизованные минеральные комплексы – горные породы – наименее благоприятны для радиогеохронологических изотопных методов исследования. Это, в первую очередь, связано с тем, что процесс метаморфизма, всегда приводящий к нарушению существующего равновесия, захватывает громадные объемы масс, воздействие на которые неодинаково от точки к точке по глубине и интенсивности вследствие неравномерной тектонической проработки и первичной физико-механической и химической неоднородности преобразующихся пород. Метаморфические породы мозаично неравновесны. Минеральное и химическое равновесие трудно устанавливается в них

даже на уровне отдельного зерна. В частности, достаточно широко распространено явление, когда процесс замещения заканчивается образованием внешней защитной каймы нового минерала различной ширины с сохранением внутри первичного минерала. Реже при центростремительном замещении от минерала сохраняется только внешняя оболочка. Наблюдается пятнисто-паразитическое развитие новообразований в зерне, а также зональное замещение с сохранением реликтовых зон или разорванных участков первичного минерала.

Таким образом, на больших пространствах метаморфические породы характеризуются разной степенью полноты перекристаллизации, хаотическим чередованием новообразований и реликтов. Иначе говоря, от точки к точке неравномерно чередуются участки полного и неполного метаморфизма, завершенной и незавершенной переработки. Примером сложного многообразного и многоступенчатого метаморфического преобразования радиогеохронологических минералов-индикаторов на уровне отдельного зерна-кристалла могут служить цирконы [15].

При радиогеохронологическом изучении метаморфитов и метасоматитов во главу угла следует ставить детальное комплексное минералого-химическое исследование минералов-индикаторов и валовых проб. Этому должно предшествовать выявление как на геологическом, так и на экспериментальном материале закономерностей поведения материнского радиоактивного и дочернего радиогенного элементов в разных условиях метаморфизма и метасоматоза, в условиях замещения одних минералов другими. Известно поведение уже упоминавшегося циркона, а также таких минералов-индикаторов, как биотит, мусковит, полевой шпат, амфибол. При подборе проб и вообще при подходе к решению какой-либо задачи изотопного исследования метаморфических пород необходимо различать их по степени испытанного метаморфизма. По этому принципу могут быть выделены три типа градации метаморфитов.

1. Метаморфиты, образованные в результате полностью завершённой переработки первичных пород с минеральными ассоциациями, достигшими нового равновесного состояния в больших объемах. Примером могут служить беломориды Воронежского кристаллического массива, когда сотни К-Аг цифр по биотиту и амфиболам из различных пород и разных частей массива показывают один и тот же возраст метаморфизма, близкий к 2 млрд лет.

2. Метаморфиты, возникшие в результате неравномерной пятнистой перестройки блоками, с сохранением мало- или неизмененных ядер внутри переработанных периферических частей. Исследования на уровне отдельных зерен-новообразований и зерен-нетронутых реликтов могут дать генетические интересные результаты.

3. Метаморфизованные породы, испытавшие перестройку в разной, но относительно малой степени. Это наиболее сложный случай, требующий тонких минералогических исследований и химического контроля. Rb-Sr метод по валу здесь вообще не пригоден (как и для второго случая). Он неприменим и при использовании мономинеральных фракций, поскольку Sr мигрирует с места своего образования в соседние минералы.

ПРИМЕРЫ ПРИЛОЖЕНИЯ РАДИОГЕОХРОНОМЕТРИИ

Радиогеохронометрия – важнейший метод геологических исследований, позволяющий не только определять время того или иного геологического события, но и сопоставлять различные геологические процессы, развивающиеся параллельно (синхронно) или последовательно. Метаморфизм и метасоматоз многосторонни и многообразны, они сопровождают различные геологические процессы или сами сопровождаются ими. Познанию этих процессов может способствовать применение различных изотопных методов, особенно в комплексе.

С региональным и локальным метаморфизмом широко сопряжено рудообразование. В этом случае метаморфиты и метасоматиты играют особую роль в определении времени возникновения различных генетических групп рудных месторождений, которые при всем их разнообразии объединяет эпигенетичность по отношению к вмещающим породам, а также наложенность на первичные образования, сопровождающаяся метаморфическим и метасоматическим преобразованием вмещающих толщ, при котором возникают и минералы-индикаторы радиогеохронометрии. Это происходит как в ходе регионального метаморфизма в триединстве метаморфизм – магматизм – рудообразование, так и при локальном метаморфизме с возникновением так называемых околорудных метасоматитов.

Образование месторождений уральской эвгеосинклинали связано с широким развитием зеленокаменного метаморфизма зеленосланцевой и амфиболитовой фаций. А. И. Степановым и А. А. Краснобаевым для Кусинско-Копанской интрузии и Ахтенско-Александровской полосы метаморфитов прослежены этапность и направленность метаморфических преобразований от габбронорита до амфиболита с параллельной сегрегацией руды. Первичные породы интрузии – габбронорит и пироксеновое габбро – имеют возраст 3,3 млрд лет (и выше). Первый этап метаморфизма (2,8 млрд лет и ниже) отвечает амфиболитизации и сосюритизации габброидов, появлению сегрегационного ильменит-титаномагнетитового оруденения. Второй этап (1,3–0,6 млрд лет) характеризуется интенсивными процессами метаморфизма и метасоматоза, вызвавшими вторичную дифференциацию габброидов с образованием лейкократовых и меланократовых разновидностей, которые сопровождаются переотложением рудного вещества и формированием сплошных руд. Последние синхронны с этим этапом метаморфизма, время их образования приходится на интервал 1,31–0,98 млрд лет. Руды данного этапа наиболее ценны в практическом отношении, они отличаются довольно мощными залежами сплошных и переотложенных вкрапленных типов.

Таким образом, в процессе метаморфической эволюции габброидов рудное вещество все более концентрировалось. При этом содержание Ti в рудах заметно падало (рис. 80) из-за все возрастающей концентрации Fe за счет его высвобождения из пироксенов и оливина в процессе амфиболитизации и одновременно захвата Ti вновь образующимся амфиболом.

Зеленокаменный метаморфизм в Уральской эвгеосинклинали проявлялся неоднократно. Он начался в позднем ордовике и продолжался до

Рис. 80. Зависимость содержания TiO_2 в титаномагнетитах от возраста рудовмещающих пород

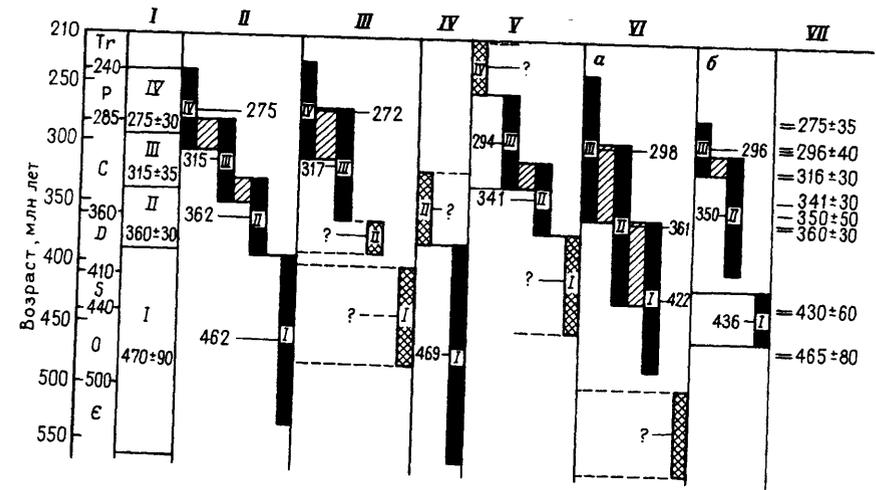
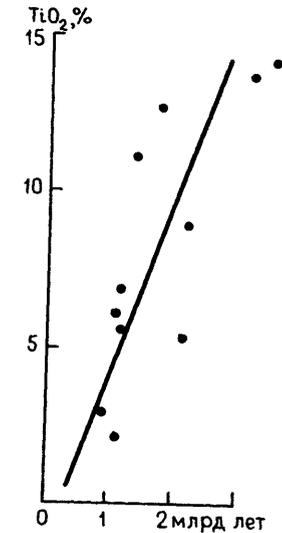


Рис. 81. Этапы метаморфических и магматических процессов на Урале (по статистическим данным):

I – тектоно-магматические циклы; II – гранитоиды; III – дайки; IV – габброиды; V – вулканиты; VI – метаморфизм (а – локальный, б – региональный); VII – кульминации процессов

конца среднего девона, т.е. весь период эвгеосинклинали рудообразования. Метаморфизм каждого тектоно-магматического этапа длительнее магматизма: он начинался раньше его, а завершался одновременно (рис. 81).

Интересны статистические данные по Rb-Sr хронологии метаморфических образований. Мировая выборка, насчитывающая 235 определенных, охватывает все континенты и характеризует преимущественно

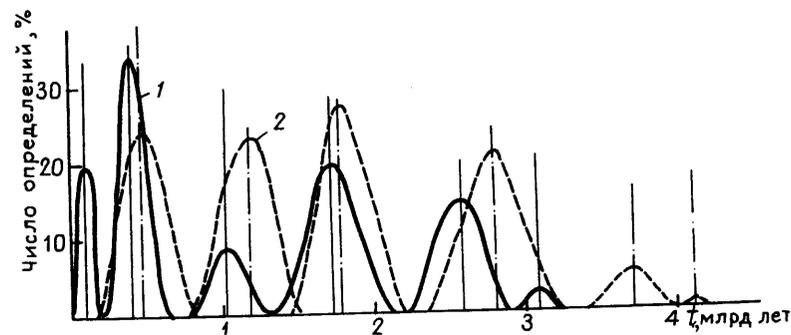


Рис. 82. Распределение во времени значений Rb-Sr возраста гранитов (1) и гнейсов (2).

Вертикальные линии — кульминации для гранитов и гнейсов

древнейшие щиты: Канадский, Гренландский, Балтийский, Центрально- и Южно-Африканские, Индийский и Австралийский. Она относится к продуктам зеленосланцевой, амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма, представленным в основном гнейсами (83%). Все данные вынесены на график в координатах возраст — первичное отношение изотопов стронция, значение которого колеблется от 0,6973 до 0,7464. Параметаморфиты зеленосланцевой фации имеют широкий диапазон значений ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀, их точки вытягиваются в отчетливые вертикальные узкие зоны, фиксируя тем самым крупнейшие эпохи метаморфизма. Различий пара- и ортометаморфитов амфиболитовой и гранулитовой фаций не наблюдается, значения ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ не зависят от степени метаморфизма породы. Общая картина распределения метаморфических пород во времени напоминает гранитоиды. Большая часть выборки (170 определений) расположена в зоне первичных отношений изотопов стронция до 0,7130. Наблюдается постоянное увеличение отношения ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ от древних пород к молодым, причем сохраняется даже скорость его роста со временем. Отмечаются неравномерность распределения метаморфитов во времени, а также неразрывная связь метаморфизма и магматизма в истории развития Земли. При сопоставлении максимумов метаморфизма и магматической деятельности отчетливо видно уже отмеченное для Урала закономерное опережение во времени явлений магматизма явлениями метаморфизма. В региональных условиях в большинстве своем не магматизм порождает метаморфические преобразования, а наоборот, магматизм вызывается метаморфизмом. Этапы последнего предшествуют магматической активности (рис. 82, табл. 45).

Выделяются генетические ряды метаморфических пород, представляющие на диаграмме в координатах время — ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ подобно гранитоидам семейства родственных кривых, которые связаны единой математической зависимостью и подчиняются единому закону развития. 80% определений укладывается в два первых ряда. Они включают породы, развитые на всех континентах, во всех возрастных группах и

Сопоставление кульминаций активности магматизма и метаморфизма (Rb-Sr данные, млн лет)

Этапы	Кульминации		Этапы	Кульминации	
	метаморфизма	магматизма		метаморфизма	магматизма
1	4100	?	4	1797	1742
2	3695	3092	5	1170	1047
3	2812	2586	6	474	406

представлены всеми типами ортометаморфитов. Отношение ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀ в них колеблется от 0,7019 до 0,7150. Метаморфизм по сравнению с рядами гранитоидов уменьшил разброс значений ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)₀, усреднил их, сгладил разнообразие магматических пород и донес до нас эту ценную информацию, поскольку не нарушил общих законов эволюции унаследованных Rb = Sr систем, а также условий закрытости. Некоторое искажение первичных соотношений наблюдается только на низких ступенях метаморфизма осадочных пород, что отражено III и IV генетическими рядами с наиболее высокими первичными отношениями изотопов стронция (0,7150–0,7460). Таким образом, возраст и первичное отношение изотопов стронция даже сильно метаморфизованных комплексов должны быть использованы как свидетели истории развития Земли. Это особенно важно для оценки данных, относящихся к наиболее древним породам коры, поскольку они представлены исключительно метаморфическими разностями. Гнейсы всех древнейших платформ (27 определений) имеют низкие значения первичного отношения изотопов стронция ($0,7015 \pm 0,0012$), свидетельствующие об однородности изотопного состава мантии, из которой они произошли около 4 млрд лет назад.

В качестве иллюстрации возможностей радиогеохронометрии метаморфитов приведем два примера, характеризующие взаимопротивоположные процессы контактового взаимодействия. Как известно, более молодые интрузии, внедряясь в породы континента, своим термальным воздействием нарушают в зоне контакта равновесие материнского и дочернего радиоэлементов. Примером может служить Ковдорский ультраосновной щелочно-карбонатитовый массив на Кольском полуострове. Ореол термального воздействия этого массива на вмещающую гнейсовую толщу дает дополнительную информацию о длительности и температурных условиях формирования массивов подобного типа. В биотитовых и роговообманковых гнейсах, вмещающих Ковдорский массив, на расстоянии 2 км от контакта наблюдаются следы контактового воздействия: вокруг биотита — цепочки эгирин-авгита и арфведсонита, вокруг роговой обманки — тонкие каймы рибекита. Биотит в этих породах новообразованный, отличающийся от первичного окраской, плеохроизмом и показателями преломления. На расстоянии свыше 2 км никаких видимых под микроскопом изменений в биотите нет. Однако возрастные цифры, полученные по этому биотиту, показали явное занижение возраста, плавно увеличивающееся по мере приближения к

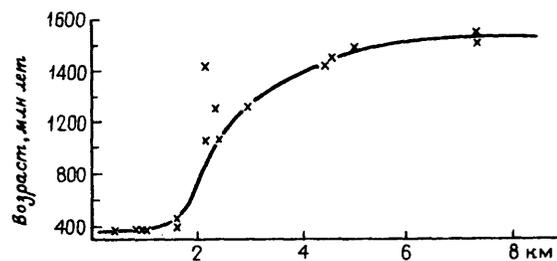


Рис. 83. Зависимость значений К-Аг возраста гнейсов от их удаления от контакта Ковдорского массива

массиву, начиная с расстояния 6 км и более (рис. 83). Таким образом, пробы, взятые из контактовой зоны интрузива, не могут характеризовать истинный возраст вмещающих гнейсов и время метаморфизма, ответственного за их образование.

Возможна и обратная картина – воздействие регионального метаморфизма на более древний интрузив. К-Аг возраст Смороднинской интрузии габбронорита Воронежского кристаллического массива (3,5 млрд лет) находится в резко дискордантном отношении с беломорским возрастом вмещающих метаморфитов (2 млрд лет). Специальные детальные минералого-геохимические исследования показали, что эта интрузия действительно древнее беломорской эпохи метаморфизма. В эту эпоху она подверглась термальному воздействию, приведшему к неравномерной потере Аг первичными плагиоклазом и гиперстеном при попутном новообразовании метаморфических биотита и амфибола (возраст 1,9–2,3 млрд лет). Степень потери Аг оказалась в прямой зависимости от размеров зерен первичных минералов.

Интересный материал дают результаты геохронологических исследований метаморфитов по керну скважин глубокого и сверхглубокого бурения. Кольская сверхглубокая скважина (более 12 км) пробурена в центральной части Печенгской структуры. Породы печенгской серии представлены в основном метавулканитами, степень метаморфизма которых закономерно увеличивается с глубиной от пренит-пумпеллиитовой до амфиболитовой фации. Фундаментом Печенгской структуры служат породы гнейсово-мигматитового комплекса кольской серии: гнейсы, амфиболиты и слюдяные сланцы. Результаты К-Аг датирования их приведены на рис. 84.

Из соотношения максимумов гистограмм наиболее очевидной является связь возрастных данных мусковитов и биотитов из одних и тех же пород. Занижение среднего значения возраста биотитов из мусковитизированных пород (1572 ± 108 млн лет) можно связать с процессом мусковитизации (1532 ± 135 млн лет). Более древний максимум фиксируется на гистограммах биотитов из пород Печенгской структуры (1827 ± 178 млн лет), слюдитов (1830 ± 110 млн лет) и амфиболов (1815 ± 134 млн лет) кольской серии. Несколько ниже (1757 ± 136 млн лет) возраст биотитов из гнейсов кольской серии.

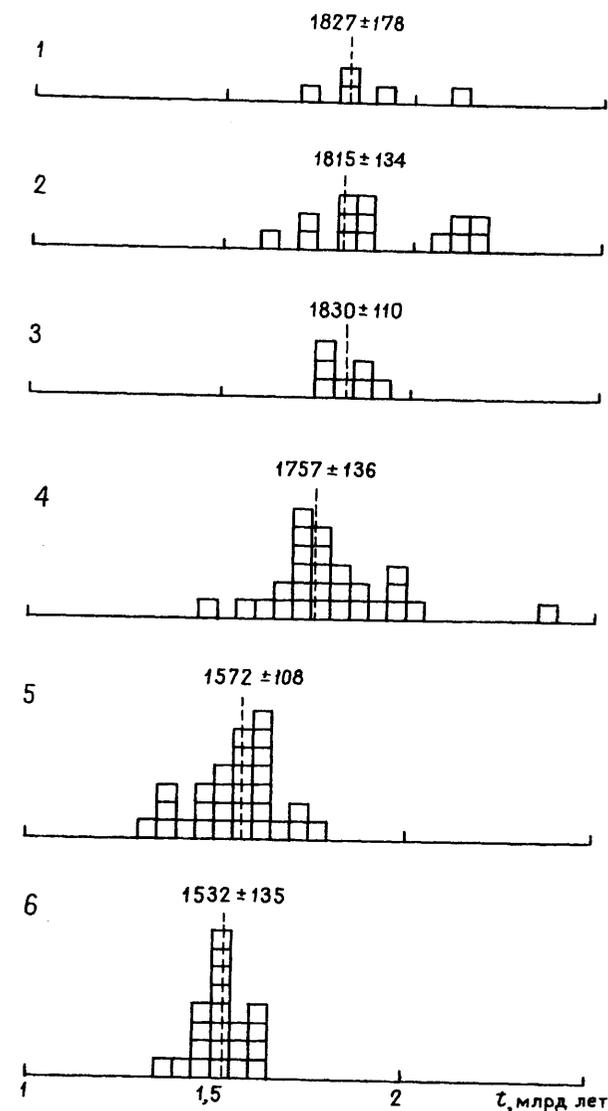


Рис. 84. Гистограмма К-Аг возрастов мономинеральных фракций из метаморфитов Кольской скважины СГ-3:

1 – биотиты из метавулканитов и метаосадочных пород печенгской серии; монофракции из метаморфитов кольской серии; 2 – амфиболы из амфиболитов, 3 – биотиты из слюдитов, 4 – биотиты из немусковитизированных гнейсов, 5 – биотиты из мусковитизированных гнейсов, 6 – мусковиты из тех же гнейсов

Если о данных по слюдам из пород Печенгской структуры мы приближенно можем говорить как о возрасте этих пород, или точнее о времени их метаморфизма, то данные по кольской серии ко времени этого метаморфизма снивелированы мощным прогревом. Данные по слюдитам и мусковитам формируются в довольно четкие пики с толерантными пределами около 100 млн лет. По-видимому, процесс мусковитизации сопутствовал последнему этапу тектоно-магматической активизации, исключая платформенный. Слюдиты были менее подвержены более поздним температурным воздействиям в силу своей крупнокристалличности. Возрастные данные для более мелкокристаллических биотитов и амфиболов претерпевают разброс по оси времени.

Из гистограмм видно, что два образца биотита и пять амфиболов показывают возраст более 2 млрд лет, причем последние формируют достаточно четкий максимум в 2120 ± 92 млрд лет. Сопоставляя этот возрастной максимум с каким-либо геологическим процессом в связи с недостаточным количеством данных пока рано. Близкое значение получено И. М. Гороховым по гранитоидам кольской серии в нижнем течении р. Печенга: Rb-Sr изохрона показала здесь возраст 2150 ± 150 млн лет.

Рассматривая Rb-Sr данные в свете результатов K-Ag датирования, можно сопоставить полученные изохронные датировки (изохрона для гнейсов: $T = 1666 \pm 65$ млн лет, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0,7063 \pm 0,002$; изохрона для амфиболитов: $T = 1632 \pm 74$ млн лет, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0,7044 \pm 0,0033$; изохрона для сланцев: $T = 1360 \pm 107$ млн лет, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0,7249 \pm 0,0029$) с возрастом мусковитизации, сопровождавшей довольно мощный процесс регионального метасоматоза 1,5–1,6 млрд лет назад. Этот процесс, по-видимому, привел к нарушению химической замкнутости Rb-Sr системы. Аналогичная ситуация описана Д. Филдом и А. Рахеймом на примере чарнокитовой ортогнейсовой свиты в районе Арендал (Южная Норвегия), изохронный Rb-Sr возраст которой 1536 ± 26 млн лет, а первичное стронциевое отношение 0,70345. В последующем произошло нарушение изотопной системы (1063 ± 20 млн лет назад), которое авторы связывают с интрузией гранитов и пегматитовых даек.

Как известно, с помощью Rb-Sr метода можно получить не только хронологическую, но и генетическую информацию, заключенную в величине первичного стронциевого отношения. Полученное по первой изохроне первичное отношение 0,7063 характерно для гнейсов. Получение для мусковит-биотитовых сланцев изохроны с весьма высоким первичным отношением изотопов стронция (0,7248) говорит об ином происхождении сланцев, отличным от истинных гнейсов, а также о том, что в исходном субстрате сланцев большую долю составляет коровый материал. В отличие от этого, малое значение первичного стронциевого отношения для амфиболитов, равное 0,7045, свидетельствует о мантийном источнике их исходного субстрата.

Восточная окраина Русской платформы в геолого-структурном отношении представляет собой район многократного воздымания блоков архейского фундамента, обрамленных рифейско-вендскими отложениями протерозоя и перекрытых палеозойским осадочным чехлом. Rb-Sr

изотопные исследования в этом регионе не проводились. В качестве первого опыта были исследованы наиболее древние породы Нурлатского блока, вскрытые скв. 663. Метаморфиты, близкие по минеральному составу эндербитам и содержащие прослойки гранат-пироксеновых гнейсов, претерпели древний частичный катаклиз. В последующем по зонам грануляции произошло наложение процессов биотитизации и калишпатизации, связанных, возможно, с некоторым привнесом K или с местным его перераспределением из пропластков метаморфитов исходного терригенного состава. Полученные изотопные данные характеризуются здесь заметным разбросом, что объясняется флуктуациями геохимического фона Rb, содержания которого в изучаемых породах часто ниже кларковых. Такая химическая система неустойчива и может быть нарушена в результате самых незначительных воздействий. Расчет дал следующие оценки: $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0,7012 \pm 0,0008$, $T = 1658 \pm 181$ млн лет. При этом обращают на себя внимание весьма низкое первичное стронциевое отношение, а также возраст, которому соответствует изохрона и который совпадает с изохронными датировками, полученными по Кольской сверхглубокой скважине.

В развитие геохронологических исследований на Нурлатском блоке проведено определение радиологического возраста K-Ag методом по биотиту. Известно, что даты, полученные K-Ag методом, могут заметно отклоняться от истинных в связи с более поздними термальными воздействиями на исследуемые горные породы, и поэтому K-Ag датировки здесь образуют «шлейф» возрастов от 2018 ± 50 до 2877 ± 65 млн лет. То, что из 11 датировок 5 показали архейский возраст (2,6 – 2,8 млрд лет), однозначно подтверждает принадлежность исследованных пород к архею.

В заключение отметим, что проблема изотопного датирования продуктов метаморфизма и метасоматоза весьма сложна и трудна в подборе подходящего для исследования материала велики. Однако при строгом соблюдении необходимых требований к анализируемому материалу, проведении обязательного минимума минералого-химических исследований и ясном понимании геологической обстановки, которую должны характеризовать каждая проба или их серия, возможно получение весьма интересных и важных геохронологических и генетических результатов.

Глава VII ГЕОХИМИЯ НООСФЕРЫ

Ноосфера – зона взаимодействия человека с природой, включающая в себя биосферу и охватывающая доступные части лито-, гидро- и атмосферы. Понятие это было введено в науку Э. Леруа и П. Тейяром де Шарденом. Его существенно развил В. И. Вернадский, вложив конкретное материалистическое содержание. Он указывал, что ноосфера «... последнее из многих состояний эволюции биосферы в геологической истории – состояние наших дней». И далее: «Сейчас мы переживаем

новое геологическое эволюционное изменение биосферы. Мы входим в ноосферу... в новый... геологический процесс» [7]. Таким образом, ноосфера это - «... высшая стадия биосферы, связанная с возникновением и развитием человечества, которое, познавая законы природы и совершенствуя технику, начинает оказывать определяющее влияние на ход процессов в охваченной его воздействием сфере Земли, глубоко изменяя ее своей деятельностью»*.

ТЕХНОГЕНЕЗ – ОДИН ИЗ ГЛАВНЫХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Масштабы воздействия человека на окружающую среду огромны. А. Е. Ферсман, введя понятие техногенеза, в 1933 г. писал: «Хозяйственная и промышленная деятельность человека по своему масштабу и значению сделалась сравнимой с процессами самой природы... Природные геохимические законы распределения и концентрации элементов сравнимы с законами технохимии, т.е. с химическими преобразованиями, вносимыми промышленностью и народным хозяйством. Человек геохимически переделывает мир» [26].

Техногенез представляет собой действительно полноправный геологический процесс. Все большими темпами извлекаются из недр и пускаются в переработку громадные количества химических элементов, что влечет за собой их интенсивное перераспределение на земной поверхности. Не меньшее значение в перераспределении элементов имеют сельскохозяйственная деятельность и лесоразработки с их активным влиянием на растительный покров и почву. Большое воздействие на состав и распределение вещества, особенно водных масс, оказывают также и инженерные работы. Ежегодно добывается свыше 100 млрд т минерального сырья, в процессе горных, добычных и строительных работ за год перемещают не менее 1 км³ пород, что сравнимо с денудационной работой рек. Длина берегов искусственных водохранилищ в СССР достигает 40 тыс. км, протяженность магистральных оросительных каналов – 300 тыс. км, магистральных трубопроводов – 200 тыс. км. Общая протяженность железных дорог мира равна 1400 тыс. км. Площадь орошаемых земель приближается к 200 млн га. Следует подчеркнуть, что 1 км трубопровода нарушает 4 га растительного и почвенного покрова, а 1 км дороги – 2 га. В результате сжигания ископаемого топлива в атмосферу ежегодно выбрасывается 30 млн т взвешенных частиц, к ним добавляется 15 млн т выбросов промышленных предприятий. Запыление атмосферы происходит также в результате быстрого опустынивания территории из-за вырубки леса. По оценке ООН, ежегодно только в Средиземное море попадает 10 млрд т промышленных и бытовых отходов. В табл. 46 приведена характеристика 19 наиболее важных промышленных металлов, перераспределяемых человеком [41].

* Философский энциклопедический словарь. М., Советская энциклопедия, 1983.
224

Таблица 46

Количество металлов, ежегодно перемещаемых в результате природных процессов и человеческой деятельности, тыс. т. По Ф. Маккензи и др. [41]

Металлы	Антропогенные процессы – А				Природные процессы – Е				ΣА + ΣЕ	$\frac{\Sigma А}{\Sigma А + \Sigma Е}$	Р – О	Кларк земной коры К, г/т	$\frac{Д}{К} \cdot 10^9$
	Добыча Д	Вынос в атмосферу от предприятий Р	$\Sigma А = Д + Р$	$\frac{Р}{Д + Р}, \%$	Континентальная и вулканическая пыль П	Атмосферные осадки О	Речной сток С	$\Sigma Е = П + О + С$					
Cu	7100	260	7360	3,5	19	260	1100	1379	8739	86	1,0	53	134
Pb	3500	2000	5500	36	5,9	570	470	1045,9	6595,9	83	3,5	13	269
Zn	5800	840	6640	13	36	1000	2500	3536	65	65	0,8	68	85
Cr	2300	94	2394	4	58	72	1700	1830	4224	57	1,3	93	25
Mo	83	51	134	38	1,1	31	70	102,1	236,1	57	1,7	1,2	69
Ag	9,2	5	14,2	35	0,06	1	13	14,06	28,26	50	5,0	0,073	126
Sn	240	43	283	15	5,2	—	290	295,2	578,2	49	—	2,3	104
Sb	69	38	107	36	1	34	100	135	242	44	—	2,3	230
Mn	9200	320	9520	3,3	610	300	16000	16910	26430	36	1,1	90	102
Ni	660	98	758	13	28	20	1300	1448	2206	34	0,8	70	94
Hg	8,9	11	19,8	55	0,04	41	5	46,04	65,94	30	0,3	0,072	124
Se	1,2	12	13,2	91	0,7	20	18	38,7	51,9	26	0,6	0,073	16,4
As	46	78	124	63	2,8	290	300	592,8	716,8	17	0,3	1,8	26
Sm	—	1,2	1,2	—	4,1	0,3	90	94,4	95,6	13	4,0	7,3	—
Cd	17	5,5	22,5	24,5	0,3	6,2	120	171,3	193,7	12	0,1	0,17	100
Co	26	4,4	30,4	14,5	7	350	350	363,2	393,6	8	0,4	23	1,1
Fe	60000	11000	71000	15	28000	4900	990000	1022900	1093900	6,5	2,2	53300	1,1
Ti	1000	520	1520	34	3500	270	84000	87770	89290	2	1,9	530	0,2
Al	12000	7200	19200	38	49000	3300	1700000	1752300	1771500	1,1	2,2	80700	0,15
Σ	102060,3	22581,1	124641,4	18	81279,2	11266,5	2798426,0	2890971,7	3015613,1				

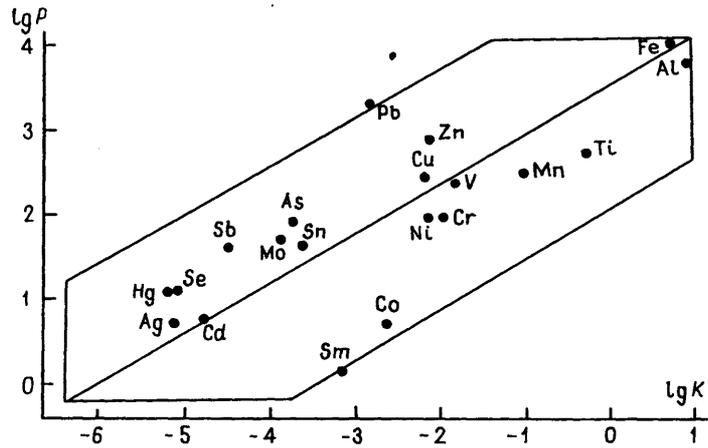
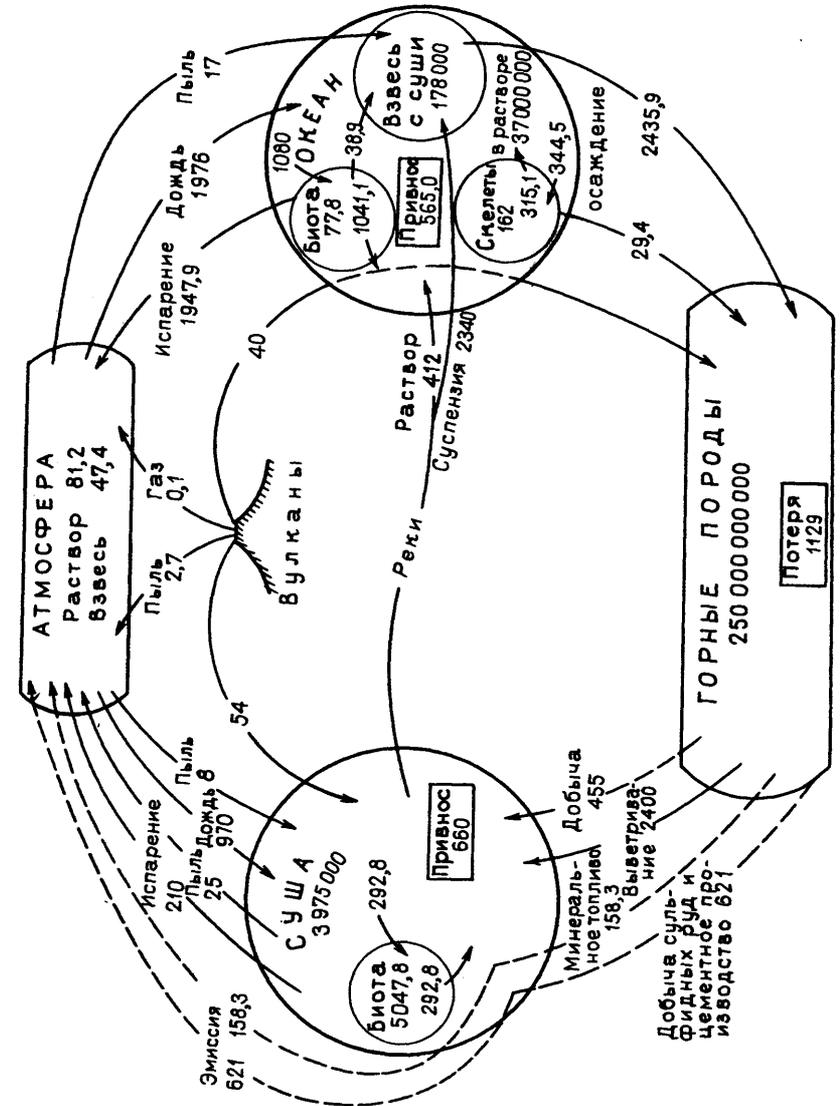


Рис. 85. Зависимость количества металлов, ежегодно рассеиваемых промышленными предприятиями, от их кларка в земной коре

Суммарное количество ежегодно добываемых металлов и металлов, рассеиваемых в атмосфере промышленными предприятиями, превышает их количество, выпадающее с атмосферными осадками и входящее в состав континентальной пыли и вулканических выбросов. Перераспределение отдельных металлов в результате промышленной деятельности человека происходит весьма контрастно и по отношению ко всей их мигрирующей массе составляет от почти 90% для Cu до 1% для распространенного в коре породообразующего Al. Из общего количества перемещаемых металлов антропогенное воздействие для 2/5 из них составляет от 44 до 86%, для 1/5 – от 26 до 36% и для 1/3 – от 8 до 17%. В первую группу входят цветные металлы и серебро.

А. И. Перельман [20] обратил внимание на зависимость размера добычи металла от кларка и ввел понятие технофильности элемента T, выражаемое через отношение его ежегодной добычи D к кларку в земной коре K, т.е. $T = D/K$. Сопоставляя данные табл. 46 с величинами кларков, входящих в нее элементов, мы вслед за В. И. Вернадским и А. Е. Ферсманом еще раз убеждаемся, что кларк – важнейшая константа, определяющая поведение химического элемента во всех геологических процессах, неизбежно ведущих к дифференциации вещества Земли, к дифференциальному перемещению компонентов. Как уже было показано, кларк определяет степень накопления металлов в рудных месторождениях [19]. Зависимость от кларка проявляется и в техногенных (антропогенных) процессах. Они подчиняются тем же законам природы, что и процессы, проходящие без вмешательства человека, поскольку совершаются в той же природной среде, где действует единый закон дифференциации. Из табл. 46 видна прямая пропорциональность кларку как добываемых D количеств металла, так и количеств, обратно рассеиваемых P промышленными предприятиями (рис. 85). В обоих случаях наблюдается отчетливая положительная корреляция.

Рис. 86. Геохимический цикл миграции мышьяка. По [41]
Цифровые значения даны в $n \cdot 10^8$ г



$$R_{DK} = + 0,683 > \pm 0,482;$$

$$R_{P-K} = + 0,671 > \pm 0,467;$$

$$R_{(D+P)-K} = + 0,729 > \pm 0,482.$$

Уравнения регрессии таковы:

$$\lg D = 2,467 + 0,723 (\lg K + 2,746) \pm 1,684;$$

$$\lg P = 1,957 + 0,587 (\lg K + 2,746) \pm 1,420;$$

$$\lg D + P = 2,708 + 0,637 (\lg K + 2,746) \pm 1,268.$$

Добыча и последующее рассеяние металлов при переработке руд также хорошо коррелируют друг с другом, хотя здесь количественная связь между величинами добычи и рассеяния конечно не прямая, поскольку величины выброса в атмосферу включают в себя не только данные, относящиеся к перерабатывающим химико-металлургическим предприятиям, но и к продуктам сжигания минерального топлива, т.е. выброса энергетических установок. Уравнение регрессии зависимости промышленного вторичного рассеяния от добычи следующее:

$$\lg P = 1,957 + 0,813 (\lg D - 2,467) \pm 1,126.$$

Количество металлов, перераспределяемых в результате деятельности человека, превышает их количества, перемещаемые природными процессами выветривания и вулканизма вместе взятые. Техногенные процессы равноправно участвуют в цикле круговорота вещества, затрагивающего все внешние сферы Земли, доступные нашему исследованию. На рис. 86 приведена примерная модель биогеохимического цикла миграции As [41] с количественными данными перемещения этого элемента от сферы к сфере. И. Торнтон и другие исследователи [47] обращают внимание на большое влияние на круговорот металлов бактерий. Свободно живущие, связывающие азот бактерии способны адаптироваться к высоким концентрациям тяжелых металлов. Их содержание в почвах составляет $10^6 - 10^9$ на грамм.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Понятие ноосферы отвечает разумному взаимодействию человека с природой в связи с потребностями развивающегося общества, направленному на благо самого общества и в то же время на преобразование природы, на ее улучшение. К сожалению, до сих пор воздействие человека на природу представляет собой пример исключительной неразумности. Существование и развитие жизни возможно только в равновесии с окружающей средой. Всякое нарушение этого равновесия влечет за собой неустойчивое состояние живого организма, а затем и его гибель. Нарушение может быть мгновенным – катастрофическим и медленным – эволюционным. Катастрофические нарушения по вине человека локальны, явственно видимы и их последствия достаточно эффективно можно ликвидировать. Медленные нарушения равновесия, непосредственно не ощущаемые, с отдаленным кумулятивным нежелательным эффектом все более приобретают глобальный характер и во много раз более опасны для человечества.

А. Е. Ферсман [26] более пятидесяти лет тому назад писал: «Создавая неустойчивые системы, человек направляет свою деятельность против естественно идущих геохимических реакций, с которыми он вступает неизбежно в конфликт». Поскольку это нарушение гармоничного природного равновесия, оно неизбежно таит в себе опасность для человека. Кто-то сказал: «грязь – это химические вещества не на своем месте». В результате деятельности человека загрязнение окружающей среды приобрело в настоящее время угрожающие размеры. Тревога охватила все развитые страны – главные загрязнители. Появились политические партии «зеленых», вступающие в активную борьбу за чистоту окружающей среды. В буржуазной философии, политэкономии, социологии и футурологии возникли течения («экологический пессимизм», «алармизм»), считающие эту глобальную проблему человечества трудно разрешимой.

В результате техногенного рассеяния химических элементов и их различных соединений вокруг источников загрязнения возникают зоны их аномальных содержаний. Различают техногенные аномалии двух типов: глобальные и локальные. О степени аномальности, до некоторой степени, можно судить по отклонению содержаний химических элементов от их кларка биосферы. В табл. 47 приведены средние содержания элементов в различных типах организмов, а в табл. 48 – оценка воздействия некоторых элементов на растения. Некоторые элементы (см. табл. 48) одновременно необходимы для нормального роста растений и, в то же время, относятся к разряду токсичных, сокращающих при определенных условиях рост растений. Решающими здесь являются предельно допустимые концентрации (ПДК). Влияние концентраций химических элементов на организмы, особенно животных и человека, изучено чрезвычайно слабо, в подавляющем большинстве случаев ПДК вообще неизвестны.

Таблица 47

Средние содержания химических элементов в организмах (мг на 100 г сухого вещества). По И. Боуэну (1966)

Элементы	Растения		Животные		Бактерии
	морские	наземные	морские	наземные	
C	$3,45 \cdot 10^4$	$4,54 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$4,65 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^4$
O	$4,7 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$1,86 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$
N	$1,5 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	$9,6 \cdot 10^3$
H	$4,1 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$	$7,4 \cdot 10^3$
Ca	$1 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^2$	$20 - 8,5 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^2$
Mg	$5,2 \cdot 10^2$	$3,2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^2$
Na	$3,3 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2 - 4,8 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^2$	$4,6 \cdot 10^2$
K	$5,2 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^3$	$7,4 \cdot 10^2$	$1,15 \cdot 10^4$
P	$3,5 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2 - 1,8 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3 - 4,4 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
S	$1,2 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2 - 1,9 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$	$5,3 \cdot 10^2$
Cl	$4,7 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2 - 9 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^2$
Si	$1,5 \cdot 10^2 - 2 \cdot 10^3$	$20 - 5 \cdot 10^2$	$7 - 1 \cdot 10^2$	$12 - 6 \cdot 10^2$	18
Fe	70	14	40	16	25
Cu	1	1,4	$4 \cdot 10^{-1} - 5$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	4,2

Продолжение табл. 47

Элементы	Растения		Животные		Бактерии
	морские	наземные	морские	наземные	
Zn	15	10	$6 \cdot 10^{-1} - 1,5 \cdot 10^2$	16	
Cd	$4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	
Sr	26 - 140	2,6	2 - 50	1,4	
F	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3} - 4$	$2 \cdot 10^{-1}$	15 - 50	
Br	74	1,5	$6 - 1 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^{-1}$	
I	3 - 150	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1} - 15$	$4,3 - 10^{-2}$	
Mn	5,3	63	$1 \cdot 10^{-1} - 6$	$2 \cdot 10^{-2}$	
Co	$7 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$	
Ni	$3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2} - 2,5$	$8 \cdot 10^{-2}$	
Cr	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	
Mo	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	
Se	$8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	—	$1,7 \cdot 10^{-1}$	
V	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	
B	12	5	2 - 5	$5 \cdot 10^{-2}$	
Al	6	$50(5 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^2)$	1,5	$4 \cdot 10^{-1} - 10$	
Be	$1 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	—	$3 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	
Ba	3	1,4	$2 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	
Li	$5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$	
Rb	$7,4 \cdot 10^{-1}$	2	2	1,7	
Cs	$7 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	—	$6,4 \cdot 10^{-3}$	
Ti	1,2 - 8	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2} - 2$	$2 \cdot 10^{-2}$	
Ga	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$< 6 \cdot 10^{-4}$	
As	3	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$	$\leq 2 \cdot 10^{-2}$	
Ag	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-1} - 1,1$	$6 \cdot 10^{-4} (?)$	
Au	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5} (?)$	
Hg	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	—	$4,6 \cdot 10^{-3}$	
Zr	≤ 2	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$< 3 \cdot 10^{-2}$	
Sn	$1 \cdot 10^{-1}$	$< 3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2} - 2$	$< 1,5 \cdot 10^{-2}$	
Sb	—	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	
La	1	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	
W	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	—	
Pb	$8,4 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	
Bi	—	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-4}$	
U	—	$3,8 \cdot 10^{-3}$	—	$1,3 \cdot 10^{-3}$	
Hf	$< 4 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	—	$4 \cdot 10^{-3}$	

Таблица 48

Химические элементы в растениях.
По И. Фортескье (1971) и Х. Боуэну (1966)

Элементы, необходимые для нормального роста растений		Токсические элементы		
макропитание	микропитание	очень ядовитые $C = 1\%$	умеренно ядовитые $C = 1 - 100\%$	слабо ядовитые $C = 100\%$
H, O, N, P, S, Cl, C, K, Ca, Mg	Fe, Cu, Mn, Zn, B, Mo и др.	Ag, Be, Cd, Cu, Hg, Sn, Co, Ni, Pb и др.	F, S, As, B, Br, Cl, Mn, Sb, Se, Te, V, W, Mo и др.	Br, Cl, I, Ge, N, P, S, Si, Ti, Ca, Cs, K, Li, Mg, Rb, Sr

Глобальные аномалии захватывают в атмосфере большие пространства. Химические элементы и их соединения, попадая в атмосферу в виде газов и твердых пылевидных частиц, потоками воздуха быстро разносятся на многие сотни и тысячи километров. К таким аномалиям, в первую очередь, относятся так называемые кислотные дожди, а также аномалии радиоактивных элементов, вызванные ядерными взрывами.

Возникновение кислотных дождей связано с выбросом в атмосферу диоксида серы и оксидов азота электростанциями и другими промышленными предприятиями. В мире ежегодно выбрасывается около 150 млн т диоксида серы. В СССР наибольшее количество диоксида серы поступает с газовыми выбросами теплоэлектростанций (50%), остальное приходится на цветную металлургию (15%) и черную (9%), отопление (9%), машиностроение (6%); 5% поступает в результате трансграничных переносов. На больших высотах эти выбросы претерпевают химические изменения, переносятся на значительные расстояния и затем выпадают на землю в виде кислотных дождей, снега, тумана и пыли.

Кислотные дожди представляют собой слабый раствор серной, сернистой и азотной кислот, которые образуют на поверхности сульфаты и нитраты, активно воздействующие на живые организмы. Так, в результате выпадения кислотных дождей из почвы высвобождается Al, который в значительных количествах проникает в водоемы с питьевой водой. Наибольший вред Al приносит при недостатке Ca и Mg. В этом случае он вступает в соединение с белками, проникает в клетки и нарушает биологические процессы. Гибель деревьев в ФРГ и Швейцарии и рыбы в озерах скандинавских стран связывают не с кислотными дождями непосредственно, а с высвобождающимся при их выпадении Al. Растворенный в воде Al приводит к смерти почечных больных, при лечении которых применяется диализ. Он же вызывает старческое слабоумие. Из-за роста кислотности водоемов под угрозой оказались многие озера на востоке США; на севере Норвегии озера на площади 13 тыс. км² уже остались без рыбы, в озерах на площади 20 тыс. км² продуктивность рыбы значительно упала.

Ветрами токсические вещества приносятся даже в Арктику. Здесь, поступая в воду, они попадают в организм рыб и тюленей и соответственно белых медведей. Таким образом, проблема наиболее массового загрязнителя — диоксида серы состоит не только в опасном повышении его концентрации на месте выделения, но и в явлении постоянно действующего трансграничного переноса.

Концентрация в атмосфере таких газов, как пероксид азота, оксид и диоксид углерода, метан и трихлорэтан ежегодно увеличивается на 7%, что связано с хозяйственной деятельностью человека. Производство, использование и выброс хлорированных и фторированных углеводородов также повсеместно увеличиваются. Многие из этих газов сохраняются в атмосфере столетиями. Метан, являющийся основным компонентом природного газа, выделяется при разложении органических веществ и накапливается в нижних слоях атмосферы. Основными его источниками служат экскременты животных (навоз), разлагаемые бактериями, а

также рисовые поля, где интенсивно протекают процессы разложения органических веществ с участием различных бактерий.

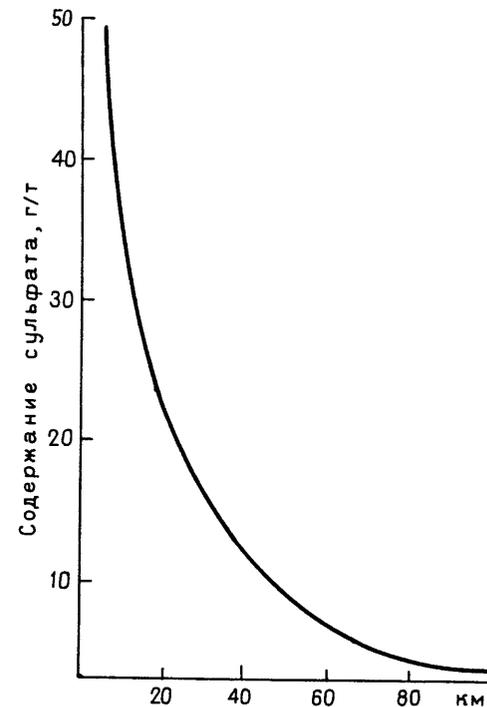
Повышение концентрации углекислого газа в атмосфере вызвано, в первую очередь, уменьшением площади лесов и сжиганием минерального топлива. Аммиак, образующийся из навоза домашних животных, способствует возникновению кислотных дождей. Высокая концентрация аммиака в воздухе может ускорить окисление диоксида серы с образованием ионов сульфата, которые являются основным источником закисления почв и грунтовых вод. Особенно высока концентрация в воздухе аммиака над территорией Дании, где животноводство развивается наиболее интенсивными методами. Минимум 2/3 аммиака, содержащегося в атмосфере над Европой, образуется из отходов животного происхождения, другим его источником являются минеральные удобрения и естественная эмиссия.

Человеческое воздействие затрагивает даже озоновый слой атмосферы, начинающийся на высоте 10 км. Слой озона задерживает основную часть жесткого космического излучения, губельного для всего живого. Наибольшую угрозу озоновому слою создают хлорированные и фторированные углеводороды, применяемые в качестве пропеллентов в аэрозольных упаковках, хладагентов в холодильниках и в производстве пенопластов. Истощение озонового слоя даже на 2,5% с годами может привести к широкому распространению ряда заболеваний, а также причинить вред посевам и рыбным ресурсам. В равновесии все хорошо на своем месте. В верхних слоях атмосферы озон предохраняет жизнь на Земле, в нижних – его появление наносит вред. В частности, наряду с другими загрязнителями, гибель лесов в Швейцарии связывают и с озоном, который выделяется из загрязняющих воздух веществ под воздействием ультрафиолетовых лучей. Загрязнение атмосферы снижает урожайность. В США пять веществ – озон, пероксиацетилнитрат, оксиды азота, диоксид серы и фториды – обуславливают 90% ущерба. Все они попадают в атмосферу в результате сжигания топлива. В ФРГ привлекает внимание озон, образующийся при взаимодействии оксидов азота и углеводорода с кислородом воздуха. Он повреждает листья деревьев и вызывает потерю Mg и Ca, которая ускоряется под воздействием кислотных дождей.

В последние годы в биосферу ежегодно выбрасывается 200 млн т монооксида углерода (угарного газа), свыше 50 млн т оксидов азота, более 50 млн т различных углеводородов, и свыше 250 млн т мелкодисперсных аэрозолей. Современный металлургический завод на каждый миллион тонн стали выделяет в окружающую среду: пыли – 100 тыс т, CO₂ – 30 тыс.т, диоксида серы 8 тыс.т, NO_x – 3 тыс.т, H₂S – 1 тыс.т, HCN – 50 т, HCl – 40 т, шламов – 30 тыс.т, шлаков – 800 тыс т.

Особое место в загрязнении окружающей среды и во вредном воздействии на человека занимают металлы. Большое количество металлов поступает в атмосферу, а затем в воды и почву в результате деятельности различных промышленных предприятий, а также при сжигании топлива. Это прямое и эффективное загрязнение сопоставимо с добычей металлов, иногда оно превышает его вдвое. Из общего извлекаемого количества металла селена рассеивается свыше 90%, более

Рис. 87. Зависимость содержания сульфатов в воде озер от удаления от металлургического предприятия. Коппер Хилл, Седбери, Канада



60% мышьяка, 55% ртути, более 1/3 Ti, Al, Sb, Ag, Mo, Pb (см. табл. 46). Большинство этих элементов токсично, безвредность остальных не установлена. Металлы в почве или воде не разлагаются под воздействием бактерий, и их невозможно обезвредить химическими методами. Практически металлы могут циркулировать неопределенное время, накапливаясь в нежелательных для организмов ловушках. Поэтому реально существуют только два принципиальных способа уменьшения загрязнения окружающей среды металлами: уменьшение концентрации до безопасного уровня и предотвращение попадания их в экосистемы.

Борьбе с загрязнением окружающей среды придается все большее значение, она охватывает различные направления и становится все шире. Еще Д. И. Менделеев писал, что в химии нет отходов, а есть неиспользованное сырье. Проблема безотходного производства, разработки безотходных технологических процессов – дальнейшее развитие идей В. И. Вернадского о ноосфере – сейчас главное направление хозяйствования.

Ярким примером загрязнения окружающей среды является металлургическое производство на базе известного медно-никелевого месторождения Седбери в Канаде (Д. Фриагу и др., 1978). Дымовая труба завода в Коппер Клифф имеет высоту 380 м и выбрасывает 35 тыс.т диоксида серы в сутки. Шлейф от трубы поднимается почти на 1 км, распространяясь затем на сотни километров. Концентрация сульфатов в 120 озерах, лежащих вокруг, обнаруживает четкую обратную зависимость от расстояния до завода ($R = -0,86$). Она описывается уравнением $C = 55x^{-0,38}$ (рис. 87).

В рудах Седбери содержание селена колеблется от 20 до 80 мг/г (Д. Нриагу и Т. Вонг, 1983). При добыче и плавлении в атмосферу переходит около 2 т селена в день. В пределах тридцатикилометрового радиуса концентрация селена в водах озер колеблется от 0,1 до 0,4 мг/л, во взвеси озер – от 2 до 6 мг/г. Профили распределения селена в озерных осадках обнаруживает параллелизм с историей медно-никелевого производства. Ежегодный сток Рейна, одной из наиболее загрязненных рек мира, несет 2,5 тыс.т Pb, 2,1 тыс.т Cu, 0,8 тыс.т As, 0,2 тыс.т Cd.

ЛОКАЛЬНЫЕ ТЕХНОГЕННЫЕ АНОМАЛИИ

Планомерные геохимические исследования объектов ноосферы показали большую важность и эффективность прикладной геохимии и в этом случае. Геохимические методы успешно применяют для решения следующих задач [21]: изучение бытовых и промышленных отходов, их оценка как загрязнителей окружающей среды и потенциальных источников вторичных ресурсов ценных химических элементов; выявление источников загрязнения окружающей среды промышленными выбросами, картографирование зон их воздействия; установление локальных очагов интенсивной нагрузки токсичных химических элементов и их соединений; оценка состояния почв и растительности в связи с воздействием на них выбросов, использованием бытовых и промышленных отходов в качестве удобрений; установление источников загрязнения природных вод и зон их влияния; оценка эффективности водоочистных мероприятий; выявление контингентов населения с повышенным риском заболеваний в связи с установленными при геохимическом картировании локальными и региональными аномалиями загрязнения.

Опыт применения в этой области традиционных геохимических методов свидетельствует о возможности их широкого использования для контроля за состоянием среды (мониторинга), получения научно-методических материалов по формированию зон загрязнения и оценке взаимосвязей между различными компонентами среды (включая живые организмы), а также для решения разнообразных практических задач, важнейшая из которых – выявление вторичных источников многих ценных металлов. Утилизация их, наряду с положительным экологическим эффектом, равносильна открытию и разработке промышленных месторождений [21].

Итак, человек своей деятельностью выводит из природного равновесия и перемещает большие массы вещества, затрагивающие все зоны земной поверхности. В первую очередь, это твердые вещества литосферы, активно вовлекаемые в атмосферу и гидросферу, включая все разнообразие биоты. Источниками загрязнения окружающей среды являются отходы промышленной коммунально-бытовой и сельскохозяйственной деятельности, поскольку активное загрязнение происходит в ходе природопользования при применении удобрений и ядохимикатов, включая и отходы, перерабатываемые на удобрения. Отходы подразделяются: а) на твердые и жидкие, специально собираемые и сохраняемые; б) стоки, рассеиваемые в окружающей среде в виде жидких потоков, содержащих твердые взвешенные частицы; в) выбросы, рассеиваемые в

виде газовых потоков, содержащих также твердые и жидкие взвешенные частицы. Загрязняются все компоненты окружающей среды: воздух, вода, почва, растительный покров.

Источники загрязнения формируются в ходе следующих видов деятельности человека: добычи твердых полезных ископаемых; добычи нефти и газа; производстве энергии; промышленном производстве; коммунальной деятельности; деятельности транспорта, земледелии; животноводстве; использовании продуктов природы (лесное, рыбное хозяйство).

Горнодобывающие предприятия

Горнодобывающие предприятия рассеивают металлы в почве, водах и в воздухе.

Отвалы, хвосты

В табл. 49 показана степень накопления токсичных химических элементов в хвостах обогащения руд колчеданно-полиметаллического месторождения, складированных на площади водосбора крупного водоема питьевого и рыбохозяйственного назначения. В отвалах рудников перемещенные химические элементы весьма подвижны. Они подвергаются воздействию водных систем. По В. Поливанову и другим, в отвалах оловянно-полиметаллических месторождений, накопленных за 20 лет, в верхнем слое образуется зона выщелачивания (30–40 см), обедненная металлами. В нижних горизонтах отмечается обогащение гидроксидами Fe и Mn, формируется зона гипса. В почвах, погребенных под отвалами, происходит их сильное подкисление – до pH 3,5–4,0, разрушаются почвенные коллоиды, нарушается почвенный поглощаю-

Таблица 49

Концентрация химических элементов в рудах и отходах колчеданно-полиметаллического месторождения. По [22]

Элементы	Рудная масса		Отходы		
	концентрация С, г/т	коэффициент обогащения по отношению к местному фону	концентрация С, г/т	коэффициент обогащения по отношению к местному фону	запасы, образующиеся за 1 год работы предприятия, т
Bi	40	4400	30	3300	37
Te	1	1000	1	1000	1,2
Zn	66700	804	3000	36	3700
Cd	100	770	30	230	37
Pb	11900	740	1500	94	1850
As	1000	590	200	120	246
S	192000	400	1390	3	1712
Ag	16	230	10	137	12
Se	2	40	1	20	1,2
Mn	—	—	10000	10	12360

щий комплекс, становится подвижным органическое вещество, происходит вынос Ca и Mg из гумусового горизонта.

Техногенное воздействие на месторождение приводит к десятикратному увеличению зоны гипергенеза, в условиях отвалов интенсивность процессов выветривания усиливается во много раз. Как всегда наблюдается резкая дифференциация в поведении химических элементов. Многие элементы очень подвижны и активно выносятся: Zn, Co, Cu, Cd, Se – почти всегда, Pb и As – часто, особенно при обилии пирита, являющегося поставщиком сернокислотной составляющей вод. Накапливаются иногда и другие элементы, в частности Mo, Ag, Ba, чаще всего вместе с гидроксидами Fe [22].

Выбросы в атмосферу

На горнодобывающих предприятиях, особенно открытых, формируются мощные пылевые выбросы с концентрацией пыли в воздухе до 6 мг/м³ с рассеянием ее на расстоянии 10 км и более. Площадь атмотехногенных аномалий в районе горнопромышленных предприятий Южного Приморья превышает 40 км²; на расстоянии 2 км от источников выбросов Pb выпадает в 1000–5000 раз, Zn и Cd в 100–200 раз, Cu и Ag в 50–100 раз больше нормы. Содержание тяжелых металлов в поверхностных горизонтах почвы увеличено в десятки раз. В табл. 50 приведены данные о металлах в пылях молибден-вольфрамового горнообогатительного комбината, а на графике рис. 88 показана интенсивность выпадения пыли и содержания в ней главных металлов в зависимости от расстояния до источника.

Воздействие обогатительных фабрик на окружающую среду может быть весьма интенсивным. Анализ материалов по действующей с 1924 г. обогатительной фабрике, перерабатывающей ежегодно 0,5 млн т полиметаллических руд, дан в табл. 51. При добыче и обогащении руд образуются выбросы большей частью токсичных элементов, в зонах влияния которых создаются достигающие 10 км интенсивные и гигиени-

Таблица 50

Концентрация химических элементов в пылях молибден-вольфрамового горнообогатительного комбината (в кларках концентрации)

Источник пыли	Кларк концентрации		
	1000 и более	100–1000	10–100
Карьер	Bi	As, Sb, Mo, Sn	W, Pb, Zn, Cu, Ag
Шахта	Bi, Sb	W, Mo, As	Sn, Ag, Pb
Цех дробления руд	Bi, Sb	W, Mo, Pb, As	Sn, Ag, Cu
Участок сушки и загрузки: редкометалльных промпродуктов сульфидных концентратов	Bi, As, Sb	W, Mo, Pb	Ag, Zn, Sn, Cu
	Bi, As	W, Mo, Pb	Cu, Zn
	Cd, Ag, Sb		
	Sb		

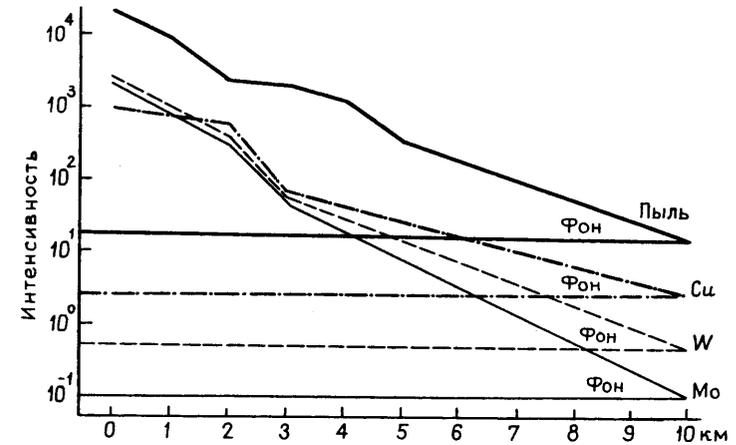


Рис. 88. Зависимость интенсивности выпадения пыли ($\frac{\text{кг}}{\text{км}^2 \text{ сут}}$) и химических элементов ($\frac{\text{г}}{\text{км}^2 \text{ сут}}$) от расстояния до горно-обогатительного комбината. По [22]

Таблица 51

Рассеяние химических элементов в зоне действия обогатительной фабрики. По [22]

Элементы	Содержание, г/т				Площадь аномалии, км ²	Коэффициент концентрации	
	фоновое	минимально аномальное	средне-аномальное	максимально аномальное		средний	максимальный
Pb	50	160	110	10000	3,9	22	125
Ag	0,1	0,2	2,1	20	2,5	21	200
Zn	140	350	3350	10000	1,6	24	71
Cu	30	60	290	2000	1,5	10	67
Cd	1	3	12	50	1,0	12	50
Bi	1	3	8	50	0,9	8	50
Co	12	21	24	40	0,4	2	3
Mo	2	4	8	20	0,3	4	10
Sn	5	7	34	40	0,3	7	8
Ba	300	500	1044	2000	0,3	3	7
W	2	5	11	30	0,05	5	15

чески опасные техногенные геохимические аномалии, по конфигурации, размерам и внутреннему зональному строению, аналогичные геохимическим аномалиям, связанным с природными рудными объектами (рис. 89). По степени рассеяния, определяющейся площадью распространения (см. табл. 51), выстраивается тот же стандартный ряд зональности, который был установлен для первичных геохимических ореолов

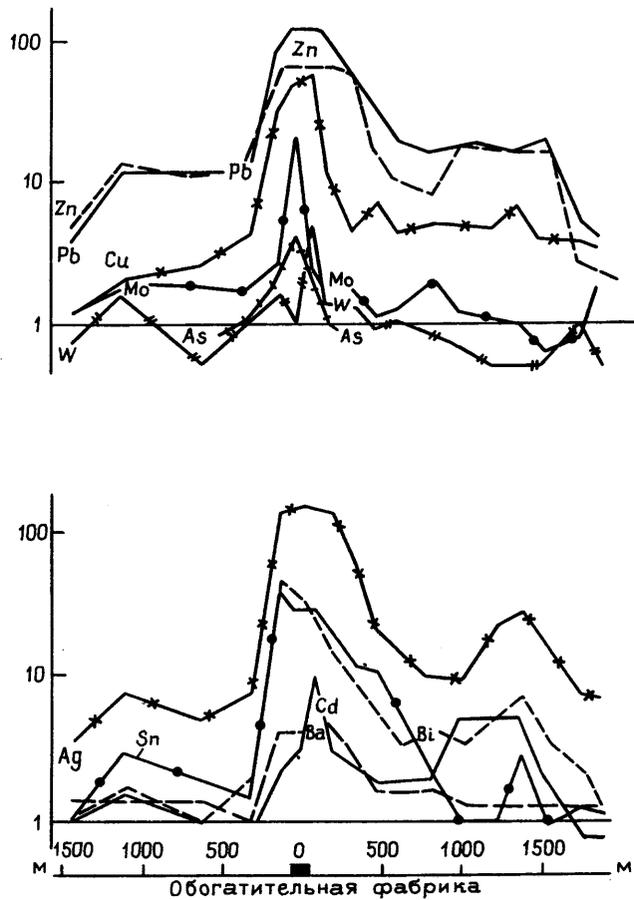


Рис. 89. Изменение содержаний химических элементов (усл. ед) в почвах в зависимости от расстояния до обогатительной фабрики. По [22]

сульфидных месторождений (от тыла к фронту): W-(Ba, Sn, Mo)-Co-Bi-Cd-Cu-Zn-Ag-Pb.

В старых горнорудных районах техногенные аномалии могут быть очень значительными. На Корншиском полуострове (Великобритания) современные аномалии As (рис. 90) Cu, Pb, Zn и Cd в поверхностных потоках рассеяния занимают площадь 250 км² при максимальных содержаниях As-4000, Cu-8000 г/т [47].

Поверхностные воды

Загрязнение поверхностных водных систем в горнорудных районах наиболее ярко и губительно. Ежегодно водами р. Квирилы с территории

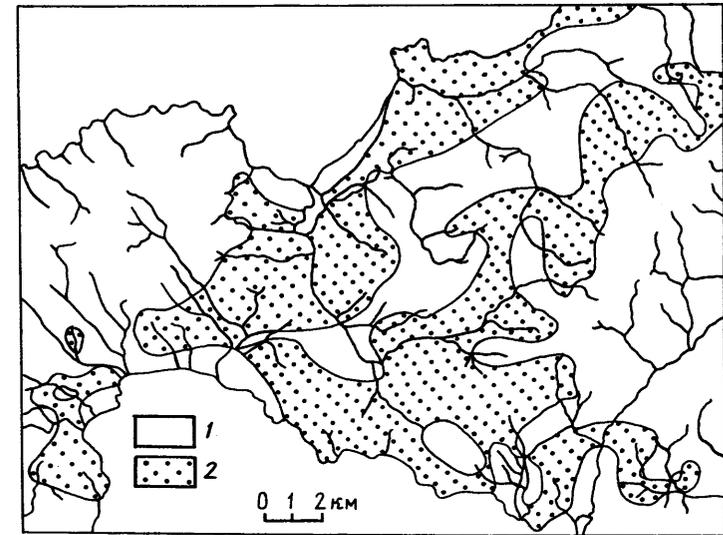


Рис. 90. Техногенная аномалия мышьяка. По [47].

1-фон; 2-аномальное поле

Чиатурского месторождения (Грузия) уносится 60 тыс. т Mn. За 48 лет эксплуатации Красногвардейского месторождения на Урале рудничными водами вынесено более 50 тыс. т Cu, в Уэльсе (Великобритания) при добыче свинцовой руды 25% ее попадает в речные системы. За десять месяцев от отвалов фосфоритного карьера Маарду (Эстония), поступило в гидрографическую сеть 8880 т сульфат-ионов, 1250 т Ca, 1473 т Mg. Высокие содержания и огромные массы выносимыми водами взвешенных форм химических элементов приводят к образованию контрастных и протяженных аномалий в данных отложениях водотоков, которые с течением времени могут определять качество воды, являться вторичными источниками загрязнения. Все аномалии имеют полиэлементный характер. Типоморфные ассоциации элементов позволяют выявлять зоны воздействия горнообогатительных комплексов. Степень концентрации всех веществ в донных осадках может значительно превышать таковую в природных аномалиях. Даже после прекращения эксплуатации месторождений донные осадки будут еще длительное время источником загрязнения, непрерывно поступая в водную фазу.

Промышленное производство

Промышленные отходы характеризуются высокими концентрациями широкого круга химических элементов, в сотни и тысячи раз превышающими их кларки земной коры. Эти элементы попадают в окружающую среду с твердыми складываемыми отходами, с жидкими стоками и особенно широко с газовой-пылевой выбросами в атмосферу.

Таблица 52

Виды стоков	Содержания химических элементов (числитель) и их коэффициенты концентрации (знаменатель) в различных видах стоков, мг/л									
	F	Cr	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Hg	Pb	
Гальванические производства – в городскую канализацию	0,2–38,0 0,5–76	1,0–125,0 100–12500	0,4–50,2 50–6250	1,0–23,6 20–472	0,002–0,003 1–10	0,05–0,5 1–10	0,0–10,0 До 10000	0,001–371 До 371000	0,0–0,3 До 37	
Различные производства – в городскую канализацию	0,5–10,4 1–21	0,01–0,5 1–50	0,01–15,0 1–1875	0,05–4,0 1–80	0,00–0,025 1–8	0,05–2,0 1–40	0,0–0,13 До 130	0,001–0,005 1–5	0,0–10,0 До 1250	
Различные производства в поверхностный водоток	0,2–5,5 0,5–11	0,01 1	0,01–0,2 1–25	0,05–0,2 1–4	0,003 1	0,05–1,0 1–20	0,005–0,025 5–25	0,001–0,005 1–5	0,005 До 1	

Примечание. Коэффициенты концентрации рассчитаны по отношению к фону в поверхностных водах.

Геохимические ассоциации промышленных отходов обладают высокой комплексностью и значительными вариациями. По данным Ю. Е. Саета [21], в пылях металлургических, химических, металлообрабатывающих производств и предприятий стройматериалов одного промышленного района содержится 15 металлов, коэффициент концентрации каждого из которых (в зависимости от специализации производства) колеблется от первых единиц до сотен и тысяч единиц. Высокими концентрациями отличаются пыли предприятий по переработке цветных металлов, машиностроительных и металлоперерабатывающих заводов, инструментальных цехов. В промышленных стоках, сбрасываемых предприятиями в городскую канализацию или в водотоки, дренирующие территорию района, также наблюдаются высокие концентрации значительного числа химических элементов (табл. 52).

Производство энергии

Отходы угольных и мазутных электростанций состоят из выбросов газов, зол уноса, золо-шлаковых накоплений и стоков. Объемы выбросов и твердых отходов, образующихся при сжигании топлива на электростанциях, очень велики, и этот вид деятельности человека является одним из мощных факторов вторичного перераспределения вещества в ноосфере. Ископаемые угли содержат большой спектр химических элементов, концентрации которых меняются в широких пределах, хотя и при малом накоплении по сравнению с кларком земной коры. Это не препятствует значительной концентрации многих элементов в летучей золе углей (табл. 53). Выбросы мазутных ТЭЦ отличаются, например, очень высокими содержаниями V (13 кг/т) и Ni (6 кг/т).

Таблица 53

Элементы	Накопление химических элементов в золе углей. По [21]		Угли США, г/т	
	Зола товарных углей СССР		в золе углей	в летучей золе углей
	среднее содержание, г/т	коэффициент концентрации		
Be	5	1,4	3	12
B	190	16	75	—
Sc	6	0,6	—	—
V	120	1,3	25	—
Cr	45	0,5	10	280
Mn	890	0,9	50	320
Co	18	1	5	—
Ni	36	0,7	15	750
Cu	65	1,4	15	360
Zn	142	1,7	50	1500
Ga	16	0,8	—	0,59
Ge	4	3	—	—
As	10	5,5	5	8,8
Se	—	—	3	3,0
Sr	410	1,3	—	—
Y	33	1,1	—	—
Zr	270	1,6	—	—
Nb	15	0,8	—	—
Mo	7	6	5	—

Элементы	Зола товарных углей СССР		Угли США, г/т	
	среднее содержание, г/т	коэффициент концентрации	в золе углей	в летучей золе углей
Ag	0,07	1	—	—
Sn	4	1,6	2	—
Sb	0,05	0,1	—	1,6
Ba	830	1,3	500	—
Yb	3	10	—	—
W	2	1,5	—	—
Pb	36	2,2	25	150
Cd	—	—	—	5,8
Hg	—	—	—	0,099

Коммунально-бытовые отходы

Сюда относят бытовой мусор, канализационные осадки и илы городских очистных сооружений поверхностного стока. Продукты сжигания бытового мусора также содержат широкий спектр химических элементов в значительных для многих из них концентрациях (табл. 54). По степени концентрации и комплексу химических элементов бытовой мусор, как и следовало ожидать, не уступает промышленным отходам. Осадок сточных вод городской канализации накапливается на станциях аэрации, а затем вывозится на поля в качестве эффективного удобрения. Как видно из табл. 55, этот осадок содержит весьма большое количество химических элементов, в том числе токсичных, которые с внесенным удобрением активно вовлекаются в следующий круговорот ноосферы. В

Таблица 54

Распределение химических элементов при сжигании бытового мусора. По [21]

Элементы	Среднее содержание, г/т	Коэффициент концентрации	Элементы	Среднее содержание, г/т	Коэффициент концентрации
<i>В продуктах сжигания</i>			<i>В пыли, уловленной электрофильтрами</i>		
Fe	171000	4	Ag	100	1500
Al	25500	0,3	Cd	129	1843
Zn	5600	68	Sn	3000	1200
Cu	4000	85	Pb	10000	600
Sn	1800	720	Zn	30000	350
Pb	1600	100	Sb	96	192
Cr	640	8	Cr	760	92
Sb	90	180	Cu	660	14
Ag	21	300	Mo	7	6
Cd	12	172	Ni	49	1
Bi	8	890	V	59	0,6
As	4	2,2	Co	6	0,4
Hg	0,4	4,8	Ti	2000	0,4

Примечание. Коэффициенты концентрации рассчитаны относительно литосферы.

Концентрация химических элементов в осадках полей фильтрации. По [21]

Элементы	Содержание, г/т		Коэффициент концентрации	
	среднее	максимальное	средний	максимальный
Ag	50	100	1000	2000
Cd	92	120	306	800
Bi	17,5	30	58	100
Zn	2670	5000	50	100
Cu	680	1800	24	43
Cr	745	3000	16	65
Sr	350	680	13	24
Sn	51	200	10	40
P	10000	10000	10	10
Ni	172	275	8	14
Mo	6	11	8	15
Pb	173	250	7	10
W	6	10	6	10
Yb	12	20	6	10
Ba	1000	1500	4	6,5
As	20	30	3	6
Sb	3	10	3	10
Li	30	40	2,5	3
Co	15	30	2	3,5
F	450	560	2	2,5
B	65	100	1,5	2,5
Be	2	3	1,4	2
V	60	150	< 1	2
Sc	2	5	< 1	1,5
Zr	400	700	< 1	1,5
Ti	3600	7000	< 1	1
Mn	1100	2000	< 1	1
Y	8	15	< 1	1

Примечание. Коэффициенты концентрации рассчитаны относительно фоновых почв.

устьевых частях поверхностных водотоков донные осадки также содержат значительные количества химических элементов, в том числе токсичные.

Сельское хозяйство

В связи с сельскохозяйственной деятельностью значительный круг химических элементов вовлекается в миграцию путем применения средств химизации. Существует явная опасность загрязнения почв нежелательными химическими элементами, входящими в качестве примесей в минеральные удобрения. Сюда относятся TR, Fe, Al, F, Zn, Cu, Cr, Mn, Cd, Pb, As, B, Co, Mo, Ni, V, Sr, U. Химические средства защиты растений готовят с использованием Hg, As, Sn, Sb, Bi, Pb, F, B, Cu. Так, на площади виноградников Молдавии с ядохимикатами ежегодно вносится 6–8 тыс.т Cu. Все эти элементы-загрязнители не только усваиваются продуктами сельского хозяйства, но и, попадая в почву, включаются в протекающие в ландшафте процессы, вымываются поверхностным стоком и поступают в водотоки и водоемы.

Таблица 56

**Элементы-примеси в фосфатном сырье
месторождений различного типа. По [21]**

Тип руд	Содержание, г/т			
	Sr	U	TR	F
Фосфоритовые:				
микрозернистые	1040–1350	50	640–900	32000
зернистые	1300–1800	60–80	2300	–
желваковые	720–2000	20–40 (100)	600–1000 (29000)	11000–14000
ракушечные	2200–3000	10–20 (120)	1500–2500	–
Апатитовые	1000–4000 (26000)	–	200–8000	20000–40000

Примечание. В скобках указаны средние содержания по отдельным наиболее богатым месторождениям.

Таблица 57

**Распределение элементов-примесей
в цени переработки фосфатного сырья. По [21]**

Продукты переработки	Доля выхода от исходного сырья, %	Содержание элементов-примесей, г/т				
		Sr	U	TR	Y	F
Исходная руда	100	800	32	630	40	12000
Мытый концентрат	80	1000	40	400	21	23000
Отходы промывки	20	350	7	560	14	4000
Флотационный концентрат	65	1020	45	900	46	29000
Отходы (хвосты) флотации	15	500	10	460	10	–
Аммофос	–	150	90	225	101	11000
Суперфосфат	45	365	70	300	65	12000
Фосфогипс	20	670	–	600	10	7500

В качестве примера можно привести геохимические данные, относящиеся к фосфатным удобрениям, которых ежегодно в мире производится до 20 млн т. В фосфатном сырье в значительных количествах обычно присутствуют Sr, F, As, а также TR и U (табл. 56). Кроме того отмечаются As, Cu, Zn, V, Pb, Mn, Cd. В процессе переработки фосфатного сырья элементы-примеси дифференцируются между различными продуктами и отходами, но все же остаются в заметных количествах и непосредственно в потребляемых удобрениях (табл. 57).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В геологической истории нашей планеты, ее эволюции деятельность человека в настоящее время представляет собой такой же геологический процесс, как и все остальные. Свидетельством этому, в частности, является подчинение миграции химических элементов, дифференциации вещества в ходе геологических процессов и в связи с антропогенезом единым законам. Хотя пока мы располагаем ограниченными данными,

но не можем не констатировать, что степени концентрации и рассеяния химического элемента, связанные с деятельностью человека, прямо пропорциональны его кларку земной коры. Распределение химических элементов вокруг источника загрязнения окружающей среды совпадает с рядом зональности, установленным для первичных геохимических ореолов сульфидных месторождений. В. И. Вернадский писал: «Человечество как живое вещество неразрывно связано с материально-энергетическими процессами определенной геологической оболочки Земли – с ее биосферой. Оно не может быть физически от нее независимым ни на одну минуту» [7]. В то же время существенным и специфичным для ноосферы должно являться именно уникальное свойство человека. «Все человечество, вместе взятое, представляет ничтожную массу вещества планеты. Мощь его связана не с его материей, но с его мозгом, с его разумом и направленным этим разумом его трудом. В геологической истории биосферы перед человеком открывается огромное будущее, если он поймет это и не будет употреблять свой разум и свой труд на самоистребление» [7]. Это красноречивое высказывание великого ученого не нуждается в дополнительных комментариях. Остается только сожалеть, что человек, хоть и разумное существо, пока ведет себя так же, как и «неразумная» природа. Его действия подчиняются единым геохимическим закономерностям природы. При возобладании разума наступит эра ноосферы и должны будут проявляться иные геохимические зависимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барсуков В. Л., Григорян С. В., Овчинников Л. Н. Геохимические методы поисков рудных месторождений. – М.: Наука, 1981.
2. Беус А. А. Геохимия литосферы. – М.: Недра, 1981.
3. Бородин Л. С. Петрохимия магматических серий. – М.: Наука, 1987.
4. Браунлоу А. Х. Геохимия. – М.: Недра, 1984.
5. Буренков Э. К., Зорин А. М. Опыт геохимического прогнозирования и поисков скрытых осадочных месторождений фосфора // Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Вып. 5. – М.: 1982. – С. 30–32.
6. Вернадский В. И. Избранные сочинения. М.: Изд. АН СССР, 1954. – Т. 1.
7. Вернадский В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. – М.: Наука, 1987.
8. Геологическое развитие и металлогения Урала. – М.: Недра, 1981.
9. Геохимия магматизма. – М.: Наука, 1982.
10. Глубинные условия эндогенного рудообразования. – М.: Наука, 1986.
11. Григорян С. В. Рудогенные геохимические аномалии. – М.: Недра, 1982.
12. Григорян С. В., Морозов В. И. Вторичные литохимические ореолы при поисках скрытого оруденения. – М.: Наука, 1985.
13. Кляев О. С. Методические особенности поисков некоторых типов редкометалльных месторождений по первичным ореолам // Геохимические поиски по первичным ореолам. – Новосибирск. – 1983. – С. 123–128.
14. Козлов В. Д. Геохимия и рудоносность гранитоидов редкометалльных провинций. – М.: Наука, 1985.
15. Краснобаев А. А. Циркон как индикатор геологических процессов. – М.: Наука, 1986.
16. Кременецкий А. А., Овчинников Л. Н. Геохимия глубинных пород. – М.: Наука, 1986.
17. Никифоров К. А. Физико-химические основы комплексной переработки бедных и труднообогатимых руд. – Новосибирск: Наука, 1984.
18. Овчинников Л. Н., Степанов А. И., Вороновский С. Н. О причинах искажения калий – аргонных дат / Проблемы геохронологии и изотопной геологии. – М.: – 1981. – С. 3–32.
19. Овчинников Л. Н. Образование рудных месторождений. – М.: Недра, 1988.
20. Перельман А. И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1979.
21. Саэт Ю. Е., Башаркевич И. Л., Ревич Б. А. Методические рекомендации по геохимической оценке источников загрязнения окружающей среды. – М.: Изд. ИМГРЭ, 1982.
22. Саэт Ю. Е., Онищенко Т. Л., Яшин Е. П. Методические рекомендации по геохимическим исследованиям для оценки воздействия на окружающую среду проектируемых горнодобывающих предприятий. – М.: Изд. ИМГРЭ, 1986.
23. Сафронов Н. И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. – Л.: Недра, 1971.
24. Справочник по изотопной геохимии. – М.: Энергоиздат, 1982.
25. Фурсов В. З. Газотурбинный метод поисков месторождений полезных ископаемых. – М.: Наука, 1983.
26. Ферсман А. Е. Избранные труды. Т. 1–5. – М.: – Изд. АН СССР, 1952–1959.
27. Челищев Н. Ф. О различной подвижности атомов в минералах при ионном обмене // Геохимия. – 1986. – № 3. С. 398–402.
28. Щербина В. В. Основы геохимии. – М.: Недра, 1972.
29. Allegre C. J., Ben Othman D. Nd-Sr isotopic relationship in granitoid rocks and continental crust development: a chemical approach to orogenesis // Nature. – 1980. – V. 286. – P. 335–342.
30. Baldwin J. A., Pearce J. A. Discrimination of productive and nonproductive porphyritic intrusions in the Chilean Andes // Econ. geology. – 1982. – V. 77. – P. 664–674.
31. Bonnot-Courtoi C. Distribution des terres rares dans les depots hydrothermaux de la zone FAMOUS et des Galapagos – comparaison avec les sediments metalliferes // Marine geology. – 1981. – V. 39. – P. 1–14.
32. Brown G. C., Thorpe R. S., Webb P. C. The geochemical characteristics of granitoids in contrasting arcs and comments on magma sources // J. geol. Soc., London, 1984. – V. 141. – P. 413–426.
33. Cameron E. M., Hattori K. The Hemlo gold deposit, Ontario: A geochemical and isotopic study // Geochimica et cosmochimica Acta. – 1985. – V. 49. – P. 2041–2050.
34. Construction of the seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr curve for the Cenozoic and Cretaceous: supporting data // R. B. Koepnick, W. H. Burke, R. E. Denison et al. // Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section). 1985. – V. 58. – N. 1/2. – P. 55–81.
35. Criss R. E., Taylor H. P. An ¹⁸O/¹⁶O and D/H study of Tertiary hydrothermal systems in the southern half of the Idaho batholith // Geol. Soc. America Bull. 1983. – V. 94. – P. 640–663.
36. Gregory R. T., Taylor H. P. An Oxygen Isotope Profile in a Section of Cretaceous Oceanic Crust, Samail Ophiolite, Oman: Evidence for ⁰18 Buffering of the Oceans by Deep (> 5 km) Seawater-Hydrothermal Circulation at Mid-Ocean Ridges // Journal of Geophysical Research. – 1981. – V. 86. – N. B4. – P.
37. Hart R., Hogan L., Dymond J. The closed-system approximation for evolution of argon and helium in the mantle, crust and atmosphere. Chem Geol. // Isotope Geoscience section. 1985. – 52. P. 45–73.
38. Hawkesworth C. J., Rogers N. W., Kalsteren P. W. Mantle enrichment processes // Nature. – 1984. V. 311, P. 331–335.
39. Poul E. Holm. The geochemical fingerprints of different tectonomagmatic environments using hydromagmatophile element abundances of tholeiitic basalts and basaltic andesites // Chemical Geology. – 1985. – V. 61. – P. 303–323.
40. Liew T. C., McCulloch M. T. Genesis of granitoid batholiths of Reninsular Malaysia and implications for models of cristal evolution: Evidence from a Nd-Sr isotopic and U-Pb Zircon Study // Geoch. et Cosm. acta. – 1985. – V. 49. – P. 587–600.
41. Mackenzie F., Lantz R., Paterson V. Global trace metal cycles and predictions // Mathematical geology. – 1979. – V. 11. – N. 2. – P. 99–142.
42. McCulloch M. T., Jaques M. T., Nelson D. R. Nd and Sr isotopes in kimberlites and lamproites from Western Australia: an enriched mantle origin // Nature. – 1983. – V. 302. – P. 400–403.
43. Menzies M., Murhy V. R. Enriched mantle: Nd and Sr isotopes in diopsides from kimberlite nodules // Nature. – 1980. – V. 283. – P. 634–636.
44. Nelson D. R., Malcolm T., McCulloch M. T. The origin of ultrapotassic rocks as inferred from Sr, Nd and Pb. isotopes // Geoch. et Cosmochim. Acta. 1986. – V. 50. – P. 231–245.
45. Patchett P. J. Importance of the Lu-Hf isotopic system in studies of planetary chronology and chemical evolution // Geochim. et Cosmoch. Acta. – 1983. – V. 47. – P. 81–91.
46. Sheppard S. M. F., Langley K. M. Origin of saline formation waters in northeast England: application of stable isotopes. Trans. Instn Min. Metall. (Sect. B: Appl. earth sci.), 93, 1984, pp. B195–B206.
47. The interaction between geochemical and pollutant metal sources in the environment: implications for the community. Applied geochemistry-80/J. Thornton, P. W. Abrahams, E. Cilbard et al. London, 1986.
48. Verma S. P. Magma genesis and chamber processes at Los Humeros Caldera, Mexico – Nd and Sr isotope data // Nature. – 3 march 1983. – V. 302. – P. 52–55.
49. Volmer R. Earth degassing, mantle metasomatism and isotopic evolution of the mantle // Geology. – Aug. 1983. – V. 11. – N 8. – P. 425–454.
50. Wood D. A. A variably veined suboceanic upper mantle – Genetic significance for mid-ocean ridge basalts from geochemical evidence // Geology. – V. 7. – 1979. – P. 499–503.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Общие основы	5
Введение	5
Геохимическая систематика элементов	7
Виды существования химических элементов	9
Формы нахождения химических элементов	26
Средние содержания химических элементов в геологических образованиях (кларки)	28
Химические элементы как индикаторы геологических процессов	35
Геохимическая зональность	36
Глава II. Поиски месторождений полезных ископаемых	39
Литохимические методы	40
Гидрогеохимические методы	69
Атмохимические методы	69
Биогеохимические методы	72
Глава III. Геохимия рудных тел. Технологическая геохимия	72
Элементы-примеси и закономерности их распределения	73
Структурно-геохимический анализ формирования месторождений	76
Распределение элементов-примесей во времени	87
Технологическая геохимия	90
Глава IV. Геохимические основы металлогении и прогноза. Стереометаллогения	103
Стереометаллогенические исследования	104
Глава V. Геохимические индикаторы геологических процессов	132
Взаимодействие кора – мантия	132
Дегазация Земли и образование атмосферы	142
Тепловой поток Земли	145
Геодинамика и магматизм	147
Геохимия магматических пород	154
Метаморфизм	164
Осадкообразование	168
Массовое участие воды в геологических процессах	173
Процессы рудообразования	177
Глава VI. Радиогеохронология	185
Шкала по пегматитам	186
Возможности и ограничения К-Аг метода	191
Рубидий-стронциевая система	204
Изучение процессов метаморфизма	214
Глава VII. Геохимия ноосферы	223
Техногенез – один из главных геологических процессов	224
Загрязнение окружающей среды	228
Заключение	244
Список литературы	246