

УДК 550.422.

Б. М. МЕЛИКСЕТЯН

## К ГЕОХИМИИ МОЛИБДЕНА, ОЛОВА И ВОЛЬФРАМА В ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ АРМЯНСКОЙ ССР

Особенности распределения в щелочных породах таких типичных элементов гранитоидов, какими являются молибден, олово и вольфрам, изучены недостаточно. Имеющиеся в литературе данные по геохимии указанных элементов в щелочных и нефелиновых сиенитах скудны и часто противоречивы [10, 11, 12, 18]. Особенно это касается олова и вольфрама. Геохимия указанных элементов детально изучена для гранитоидных комплексов [6, 9, 17, 18, 23].

В последние годы появились работы, в определенной мере восполняющие этот пробел, хотя значительная часть данных приводится для агпаитовых щелочных комплексов платформенных областей [12, 13] и в меньшей степени — для орогенных щелочных формаций [11, 12, 16].

В связи с этим представляется целесообразным и актуальным рассмотрение особенностей распределения молибдена, олова и вольфрама в верхнеэоцен-нижнеолигоценовых щелочных интрузивных породах Армении, которые генетически связаны, с одной стороны с дифференцированными молибденонными гранитоидными комплексами (Мегринский плутон, южная часть Арм. ССР), с другой — с дифференцированной базальт-фонолитовой серией (Тежсарский щелочный комплекс, центральная часть Арм. ССР).

Изучение геохимии этих элементов в щелочных породах имеет важное значение в связи с возможностью их использования как геохимических индикаторов щелочного петрогенезиса.

### Краткая характеристика массивов щелочных пород

Щелочные породы в южной части Армянской ССР развиты в пределах ранней фазы сложного Мегринского плутона и обстоятельно изучены с петрографической и минералого-геохимической точек зрения А. И. Адамяном [1] и Б. М. Меликсетяном [20, 21]. Щелочный комплекс центральной части Армянской ССР, известный под названием Тежсарского щелочного комплекса центрального типа, весьма детально и всесторонне изучен В. Н. Котляром [19], Г. П. Багдасаряном [2, 3], а в последние годы Г. Е. Кочиняном, Б. М. Меликсетяном [4] и Р. Г. Геворкяном [7, 11].

Указанные щелочные комплексы размещены соответственно в пределах Айоцзор-Ордубадского и Севано-Ширакского синклинориев и приурочены к Анкавано-Сюникскому разлому, разграничивающему эти структуры складчатой зоны центральной части Армянской ССР [4, 15]. В истории геологического развития формирование щелочных комплексов габбро-монзонит-сиенитовой и щелочно-сиенитовой формаций совпадает с началом орогенного этапа развития тектонической зоны [15].

Щелочные интрузии южной части Армянской ССР локализованы преимущественно в пределах полихронного сложнодифференцированного Мегринского плутона (Шванидзорский, Вартанадзорский, Пхрутский и Калерский выходы) и в меньшей степени—в интрузивах Баргушатского хребта, являющихся продолжением Мегринского плутона. Общая площадь выходов щелочных пород составляет около 40 кв. км. Согласно последним представлениям щелочные фации Мегринского плутона слагают самостоятельную фазу формирования верхнеэоценового комплекса [8] в виде ряда пространственно разобщенных типичных интрузивных тел, сложенных различными структурно-минеральными типами—эссекситами, тералитами, нефелиновыми монцонитами, сиенитами, щелочными сиенитами, амфибол-фельдшпатоидными фенитами, альбититами и пегматитами (полевошпатовыми и полевошпат-фельдшпатоидными). Щелочные породы Мегринского плутона петрогенетически тесно связаны с монцонитами, монцодиоритами, сиенито-диоритами, сиенитами и др. породами повышенной щелочности и обнажаются в краевой восточной и юго-восточной частях плутона, прорывая верхнеэоценовые вулканогенные образования и известняки верхнего девона.

Щелочные породы Баргушатского хребта (Сурбкарский выход) представлены небольшими линзообразными телами, размещенными в контактовой зоне скарнированных известняков верхнего девона со штоком лейкократовых аплитовидных гранитов. Щелочные породы представлены святоноситами и фельдшпатолитами и являются типичными метасоматитами [14].

Для минералогического состава пород характерны: резко преобладающая роль анортклаза над кислым плагиоклазом, незначительная роль нефелина (5—15%) и парагенезис феррогастингсита с биотитом, реже с диопсид-эгирином. В основных разностях встречается также оливин. В составе аксессуаров широко распространены: сфен, циркон, ильменит, флюорит, монацит, ортит и др. По химизму эти породы относятся к миаскитовому типу с коэффициентом агапнтности 0,5—0,7, при преобладании калия над натрием ( $K_2O : Na_2O = 1—1,3$  и сумма щелочей 9—12%) с повышенной железистостью ( $FeO > MgO$ ) и известковистостью ( $CaO > MgO$ ).

Щелочные интрузии центральной части Армянской ССР представлены Тежсарской оригинальной «интрузией центрального типа», характеризующейся кольцевыми и коническими дайками и интрузиями и концентрически-зональным строением центрального штока, а также сателлитовыми интрузиями: Бундукской, Гарнасарской, Ачаджурской и др. Общая площадь щелочных пород составляет около 60 кв. км. Согласно исследованиям автора, палеогеновые интрузивные образования Севано-Ширакского синклиория слагают два интрузивных комплекса: I. Предверхнеэоценовый позднегеосинклинальный Базумский щелочно-земельный многофазный комплекс (1. габброиды. 2. кварцевые диориты. 3. гранодиориты) и II. Предолигоценовый раннеорогенный Памбакский многофазный комплекс (1. псевдолейцитовые, нефелиновые и щелочные сие-

ниты. 2. граносиениты). С последним петрогенетически тесно связаны щелочные эффузивы щелочной базальт-лейцит-фонолитовой серии.

Интрузивы центральной части Армянской ССР сложены весьма пестрой петрографической гаммой пород: в краевых частях штока — фойяиты, псевдолейцитовые сиениты, а в центральных частях — различные структурно-минеральные типы нефелиновых и щелочных сиенитов, реже нордмаркиты, монциониты, сиениты и др.

В ненасыщенных кремнеземом породах весьма значительна роль нефелина (15—35%), а также псевдолейцита (срастания ортоклаза + нефелина) с заметным преобладанием ортоклаза над зональным плагиоклазом (№ 22—56). Характерно широкое развитие среди темноцветных гастингсита, баркевикита и биотита, реже эгрин-авгита. Характерны высокие концентрации акцессорного меланита, сфена, циркона, бадделенита, рутила, пирохлора и др.

В отличие от Мегринских щелочных пород здесь более резко проявлен калиевый характер щелочности ( $K_2O : Na_2O = 1—1,6$  при сумме 12—16%); железистость повышенная ( $FeO : MgO > 2$ ) при несколько пониженной известковистости. Коэффициент агпаитности достигает 0,7—0,9.

#### Особенности распределения молибдена, олова и вольфрама в щелочных породах

Результаты аналитических исследований распределения молибдена, олова и вольфрама в щелочных породах Армянской ССР приведены в таблице 1, а средние по главным типам пород в таблице 3. Содержания молибдена, олова и вольфрама в щелочных породах определялись количественно-спектральным анализом (аналитики Р. Терехова, В. Редькина, ИМГРЭ). Кроме того, спектральные определения молибдена контролировались химическими анализами (аналитик О. А. Бозоян, ИГН АН Арм. ССР).

Содержания рассматриваемых элементов в породообразующих и акцессорных минералах (таблица 4) определялись приближенно-количественным спектральным анализом в лаборатории ИГН АН Арм. ССР (Г. М. Мкртчян, М. Я. Мартиросян).

Аналитические данные по распределению молибдена, олова и вольфрама в щелочных породах Арм. ССР были обработаны методами математической статистики: выяснялся закон распределения этих элементов; оценивались параметры распределения; проводилось сравнение щелочных пород южной и центральной части Арм. ССР. Было установлено, что эмпирические распределения Mo и Sn в щелочных породах близки к нормальному закону, при этом в обоих случаях наблюдается небольшая положительная асимметрия ( $A_{Mo} = +0,69$ ,  $A_{Sn} = +0,75$ ), при небольших отрицательных эксцессах ( $E_{Mo} = -0,43$ ,  $E_{Sn} = -0,76$ ). Проверка гипотезы нормального распределения содержаний Mo и Sn проводилась с помощью критериев Пирсона (для 5% уровня значимости) и Колмогорова [22]. Проверка функции распределения вольфрама в ще-

Таблица 1

Содержания молибдена, олова и вольфрама в щелочных породах Армянской ССР\*

№ п.п.	№ проб	Массивы, порода	Содержание в п. $10^{-4}$ ‰		
			Mo	Sn	W
<b>Южная часть АрмССР</b>					
<i>Мегринский плутон</i>					
<i>Шванидзорский комплекс</i>					
1	М-180	Монцосиенит, среднезернистый	3	3	2
2	М-17	Щелочной сиенит, меланкратовый	4	5	3
3	М-15	Щелочной сиенит, мезократовый	4	3	3
4	М-6А	Щелочной сиенит, лейкократовый	6	6	3
5	М-1	Нефелиновый микрсиенит	3	6	3
6	М-19	Нефелиновый сиенит, пегматонидный	4	5	3
<i>Калерский выход</i>					
7	Щ-351	Нефелин-содалитовый сиенит	5	5	3
<i>Пхрутский выход</i>					
8	Щ-355	Эссексит нефелиновый	3	3	8
9	Ш-83	Нефелиновый монцосиенит	5	4	6
<i>Сурбкарский выход</i>					
10	С-216	Щелочной сиенит (святоносит)	4	4	3
<b>Центральная часть АрмССР</b>					
<i>Тежсарский эффузивно-интрузивный комплекс</i>					
11	Э-611	Щелочной базальт	3	—	—
12	Э-370	Щелочной трахиандезит	4	2	3
13	Э-363	Щелочной трахит	7	4	3
14	Э-366	Лейцитовый фонолит	7	4	4
15	Т-5А	Псевдолейцитовый нефелиновый сиенит	6	2	5
16	Т-5А	Нефелиновый сиенит, порфиroidный	4	3	4
17	Т-3А	Нефелиновый сиенит, альбитизированный	3	3	5
18	Т-356	Щелочной сиенит	4	3	5
19	Т-12	Нефелиновый микрсиенит	3	4	4
20	Т-21	Нефелиновый пегматит	2	3	3
21	Т-202	Флюорит-биотитовый фенит	8	13	3
<i>Амзачиманский массив</i>					
22	Г-70	Порфиroidный граносиенит, субщелоч.	3	8	3
24	Г-60	Миароловый граносиенит	5	5	3
24	Г-58	Аплит-пегматит	2	2	3
<i>Бундукский массив</i>					
25	Б-85	Сиенит субщелочн. роговообманковый	2	2	3
<i>Гарнасарская интрузия</i>					
26	Г-211	Щелочный сиенит (арменит)	2	7	4

лочных породах показала, что оно отличается от нормального и приближается к логнормальному ( $A_w = 1,60$ ,  $E_w = 3,28$ ).

Результаты статистически обработанных данных по молибдену, олову и вольфраму сведены в таблицу 2.

#### Молибден

Концентрация молибдена в щелочных породах южной части Армян-

Таблица 2

Распределение содержания молибдена, олова и вольфрама в верхнеэоценовых щелочных комплексах Армянской ССР\*

Щелочные комплексы	Кол. проб	Молибден $n \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$					Олово $n \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$					Вольфрам $n \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$				
		интервалы концентрац.	среднее $\bar{x}$	дисперсия $\sigma_x$	коэфф. вариации, $v$ в $\text{‰}$	коэфф. кон- центр.	интервалы концентрац.	среднее $\bar{x}$	дисперсия $\sigma_x$	коэф. вариации, $v$ в $\text{‰}$	коэфф. концентр.	интервалы концентрац.	среднее $\bar{x}$	дисперсия $\sigma_x$	коэфф. вариации, $v$ в $\text{‰}$	коэфф. концентр.
Южная часть АрмССР . . . . .	10	3—6	4,1	0,93	23,0	2,2	3—6	4,4	1,18	27,0	1,5	2—8	3,8	1,75	46,0	2,5
Центральная часть АрмССР . . . . .	15	2—8	4,1	1,97	46,5	2,2	2—13	4,3	$0,3 \cdot 10^{-3}$	0,07	1,4	3—5	3,7	0,82	22,0	2,4
Щелочные породы АрмССР в целом . . . . .	25	2—8	4,12	1,64	40,0	2,2	2—13	4,33	1,60	36,0	1,4	2—8	3,68	1,27	34,0	2,4

\* При вычислении средних учитывались площади распространения: основных щелочных пород, нефелиновых сиенитов, щелочных сиенитов и субщелочных гранитов, соотношения которых в Тежсарском комплексе — 0:1:1:1, а в Мегринском — 1:1:2:0.

Коэффициенты концентрации определялись по сравнению со средними в кислых породах: Mo— $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$ , Sn— $3 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$ , W— $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ ‰}$  (А. П. Виноградов, 1962).

Таблица 3  
Среднее содержание молибдена, олова и вольфрама в главных типах щелочных пород АрмССР

Типы пород	Мегринский комплекс			Тежсарский комплекс				
	кол-во анализов	Mo	Sn	W	кол-во анализов	Mo	Sn	W
Эссекситы . . . . .	3	4,0	4,0	6,5	—	—	—	—
Нефелиновые сиениты . . . . .	3	5,0	5,5	3,0	6	4,6	4,6	4,2
Щелочные сиениты . . . . .	4	4,5	4,0	3,0	4	5,0	3,0	4,0
Сиенито-граниты . . . . .	—	—	—	—	3	3,5	5,0	3,0

Таблица 4  
Содержания молибдена, олова и вольфрама в минералах щелочных пород\*

Минералы	Мегринский комплекс			Тежсарский комплекс		
	Mo	Sn	W	Mo	Sn	W
<b>Породообразующие</b>						
Плагиоклаз N = 22—46 . . . . .	0,0003	—	—	0,0001	—	—
Калищпат . . . . .	0,0006	—	—	0,0003	—	—
Нефелин . . . . .	0,0003	—	—	0,0003	—	—
Псевдолейцит . . . . .	—	—	—	0,001	—	0,003— 0,006
Эгирин-авгит . . . . .	0,0003	0,001	—	—	0,001	—
Гастингсит . . . . .	0,0006	0,001	—	0,0003	0,002	—
Биотит . . . . .	0,030	0,003	0,003	0,003	0,003	—
Мусковит . . . . .	0,015	0,003	—	0,006	0,003	—
Меланит . . . . .	0,0003	0,003	—	—	0,003	—
<b>Акцессорные</b>						
Магнетит . . . . .	0,005	—	—	0,001	—	—
Ильменит . . . . .	0,030	0,001	0,003	0,010	—	—
Рутил . . . . .	0,006	0,03—0,1	0,01	—	0,01	0,003
Анатаз . . . . .	0,008	0,030	0,01—0,03	0,001	—	—
Сфен . . . . .	0,020	0,003	0,006	0,003	0,003	0,003
Апатит . . . . .	0,001	—	—	0,001	—	—
Циркон . . . . .	0,005	0,001	0,003	0,0003	—	—
Циртолит . . . . .	0,006	0,003	0,03—0,1	0,003	0,003	0,003
Бадделейт . . . . .	0,003	0,001	—	0,001	0,001	0,003
Ортит . . . . .	0,001	0,001	—	—	0,001	—
Турмалин . . . . .	0,002	0,001	—	—	0,001	—
TR—содерж. минер. . . . .	0,001	0,003	0,003	0,005	0,001	—
Тори-уранов. мин. . . . .	0,003	0,001	0,003	0,001	0,002	—
Титанотантадонииобаты . . . . .	0,006	0,01—0,03	0,01—0,03	0,003	0,003— 0,01	0,01—0,03

\* По данным приближенно-количественных спектральных анализов лаборатории ИГН АН АрмССР (Г. М. Мкртчян, М. Я. Мартиросян).

ской ССР варьирует от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $6 \cdot 10^{-4} \%$ , составляя в среднем  $4,1 \cdot 10^{-4} \%$ , что в 2,2 раза выше средних содержаний для кислых пород по А. П. Виноградову [5]. Необходимо отметить, что среднее содержание молибдена в щелочных породах в генетически связанной серии

Мегринского плутона—в монцодиоритах, сиенито-диоритах, сиенитах и монцонитах близки и составляют  $4,5—4,7 \cdot 10^{-4} \%$  и несколько ниже среднего содержания для Мегринского плутона в целом ( $5,2 \cdot 10^{-4} \%$ ).

В щелочной серии плутона отмечается отчетливое обогащение молибденом более щелочных разностей пород: от монцонитов, сиенитов, эссекситов ( $3—4 \cdot 10^{-4} \%$ ) к лейкократовым щелочным и нефелиновым сиенитам концентрация молибдена возрастает ( $5—6 \cdot 10^{-4} \%$ ).

Полученные аналитические данные по распределению молибдена в щелочных интрузиях центральной Армении указывают на более высокую дисперсию (почти в два раза) при более широких интервалах концентраций, чем это наблюдается для Южной Армении. Среднее содержание молибдена составляет  $4,1 \cdot 10^{-4} \%$ , что идентично среднему в щелочных породах Южной Армении. Близкие содержания молибдена в щелочных породах Тежсарского ( $3,2—4,7 \cdot 10^{-4} \%$ ) и Амзачиманского ( $2,1 \cdot 10^{-4} \%$ ) массивов приводятся Р. Г. Геворкяном [11].

В ходе эволюции Тежсарского вулcano-плутонического комплекса поведение молибдена коррелируется с поведением щелочей (параметр «а»). Так, в вулканический этап с повышением щелочности от базальтов к лейцитовым фонолитам концентрация молибдена возрастает более чем в два раза, затем в интрузивный этап от псевдолейцитовых и нефелиновых сиенитов к щелочным и далее к кварцевым сиенитам и граносиенитам параллельно с понижением щелочности пород содержание молибдена убывает от  $6 \cdot 10^{-4} \%$  до  $2—4 \cdot 10^{-4} \%$ .

Следует отметить, что как вулканические, так и интрузивные породы верхнеэоценового комплекса центральной части Армянской ССР резко обогащены молибденом в отличие от среднеэоценовых щелочно-земельных вулканических и интрузивных пород.

Интересно, что в Мегринском плутоне в ходе эволюции не отмечается относительного обогащения щелочных и нефелиновых сиенитов молибденом, хотя в целом с повышением кремнекислотности от ранних фаз к поздним—концентрация молибдена возрастает от  $6,4 \cdot 10^{-4} \%$  [21]. В то же время, как для центральной части Арм. ССР, где эволюция исходной магмы протекает с возникновением двух ветвей: насыщенной и ненасыщенной  $\text{SiO}_2$ , накопление молибдена происходит в субсерии, характеризующейся повышенной щелочностью и заметным дефицитом  $\text{SiO}_2$ .

На накопление молибдена в щелочных дифференциатах и на коррелируемость молибдена с щелочами, особенно с калием, указывалось П. Курода и Э. Санделом [18] в щелочных базальтах— $3,2 \cdot 10^{-4} \%$ , трахитах— $6,2 \cdot 10^{-4} \%$ , сиенитах— $6,4 \cdot 10^{-4} \%$ , нефелиновых сиенитах— $3,5 \cdot 10^{-4} \%$ , Б. И. Злобиным [16] для щелочных пород Северной Киргизии  $3,3—5 \cdot 10^{-4} \%$ , Р. Г. Геворкяном для интрузий центральной части Армянской ССР [11]. Одновременно З. В. Студеникова и А. И. Павленко [23] для Восточной Тувы и В. И. Герасимовский и др. [10] для агпаитовых щелочных пород Ловозерского и Хибинского массива (среднее содержание  $1,7 \cdot 10^{-4} \%$ ) не подтверждают указанной закономерности, отмечая при этом, что с уменьшением коэффициента агпаитности, дефе-

цита кремнекислоты и щелочей происходит уменьшение содержания молибдена в составе алюмосиликатов. В агпайтовых комплексах не отмечается также накопления молибдена к концу магматического процесса.

Отмеченные различия в геохимическом поведении молибдена в Мегринском и Тежсарском комплексах связаны, на наш взгляд, с различиями в концентрации молибдена в исходных магмах, их калиевости и известковистости, а также с генетическими условиями появления щелочных пород. Вполне вероятно, что в щелочно-гранитоидных комплексах накопление молибдена происходит с повышением щелочей и кремнекислоты при понижении извести, а в щелочно-базальтоидных комплексах с понижением извести, щелочности, особенно, калиевой, и повышением кремнекислоты, наоборот, отмечается убывание содержания молибдена. Эти различия возможно связаны не с поведением калия и кремнекислоты, а более отчетливо с поведением титана [18] или извести [13] и с провинциальными петро-геохимическими особенностями [21].

Касаясь вопроса распределения молибдена по минералам щелочных пород (таблица 4), необходимо отметить, что значительная часть его (как и в гранитоидах) связана с полевыми шпатами, вернее с преобладающим калишпатом (50—65%), частью концентрируется в нефелине (15—20%), в структурах которых он вероятнее всего замещает алюминий [10, 13, 18]. В темноцветных минералах щелочных пород сконцентрирована небольшая часть молибдена (10—15%), хотя они также как и титановые акцессории более обогащены молибденом. Максимальные концентрации обнаружены в биотитах (0,003—0,03%), магнетите (0,001—0,005%), ильмените (0,01—0,03%), сфене (0,02—0,03%), рутиле (0,003—0,006%). В них молибден ( $\text{Mo}^{+4} = 0,68\text{\AA}$ ), вероятно, замещает  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , как это допускает большинство исследователей [13, 18, 24]. Постоянно молибден встречается в циркониевых, редкоземельных, радиоактивных, танталониобиевых акцессорных минералах, в которых он может частью изоморфно замещать  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{Nb}^{+5}$ ,  $\text{Si}^{+4}$ , частью находиться в сорбированном состоянии и в дефектах кристаллических структур этих минералов. Однако, доля приходящаяся на акцессорные минералы, сравнительно невелика и составляет около 10% от общего содержания молибдена в породах. Кроме того обращает на себя внимание и такой факт, что в гранитоидах, при аналогичных концентрациях молибдена, часто встречается акцессорный молибденит, на долю которого приходится до 25% молибдена [21]. Незначительное распространение и отсутствие молибденита в щелочных породах должно свидетельствовать о более благоприятных условиях для изоморфного рассеяния молибдена в условиях повышенной щелочности, высокого содержания  $\text{Fe}^{3+}$ , Al и Ti.

### О л о в о

Наряду с молибденом в тех же пробах определены концентрации олова. Содержания олова в щелочных породах южной части Армянской ССР варьируют от  $3 \cdot 10^{-4}$  до  $6 \cdot 10^{-4}$ ‰, составляя в среднем  $4,7 \cdot 10^{-4}$ ‰.

что в 1,5 раза выше кларка для кислых пород, причем по сравнению с основными щелочными породами и меланократовыми сиенитами и монционитами, лейкократовые щелочные нефелиновые сиениты несколько обогащены оловом. Содержание олова возрастает от  $3-4 \cdot 10^{-4} \%$  до  $5-6 \cdot 10^{-4} \%$  параллельно с возрастанием щелочности пород и содержания калия и фтора.

Щелочные породы Центральной Армении характеризуются более значительными вариациями в содержании олова (от  $2-3 \cdot 10^{-4} \%$  до  $8-13 \cdot 10^{-4} \%$ ). Одновременно вычисленное среднее содержание составляет  $4,3 \cdot 10^{-4} \%$ , что близко к содержанию олова в поздних гранитоидах и щелочных породах южной части Армянской ССР и в 1,5 раза выше среднего содержания для кислых пород.

В ходе эволюции щелочного магматизма центральной части Арм. ССР, в вулканический этап содержание олова возрастает с повышением щелочности пород, в интрузивный же этап параллельно с понижением общей щелочности пород, но с возрастанием содержания  $\text{SiO}_2$  содержание олова возрастает и достигает максимума в поздних субщелочных гранитоидах.

В сводке В. И. Герасимовского [12] по распределению олова в нефелиновых сиенитах для нефелиновых сиенитов Тежсарского комплекса приводятся две цифры— $6 \cdot 10^{-4}$  и  $10 \cdot 10^{-4} \%$ , что несколько выше приводимых нами содержаний. Еще более высокие и вряд ли надежные содержания ( $1,6-5,5 \cdot 10^{-3} \%$ ), более чем на порядок превышающие приводимые, указываются Р. Г. Геворкяном [11].

Таким образом, средние содержания олова в щелочных породах Армении в 1,5 раза выше средних содержаний олова в гранитоидах, но ниже чем в оловоносных гранитоидах, примерно в 2 раза.

В тоже время, по данным В. И. Герасимовского, содержания олова в агпайтовых нефелиновых сиенитах варьируют в весьма широких пределах от  $2 \cdot 10^{-4} \%$  до  $370 \cdot 10^{-4} \%$ , в миаскитовых от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $20 \cdot 10^{-4} \%$ . Среднее содержание олова в нефелиновых сиенитах по данным В. И. Герасимовского [12] составляет  $12 \cdot 10^{-4} \%$  и намного выше данных В. М. Гольдшмита и К. Петерса [9] для нефелиновых сиенитов ( $2,1 \cdot 10^{-4} \%$ ). По щелочным породам Армении подтверждается и другой вывод В. И. Герасимовского о возрастании концентрации олова к концу магматической дифференциации в генетически связанной серии пород. Однако следует отметить, что, по-видимому, миаскитовые нефелиновые породы, по сравнению с агпайтовыми, обеднены оловом, хотя и по сравнению с другими типами пород значительно обогащены им.

Помимо валовых содержаний олова, приближенно-количественным анализом определены концентрации его в минералах (таблица 4). Содержание олова в полевых шпатах и нефелинах обоих комплексов ниже предела чувствительности метода. Олово постоянно встречается в темноцветных минералах, а также в акцессориях, содержащих  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ . Содержание олова в эгириин-авгитах —  $0,001-0,003 \%$ , гастингситах —  $0,002-0,003 \%$ , биотитах— $0,003-0,01 \%$ , что связано с изоморфным за-

мещением оловом ( $\text{Sn}^{+4} - 0,67 \text{ \AA}$ ) железа ( $\text{Fe}^{3+} - 0,68 \text{ \AA}$ ) и возможно  $\text{Al}^{+3}$  ( $0,57 \text{ \AA}$ ) в структурах темноцветных минералах, на долю которых приходится значительная часть олова пород.

Более значительные концентрации олова обнаруживаются в титановых минералах — меланите ( $0,003\%$ ), ильмените ( $0,001\%$ ), рутиле ( $0,03 - 0,1\%$ ), сфене ( $0,003\%$ , реже  $0,01\%$ ), циркониевых — цирконе ( $0,001 - 0,003\%$ ), бадделенте ( $0,001\%$ ), велерите ( $0,003\%$ ), а также в редкоземельных ( $0,001 - 0,003\%$ ), тори-урановых ( $0,001 - 0,002\%$ ) и особенно тантало-ниобиевых ( $0,01 - 0,03\%$ ) минералах. Олово в акцессорных минералах замещает  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{Nb}^{+5}$  и др. Интересно, что в щелочных породах олово не образует акцессорного касситерита и целиком рассеивается; в то же время в содержаниях более низких, чем в щелочных и нефелиновых сиенитах, в ассоциирующихся гранитоидах постоянно встречается касситерит и самородное олово.

### В о л ь ф р а м

Геохимия вольфрама в щелочных и нефелиновых сиенитах изучена недостаточно, хотя для гранитоидов в последнее время появился ряд работ [17, 23, 24]. В литературе имеется ряд единичных данных по Ловозерскому массиву [13]; в сиенитах по данным П. Курода и Э. Санделла [18] обнаружено  $1,9 \cdot 10^{-4}\%$ . Среднее содержание вольфрама в кислых породах составляет  $1,5 \cdot 10^{-4}\%$  (А. П. Виноградов, 1962).

В щелочных породах южной части Армянской ССР содержание вольфрама варьирует от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $8 \cdot 10^{-3}\%$ , составляя в среднем  $3,8 \cdot 10^{-4}\%$ , что в 2,5 раза выше кларка для кислых пород [5]. Хотя определенной закономерности в поведении вольфрама заметить не удастся, можно указать все же на его высокое содержание в меланократовых щелочных породах Пхрутского интрузива ( $6 - 8 \cdot 10^{-4}\%$ ), по сравнению с лейкократовыми ( $3 \cdot 10^{-4}\%$ ); нужно отметить, что ранее имелись указания на повышенное содержание вольфрама в некоторых основных породах [21].

Щелочные породы центральной части Армянской ССР характеризуются более низкой дисперсией в распределении вольфрама. Концентрации вольфрама варьируют в интервале  $3 - 5 \cdot 10^{-4}\%$ , составляя в среднем  $3,7 \cdot 10^{-4}\%$ , что очень близко к его содержанию в щелочных породах Мегринского плутона и превышает кларк в кислых породах в 2,5 раза.

В Тежсарском щелочном комплексе содержание вольфрама в ходе дифференциации возрастает с повышением щелочности и роли калия, а затем в интрузивный этап с понижением щелочности и с возрастанием  $\text{SiO}_2$  содержание вольфрама несколько падает от псевдолейцитовых и нефелиновых сиенитов ( $5 \cdot 10^{-4}\%$ ) к субщелочным гранитам ( $3 \cdot 10^{-4}\%$ ): с последними, кстати, связаны небольшие проявления вольфрама, а в самих породах постоянно отмечается акцессорный шеелит.

Как видно из приведенных данных, щелочные породы Армении заметно обогащены вольфрамом (среднее  $3,68 \cdot 10^{-4}\%$ ); его содержания значительно превышают кларк в гранитах и содержания в гранитах дру-

гих регионов как рудонесных, так и нерудонесных: Горный Алтай —  $2 \cdot 10^{-4}$  ‰ [17], Северный Кавказ —  $1,6-2,2 \cdot 10^{-4}$  [23], Восточного Забайкалья —  $1,5 \cdot 10^{-4}$  ‰ [17], Америки —  $1,2-2,4 \cdot 10^{-4}$  ‰ [18] и др.

Концентрация вольфрама в щелочных породах, имеющих различные генетические особенности, происходит в богатых щелочами, особенно калием, породах, которые возникают в условиях интенсивной дифференциации исходной магмы. Любопытно, что в щелочных сериях вольфрам в главной своей массе сосредоточивается в ранних щелочных дифференциатах.

При формировании щелочного комплекса южной части Армянской ССР в ходе дифференциации отношение  $Mo/W$  понижается от  $2,0-1,5$  до  $1,2-0,8$ ; более резко уменьшается отношение  $Mo/W$  в ходе формирования Тежсарского вулканоплутонического комплекса от вулканического этапа ( $2,5-1,5$ ) к интрузивному ( $1,3-1,0$  до  $0,7-0,6$ ). В среднем, как в щелочных комплексах Армении, так и в главных типах щелочных пород Армении, отношение  $Mo/W$  больше единицы ( $1,1-1,3$ ) и превышает таковое для гранитоидов других регионов [17, 18, 23].

Несмотря на заметную обогащенность щелочных и нефелиновых сиенитов Армении вольфрамом, последний не образует самостоятельных акцессорных минералов и почти целиком рассеивается в породообразующих и акцессорных минералах (таблица 4). В то же время в гранитоидах, которые в той или иной степени петрогенетически связаны с щелочными сериями, акцессорный шеелит появляется даже при меньших концентрациях вольфрама. Из-за низкой чувствительности спектрального анализа вольфрам обнаруживается в содержаниях  $0,003-0,01$  в титановых акцессориях (ильмените, рутиле и сфене, редко встречается в биотите ( $0,003\%$ )). Вольфрам постоянно встречается в циркониевых минералах  $0,003$ , редко  $0,03-0,1$  (цирконе, бадделенте, цитролите), часто в редкоземельных, радиоактивных и особенно титано-танталониобиевых ( $0,01-0,03\%$ ) акцессорных минералах. Вольфрам, как и молибден, вероятно, изоморфно замещает ( $W^{+4} = 0,68 \text{ \AA}$ ) в структуре минералов  $Al^{+3}$ ,  $Ti^{+4}$ ,  $Zr^{+4}$ ,  $Nb^{+5}$ . В общем балансе роль акцессорных минералов невелика и вряд ли превышает  $20-35\%$ . Главная же масса вольфрама как и в гранитоидах, сосредоточена в полевых шпатах [17, 23]. Об этом же могут свидетельствовать постоянно высокие концентрации вольфрама в псевдолейцитах ( $0,003-0,006\%$ ) Тежсарского комплекса, состоящих из сростков нефелина ( $25\%$ ) и ортоклаза ( $75\%$ ) и слагающих до  $30-50\%$  объема псевдолейцитовых сиенитов.

## В ы в о д ы

1. Концентрации молибдена, олова и вольфрама в щелочных интрузивах южной и центральной частей Армянской ССР, имеющих отличные петрогенетические условия образования, почти идентичны и значительно превышают средние содержания в кислых породах (в  $1,5-2,5$  раза).

2. Средние содержания молибдена, олова и вольфрама в миаски-товых щелочных породах Армении соответствуют: Mo— $4,12 \cdot 10^{-4}$  ‰, Sn— $4,33 \cdot 10^{-1}$  ‰, W— $3,68 \cdot 10^{-4}$  ‰, что согласуется с данными по щелочным комплексам других регионов и указывает на обогащенность щелочных пород указанными элементами по сравнению с другими типами изверженных пород.

3. Главным механизмом обогащения щелочных дифференцитов гранитоидной и базальтоидной серий, является эманационно-магматическая дифференциация, приводящая к возрастанию общей щелочности, особенно калиевой, и высокой концентрации летучих, в частности, фтора и ряда пневматофильных элементов, характерных для миаскитовых щелочных пород: Zr, Nb, Be, Ba, TR (Ce); в том числе и Mo, Sn, W.

4. В ходе дифференциации раннеорогенных верхнеэоценовых гранитоидной серии Мегринского плутона и базальт-фонолитовой серии Тежсарского щелочного комплекса при возникновении калиевой щелочно-сиенитовой формации Армении, геохимическое поведение Mo, Sn и W имеют свои специфические особенности, но в целом сходны и характеризуются положительной корреляционной связью концентраций этих элементов с возрастанием щелочности, роли калия, дефицита SiO<sub>2</sub>, повышения содержания фтора и понижения содержания извести.

5. Главная масса Mo, Sn и W рассеивается в породообразующих и частью в акцессорных минералах пород. Отсутствие самостоятельных акцессорных минералов этих элементов (молибденита, шеелита и касситерита) в миаскитовых щелочных породах связано с одной стороны с высокими концентрациями Ti, Zr, Nb, с другой—с высокими щелочностью и концентрацией фтора, благоприятствующими изоморфному рассеянию Mo, Sn и W в структурах темноцветных породообразующих, титановых, циркониевых и танталониобиевых акцессорных минералов.

6. Отражение в геохимической специализации калиевой щелочно-сиенитовой формации Армянской ССР таких элементов, как молибден, олово и вольфрам говорит в пользу ее комплексной природы и наряду с другими петро-геохимическими критериями, указывает на значительную роль в возникновении щелочных пород процессов взаимодействия исходной магмы с гранитно-метаморфическим субстратом.

Институт геологических наук  
АН Армянской ССР

Поступила 15.IV.1969.

Բ. Մ. ՄԵԼԻՔՆԵՐՅԱՆ

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԱՎԱԼԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐՈՒՄ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ, ԱՆԱԳԻ ԵՎ  
ՎՈԼՖՐԱՄԻ ԳԵՈՔԻՄԻԱՅԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԿ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. լ. մ.

Այլալային ապարներում մոլիբդենի, անագի և վոլֆրամի գեոքիմիան զրանիտոիդների համեմատությամբ անբավարար է ուսումնասիրված: Մասնաբաժանի գեոքիմիական ուսումնասիրությունների հիման վրա պարզված է, որ այլալային ապարներում այդ էլ էլեմենտների միջին պարունակությունները

( $Mo = 4,12 \cdot 10^{-4}\%$ ,  $Sn = 4,33 \cdot 10^{-4}\%$ ,  $W = 3,68 \cdot 10^{-4}\%$ ) 1,5—25 անգամ գերազանցում են  $\beta\beta$ -ու ապարներում նրանց կլարկային պարունակություններին:

ՀԱՄՀ գրանիտոիդային և բազալտոիդային սերիաներին պատկանող ալկալային դիֆերենցիատների Mo, Sn և W հարստացման գլխավոր մեխանիզմը հանդիսանում է էմանացիոն-մագմատիկ դիֆերենցիացիան և սկզբնական մագմայի ու գրանիտային սուբստրատի համագործակցման պրոցեսները: Այդ են մատնանշում ալկալային ապարների բարձր կալիական ալկալայնությունը, ֆտորի և գրանիտային պնեմատոֆիլ այնպիսի էլեմենտների բարձր պարունակությունները, ինչպիսին են Ba, Be, Nb, Zr, TR, U, ինչպես նաև Mo, Sn և W:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Адамян А. И. Петрография щелочных пород Мегринского плутона. Изд. АН Арм. ССР. Ереван, 1955.
2. Багдасарян Г. П. Нефелиновые сиениты Памбакского хребта. Изв. АН Арм. ССР, естеств. науки, № 1, 1947.
3. Багдасарян Г. П. Щелочные горные породы центральной части Арм. ССР. Сб. «Вопросы вулканизма», Изд. АН СССР, 1962.
4. Багдасарян Г. П., Меликсетян Б. М. Генетические особенности щелочных пород Арм. ССР. Изв. АН СССР, сер. геологич., № 11, 1966.
5. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. «Геохимия», № 7, 1962.
6. Виноградов А. П., Вайнштейн Э. Е., Павленко Л. И. Вольфрам и молибден в изверженных горных породах. «Геохимия», № 5, 1958.
7. Геворкян Р. Г. Геохимические особенности и петрогенезис щелочных пород центральной Армении. Автореферат, 1965.
8. Гукасян Р. Х., Меликсетян Б. М. Об абсолютном возрасте и закономерностях формирования сложного Мегринского плутона. Изв. АН Арм. ССР, № 3—4, 1965.
9. Гольдшмит В. М., Петерс К. К. К познанию троилитовых включений метеоритов и к геохимии хрома, никеля и олова. Сб. Геохимия редких элементов ГОНТИ НКТП СССР, 1938.
10. Герасимовский В. И., Павленко Л. И., Несмеянова Л. И. К геохимии молибдена в нефелиновых сиенитах.
11. Геворкян Р. Г. О влиянии щелочности и температуры на распространение молибдена и олова при кристаллизации базальтовой магмы. «Геохимия», № 12, 1968.
12. Герасимовский В. И. Геохимия олова в нефелиновых сиенитах. «Геохимия», № 7, 1968.
13. Герасимовский В. И. Геохимия Ловозерского щелочного комплекса. Изд. Наука, 1966.
14. Гуюмджян О. П. Парагенезисы щелочных метасоматитов Баргушатского хребта. Известия АН Арм. ССР, сер. геол. географ. № 3, 1963.
15. Джрбашян Р. Т., Меликсетян Б. М., Мелконян Р. Л. О магматических формациях альпийского тектоно-магматического цикла (Армянская ССР). Изв. АН Арм. ССР. Науки о Земле, т. XX, № 4, 1967.
16. Злобин Б. И. Геохимическое исследование щелочных пород массива Сандык и их генезис. Автореферат, 1962.
17. Иванова Г. Ф., Бутозова Е. Г. Особенности распределения вольфрама, олова и молибдена в гранитах Восточного Забайкалья. «Геохимия», № 6, 1968.
18. Курода П., Саиделл Э. Геохимия молибдена. Сб. Геохимия редких элементов. Изд. ИЛ, 1959.

19. Когляр В. Н. Памбак. Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1958.
20. Меликсетян Б. М. Минералого-геохимические особенности щелочных пород Мегринского плутона. Зап. Арм. отд. ВМО, № 2, 1963.
21. Меликсетян Б. М. Петрографические и геохимические особенности специализированных молибденоносных интрузивных комплексов Мегринского плутона (Армянская ССР). В сб. Металлогеническая специализация магматических комплексов. Изд. Недра, 1964.
22. Родионов Д. А. Функции распределения содержаний элементов и минералов в изверженных горных породах. Изд. Наука, 1964.
23. Студеникова З. В., Глинкина М. И., Корнилова К. И. К геохимии вольфрама и молибдена. В сб. Междунар. геол. конгресс, XXII сессия, доклады сов. геологов. Изд. Наука, М., 1960.
24. Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд. АН СССР, М., 1961.