

УДК 552.313.1

А. А. АДЛМЯН

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В МИНЕРАЛАХ
ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ ЛАВ
ЛОРИЙСКОГО ПЛАТО
(Армянская ССР)

За последнее время внимание исследователей обращено на изучение распределения элементов-примесей в базальтовых породах, хотя вопрос о содержании и распределении их в слагающих минералах остается менее освещенным.

Настоящая статья, восполняющая этот пробел, содержит изложение результатов исследования особенностей распределения элементов-примесей в минералах верхнеплиоценовых лав основного состава Лорийского плато Армянской ССР.

Верхнеплиоценовые эффузивы Лорийского плато представлены тремя покровами высокоглиноземистых (по Куно) базальтовых лав, которые в разрезе последовательно сменяют друг друга: нижний покров сложен оливниновым базальтом, а два верхних покрова—долеритами. Изученные базальтовые лавы трех покровов характеризуются одинаковой ассоциацией породообразующих и акцессорных минералов сравнительно устойчивого химического состава.

Распределение элементов-примесей в минералах рассматривается на примере среднего состава долеритов Лорийского плато (без оливниновых базальтов)*, с содержанием 50,7% лабрадора, 20,5% авгита, 8,6% оливина, 10,6% титаномагнетита и около 9,6% окислов железа и плагонита и единичных знаков акцессорных минералов. Из акцессорных минералов установлены: апатит, циркон, сфен, корунд, флюорит, гематит, халькопирит и ильменит; из самородных элементов—железо, цинк, свинец.

Средние содержания элементов-примесей в долеритах и главных минералах приведены в табл. 1.

На основании данных табл. 1 и количественно-минерального состава долеритов нами составлен баланс распределения рассеянных элементов в породе по главным минералам—плагноклазу, авгиту, оливину и титаномагнетиту (табл. 2).

Результаты табл. 2 показывают, что галлий, цирконий, иттрий, стронций и барий значительно больше накапливаются в плагноклазах породы, чем в темноцветных—авгите, оливине и титаномагнетите, хотя

* В расчетах оливниновые базальты исключаются ввиду малого числа анализированных проб.

Таблица 1

Среднее содержание элементов в породе в целом и в минералах долеритов
Лорийского плато (г/т)*

Элемент	Порода	Плагиоклаз	Авгит	Оливин	Титаномагнетит
Si	224·10 ³	237·10 ³	217·10 ³	166·10 ³	—
Al	909·10 ³	1471·10 ³	400·10 ³	322·10 ³	—
Ti	70·10 ²	4,8·10 ²	56·10 ²	36·10 ²	86·10 ²
Fe ³⁺	498·10 ²	62·10 ²	475·10 ²	181·10 ²	389·10 ²
Mg	332·10 ²	17·10 ²	880·10 ²	2010·10 ²	—
Fe ²⁺	329·10 ²	49·10 ²	626·10 ²	128·10 ²	215·10 ²
Na	279·10 ²	391·10 ²	58·10 ²	39·10 ²	—
Ca	652·10 ²	855·10 ²	1069·10 ²	153·10 ²	—
K	156·10 ³	68·10 ²	8,3·10 ²	9,1·10 ³	—
Be	1,8	1,1	2	3	1
Ga	33,0	30	20	6	13
Cr	150,0	16	1025	395	9,50
V	355,0	20	1000	130	2470
Zi	33,0	13	42	10	29
Ni	300,0	6	160	1250	100
Co	83,0	10	70	150	70
Zn	30,0	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
Cu	150,0	16	175	70	126
Sc	—	—	95	—	—
Zr	150	55	75	60	255
Mn	1400	270	3150	5500	4000
Y	32	19	30	15	—
Sr	925,0	1600	190	50	30
Pb	10,0	50	20	10	15
Ba	260	260	50	—	—
Nb	—	—	—	—	34

* По данным химического анализа для породообразующих и приближенно-количественного спектрального анализа для элементов-примесей.

Таблица 2

Баланс распределения рассеянных элементов в минералах долеритов
Лорийского плато (в г/т)

Элемент	Порода	Плагиоклаз	Авгит	Оливин	Титаномагнетит	Расчетное содержание эл. в минералах	Недостаток в %
Be	1,8	0,6	0,4	0,26	0,1	1,38	-23
Ga	33,0	15,2	4,0	0,5	1,4	21,1	-36
Cr	150,0	8,11	210,1	33,9	1,0	253,11	+60
V	355,0	10,1	205,0	10,2	261,8	487,1	+37
Li	33,0	6,59	8,6	0,8	3,1	19,09	-39
Ni	300,0	3,04	32,8	107,5	10,6	153,94	-48
Co	83,0	5,07	14,3	12,9	7,4	39,67	-52
Cu	150,0	8,1	35,9	6,0	13,30	63,3	-57
Zr	150,0	27,9	15,4	5,1	27,0	75,4	-49
Mn	1400,0	136,9	645,7	473,0	424,0	1679,6	+19
Y	32,0	9,6	6,1	1,3	—	17,0	-47
Sr	925,0	811,0	39,0	4,3	3,1	857,4	+0,7
Ba	260,0	131,8	10,2	—	—	142	-43

абсолютные содержания некоторых из отмеченных элементов нередко превышают содержания в плагиоклазах.

Галлий в породе распределяется неравномерно: его основные кон-

центрации приурочены к плагиоклазам и авгиту, значительно меньше он концентрируется в оливине и титаномагнетите. На неравномерное распределение галлия в породообразующих минералах есть указания Л. Ф. Борисенко [3] на примере исследования особенностей его распределения в дунигах, перидотитах и пироксенитах ряда гипербазитовых массивов.

Цирконий в наибольшем количестве накапливается в плагиоклазе, в значительном количестве в титаномагнетите, меньше—в авгите и очень мало в оливине. Наличие циркония в минералах, вероятно обусловлено присутствием микроскопических включений циркона. Иттрий практически полностью приурочен к плагиоклазу и к авгиту и в очень малом количестве содержится в оливине. Стронций в очень малом количестве концентрируется в оливине и титаномагнетите, несколько в большем—в авгите; основным его концентратом является плагиоклаз, в котором содержание стронция в 25 раз больше, чем в авгите. Стронций в плагиоклазе вероятно замещает Ca^{2+} , т. к. ионные радиусы их близки. Наличие некоторого количества—190 г/т Sr в авгите, вероятно, можно объяснить присутствием составляющей волластонита. Барий в наибольшем количестве установлен в плагиоклазе, намного меньше в авгите и отсутствует в оливине и титаномагнетите.

В отношении остальных рассеянных элементов установлено, что ванадий концентрируется в основном в титаномагнетите и авгите и практически отсутствует в оливинах и плагиоклазах. Наибольшая концентрация никеля наблюдается в оливине, затем по мере уменьшения следуют авгит, титаномагнетит и плагиоклаз. Кобальт почти в одинаковых количествах рассеян в авгите и в оливине, вдвое меньше в титаномагнетите и плагиоклазе. Ниобий характерен только для титаномагнетита, а в остальных минералах он не улавливается: вероятно его содержание ниже чувствительности метода. Марганец рассеивается в наибольшем количестве в авгите, несколько меньше и почти в равных количествах в оливине и титаномагнетите и намного меньше в плагиоклазе. Основными концентраторами меди являются авгит и титаномагнетит, в оливине и плагиоклазе количество меди почти равное и составляет около 22% всей меди, рассеянной в породе.

Из приведенной табл. 2 ясно видно неоднозначное распределение элементов примесей в минералах: например Sr, Ga, Ba концентрируются в плагиоклазе; Cr, Sc, Mn (Co) в авгите; Ni (Co) (Mn) в оливине; Nb, V в титаномагнетите, что хорошо согласуется с данными Шоу [7] для породообразующих минералов основных пород. Неравномерное распределение элементов-примесей в основном обусловлено их химическими свойствами.

При рассмотрении последней графы табл. 2, с учетом точности применяемого метода, замечено, что для большинства редких элементов получается хорошая сходимость расчетного содержания элементов в исследованных минералах с данными по содержанию элемента в породе. Чувствительное расхождение получается для циркония и меди, что вероятно, можно объяснить отсутствием данных спектральных анализов тех

акцессорных минералов, по которым не удалось добрать требуемое количество для анализа, ввиду малого содержания их в породе.

Для более ясного представления о поведении редких элементов в минералах исследуемых пород, вкратце остановимся на их соотношениях с главными элементами минералов, имеющими близкие к ним ионные радиусы. Мы располагаем химическими анализами по шести пробам плагиноклаза и оливина [1] и четыремя—по авгиту (табл. 3).

Таблица 3
Средний состав породы в целом и породообразующих минералов дозеритов Лорийского плато (вес. %)

Окислы	Порода	Плагиоклаз	Авгит	Оливин
SiO ₂	50.05	55.70	46.45	35.54
TiO ₂	1.17	0.08	0.94	0.60
Al ₂ O ₃	17.18	27.80	7.56	6.09
Fe ₂ O ₃	7.12	0.90	6.80	2.60
FeO	4.25	0.62	8.08	16.55
CaO	9.12	11.95	14.99	2.14
MgO	5.5	0.28	14.60	33.33
MnO	0.14	0.002	—	—
Na ₂ O	3.81	5.27	0.78	0.52
K ₂ O	1.8	0.82	0.10	0.11
влага	0.27	0.22	не оп.	не оп.
п.п.п.	0.14	1.15	не оп.	не оп.
Сумма	100.64	99.8	100.31	97.48

Парные соотношения элементов даны в табл. 4, из которой ясно видно, что отношение галлия к алюминию несколько больше в авгите, что, вероятно, можно объяснить содержанием глинозема в авгите и способностью галлия следовать за алюминием. Несколько меньше отношение Ga·10³:Al в плагиноклазах, чем в авгите, что также объясняется близостью ионных радиусов галлия и алюминия. Отношение Ga·1000/Al в оливинах составляет ~ 0,2. Присутствие Ga в оливинах объясняется присутствием алюминия [1] в количестве, несколько уступающем содержанию алюминия в авгитах. Оливин с содержанием алюминия, вероятно, не очень редок для базальтовых пород. Глиноземистые оливины также встречены в третичных и четвертичных базальтах западной Чехословакии [9].

Отношение Co:Fe²⁺ приблизительно равное для авгита и оливина, чего нельзя сказать про отношение никеля к магнию, которое в оливине от трех до пяти раз превышает таковое в авгите. На обогащенность оливина никелем указывают Вагер и Митчелл [4] в отношении оливинов из пород Скаергардской интрузии. Данное явление указанными исследователями объясняется тем, что большая поляризационная способность иона никеля обуславливает малые размеры его эффективного радиуса, что и приводит к концентрации никеля по сравнению с магнием в оливине, как в наиболее раннем минерале. О высокой концентрации никеля в оливине говорит также отношение Ni/Co=8,3 против 2,3 в авгите.

Таблица 4

Парные соотношения содержаний элементов в породе в целом и в минералах долеритов Лорийского плато

Соотношения	Порода	Плагиоклаз	Авгит	Оливин	Титаномагнетит
Ga·1000/Al	0,36	0,2	0,5	0,2	—
Ni·1000/Mg	9,0	3,5	1,8	6,2	—
Co·1000/Mg	2,5	6,0	0,8	0,7	—
Ni/Co	3,6	0,6	2,3	8,3	1,4
Li·1000/Mg	1,0	7,6	0,5	0,05	—
Fe ²⁺ /Mg	1,0	2,8	0,7	0,6	—
Co·1000/Fe ²⁺	2,5	2,0	1,1	1,1	0,3
Mn·1000/Fe ²⁺	42,8	55,1	50,0	42,9	18,6
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	1,5	1,3	0,8	0,15	1,8
Cr·1000/Fe ³⁺	3,0	2,6	21,6	21,9	0,03
V·1000/Fe ³⁺	7,1	3,2	21,5	7,1	6,3
Sr·1000/Ca	14,2	18,7	1,8	3,3	—
Sr·1000/Ca+K	13,2	17,3	1,8	3,2	—
Ba·1000/K	17,3	38,2	60,2	—	—
Ba·1000/Ca+K	3,7	2,8	0,46	—	—
Sr·1000/Fe ²⁺	28,1	326,5	3,3	0,4	0,1

При рассмотрении отношения никеля к магнию и кобальта к магнию в плагиоклазах видим совершенно противоположную картину: отношение кобальта к магнию, почти в два раза превышает отношение никеля к магнию, что делается вполне понятным, при учете того, что плагиоклаз является минералом более поздним, чем оливин, и что кобальт имеет несколько больший ионный радиус, чем магний; при одинаковом электростатическом условии, он может более свободно заместить часть магния, чем никель, у которого одинаковый ионный радиус с магнием.

Отношение лития к магнию больше в плагиоклазах, чем в темноцветных компонентах—в авгите и в оливине, что объясняется тесной связью лития с натрием; на эту связь в природных процессах впервые обратил внимание А. Е. Ферсман. Весьма низкое содержание лития в оливинах Скаергардской интрузии (Гренландия) отмечали Л. Р. Вагер, В. А. Дир [8], объясняя это тем, что гетеровалентные изоморфные замещения в них слишком ограничены в связи с трудностями компенсации зарядов. При замещении Mg²⁺ — Li¹⁺ необходимо, чтобы другой атом магния замещался трехвалентным элементом, что невозможно или же очень затруднительно при плотнейшей упаковке, к которой стремится оливин [6], кроме того некоторое накопление лития по сравнению с магнием наблюдается в авгите в связи с тем, что он является более поздним, чем оливин.

Отношение Mn/Fe²⁺ несколько больше в авгите, чем в оливине, соответственно 50,8 и 42,9. Это становится понятным, если учесть что ионные радиусы Fe²⁺ и Mn²⁺ очень близки, и что марганец в силу этого легче может войти в решетку авгита, чем оливина; Нокколдс и Митчелл [5] считают, что отношение радиусов Mn:O равно 0,7, что соответствует границе между шестерной и восьмерной координациями. Таким образом, марганец в авгите может встречаться в обоих случаях, замещая Fe²⁺ и другие ионы в шестерной и Ca²⁺ в восьмерной координации; в оливи-

не нет такой возможности, и поэтому марганец войдет легче в решетку авгита, чем оливина.

Авгит по сравнению с оливином богат хромом, ванадием и скандием. Отношение $\text{Cr} \cdot 1000 / \text{Fe}^{3+}$, для оливина и авгита почти равное, что касается $\text{V} \cdot 1000 / \text{Fe}^{3+}$, то указанное отношение в трехкратном размере больше в авгите, чем в оливине; причину такого явления надо искать в большем содержании глинозема в авгите, в котором часть кремния замещается алюминием и при соответствующих замещениях перечисленные элементы могут уравнивать избыток положительных зарядов.

Иттрия в авгите вдвое больше, чем в оливине; ввиду близости ионного радиуса иттрия с ионным радиусом кальция, он может изоморфно замещать кальций, так что не возникает трудностей в объяснении этого явления.

Содержание стронция и бария очень высоко в плагиоклазах по сравнению с авгитом и оливином (в оливине барий вообще отсутствует). Ввиду большого размера ионного радиуса Ba (1,43 Å), он может следовать за K и Ca, а последние практически отсутствуют в оливине, или присутствуют в весьма незначительных количествах. Вхождение стронция в оливиновую и авгитовую решетку по данным Нокколдса и Митчелла [5] затруднительно. Для того, чтобы стронций занял место кальция, требуется увеличение размера решетки, как одного, так и другого минерала до 120% в силу различия размеров ионов стронция и кальция; в этом отношении решетка плагиоклаза более благоприятна, т. к. она относительно открыта и может вместить в себя ион стронция, чем и объясняется богатое содержание стронция в плагиоклазах—в нашем случае 1600 г/т против 190 г/т—в авгите и 50 г/т—в оливине.

Таким образом анализ распределения рассеянных элементов в породообразующих минералах показал их зависимость от типа кристаллической решетки. В случае же одинакового вхождения в более чем одну кристаллическую решетку, в соответствии с правилом Гольдшмидта, редкий элемент концентрируется в решетке более раннего минерала.

Полученный вывод не является исчерпывающим, так как кроме радиуса и заряда, для изоморфного замещения элементов надо также учесть ряд других факторов—потенциал ионизации, энергетический коэффициент, роль комплексообразования, температуру плавления пар изоморфных соединений и др., которые могут влиять на ход кристаллизации и отклонить процесс изоморфного замещения элементов-примесей от правила Гольдшмидта. В настоящее время еще не найден подходящий кристаллохимический критерий для предсказания изоморфического поведения микроэлементов [7].

Ա. Ա. ԱԿԱՄՅԱՆ

ՑՐՎԱԾ ՏԱՐՐԵՐԻ ԲԱՇԽՈՒՄԸ ԼՈՌԻԱ ՍԱՐԱՎԱՆԻԻ ԲԱՐՉՐ ԿԱՎԱՀՈՂԱՅԻՆ,
ԲԱԶԱԼՏԱՅԻՆ ԼԱՎԱՅԻ ՄԻՆԵՐԱԸՆՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հողվածում բերվում է լողվա սարավանդի գոլերիտների միներալներում ցրված տարրերի հաշվեկշիռը:

Նշված է, որ ցրված և հազվագյուտ տարրերի բաշխումը ապար կազմող միներալների և տիտանոմագնետիտի մեջ հիմնականում պայմանավորված է միներալների տարածական ցանցի տիպով, ընդ որում հազվագյուտ տարրը տալիս է մեծ կուտակում ավելի վաղ առաջացած միներալի մեջ:

Ապացուցվում է, որ հազվագյուտ տարրերը հակում են միներալներին՝ կախված նրանց քիմիական բաղադրությունից ու ստրուկտուրայից. այսպես օրինակ՝ Sr, Ga, Ba բնորոշ են պլագիոկլազի, Sc, Cu, Mn (Co)՝ ավգիտի- Ni, (Co), (Mn)՝ օլիվինի և V, Nb՝ տիտանոմագնետիտի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Адамян А. А. Оливин из верхнеплиоценовых эффузивов Лорийского плато. «Известия» АН Арм. ССР, Науки о Земле, 3, 1968.
2. Адамян А. А. Реферат. К геохимии лавовых образований Лорийского плато Армении. «Известия» АН Арм. ССР, Науки о Земле, 6, 1968.
3. Борисенко Л. Ф. О некоторых особенностях распределения галлия в гипербазитах. «Геохимия», 8, М., 1963.
4. Вагер Л. Р., Митчелл Р. Л. Предварительные данные о распределении редких элементов в породах интрузии Скаергард Гренландии. В сб. «Редкие и рассеянные элементы в изверженных горных породах и минералах». Изд. ИЛ, М., 1952.
5. Нокколдс С. Р., Митчелл Ф. Л. Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород: исследование связи между основными и рассеянными элементами изверженных пород и минералах. В сб. «Редкие и рассеянные элементы в изверженных горных породах и минералах». Изд. ИЛ, М., 1952.
6. Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд. АН СССР, М., 1961.
7. Шоу Д. М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Изд. «Недра», Л., 1969.
8. Wager L. R. and Deer W. A. The petrology of the Skaergaard intrusion Kangerd Iugssuak. East Greenland. „Meddel. om Greenland“, 105, № 4. 1939.
9. Richard Kral. Kristalochemie olivinu ze Zapadoceskych Čedíců, katedra mineralogie VSCHT a Ústav geochimie a nerostnych Surovin CSAV Dolše (duo. 5, VII 1961).