

А. А. АДАМЯН

К ГЕОХИМИИ ПЛАГИОКЛАЗОВ ИЗ БАЗАЛЬТОВЫХ ЛАВ ЛОРИЙСКОГО ПЛАТО

Для генетически родственных магматических образований очень характерно тождество рассеянных и особенно акцессорных элементов и их взаимоотношений с петрогенными элементами главных породообразующих минералов; с этой целью нами изучены плагиоклазы Лорийского плато.

Автором, в верхнеплиоценовой вулканогенной фации Лорийского плато, устанавливается трехкратное излияние базальтовых лав; с первыми из них было связано образование оливиновых базальтов; в результате второго и третьего излияний образовались покровы долеритов, именуемые нами—нижний и верхний покровы и нижние и верхние долериты соответственно.

Из нижних долеритов были проанализированы 5 образцов (№ № 38, 40, 42, 44, 54) плагиоклаза и 3 образца (№ № 27, 33 и 51) из верхних долеритов.

Результаты анализов и пересчеты на структурные формулы приведены в таблице 1, по которой ясно видно, что все проанализированные плагиоклазы представлены лабрадором, подтверждаемые также данными оптических констант (табл. 1а).

В целях выявления геохимической природы плагиоклазов основных эффузивов, в 23 плагиоклазах из протолок пород Лорийского плато (одна проба из оливинового базальта, 14—проб из нижних долеритов и 8 проб—из верхних долеритов) определены редкие и рассеянные элементы, приближенным количественным спектральным методом с ориентировочной чувствительностью для Mg, Na, Mn, V, Cr, Mo, Ga, Li—0,0003%, для Cu и Be—0,0001%, Zr и Sr—0,003%, для Co, V, Zr и Ti—0,001 и Ba—0,01.

Результаты спектральных анализов плагиоклазов сведены в (табл. 2). Замечено, что почти во всех пробах плагиоклазов, за исключением двух-трех, обнаружены из малых петрогенных элементов: Li, Be, Sr, Ba, из элементов группы железа за исключением V—который встречается лишь в 7 пробах, остальные Ti, Mn, Cr, Ni и Co встречаются во всех образцах; из металлогенных элементов медь встречается повсюду; не во всех пробах обнаружены Pb и Zn; из группы редких элементов в исследуе-

Таблица 1

Состав плагиоклазов из долеритов Лорийского плато

№ пп	№ ебр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Структурные формулы плагиоклазов
1.	38	49,02	—	28,66	0,84	—	12,78	0,68	0,01	4,50	0,75	Na _{0,41} K _{0,01} Ca _{0,03} Mg _{0,04} [Al _{1,06} Fe _{0,03} ³⁺ Si _{2,93} O ₈]
2.	40	52,05	—	28,79	1,26	—	10,50	0,90	—	5,00	0,87	Na _{0,44} K _{0,05} Ca _{0,05} Mg _{0,06} [Al _{1,05} Fe _{0,05} ³⁺ Si _{2,94} O ₈]
3.	42	43,00	—	23,86	0,84	—	17,00	1,17	0,01	3,25	0,81	Na _{0,3} K _{0,05} Ca _{0,9} Mg _{0,03} [Al _{1,0} Fe _{0,02} ³⁺ Si _{2,98} O ₈]
4.	44	50,20	0,20	25,56	1,3	1,5	14,48	1,27	—	4,30	0,65	Na _{0,35} K _{0,03} Ca _{0,73} Mg _{0,09} [Al _{1,11} Fe _{0,08} ²⁺ Fe _{0,04} ³⁺ Si _{2,87} O ₈]
5.	54	43,20	—	26,26	0,84	—	18,30	0,57	0,01	4,50	0,75	Na _{0,44} K _{0,05} Ca _{1,0} Mg _{0,04} [Al _{1,0} Fe _{0,03} ³⁺ Si _{2,9} O ₈]
6.	27	55,97	0,11	25,33	1,2	1,07	9,4	3,91	—	4,0	1,25	Na _{0,35} K _{0,06} Ca _{0,44} Mg _{0,25} [Al _{1,13} Fe _{0,04} ³⁺ Fe _{0,10} ²⁺ Si _{2,86} O ₈]
7.	33	50,35	—	30,16	0,84	—	12,33	1,97	—	4,50	0,79	Na _{0,35} K _{0,05} Ca _{0,06} Mg _{0,06} [Al _{1,08} Fe _{0,02} ³⁺ Si _{2,93} O ₈]
8.	51	50,32	—	28,81	0,84	—	13,00	0,72	0,01	4,50	0,75	Na _{0,40} K _{0,04} Ca _{0,06} Mg _{0,05} [Al _{1,05} Fe _{0,08} ³⁺ Si _{2,94} O ₈]

Оптические свойства плагиоклазов лав Лорийского плато

№№ обр. и прот.	Порода	Координаты двойни- нковой оси			Двой- нико- вая ось.	Координаты плоскости спайности			Плос- кость спай- ности	Показатель пре- ломления с точ. $\pm 0,001$		2 γ (по одной оси)	% — Ап по кри- вой для высо- котемператур- ного плагио- клаза (Завариц- кий и др. 1958)
		BNg	BNm	BNp		Ng	Nm	Np		Ng	Np		
46/—	Оливиновый баз.	63,0	64,5	34,0	[001]	37,0	59,0	72,0	(010)	1,564	1,558		53—57
44/542	Нижний долер.	33,5	61,0	75,0	$\perp$ (010)	—	—	—	—	1,565	1,563		52—53
45/—	■ ■ ■ ■	—	—	—						1,565	1,558		55
39/—	■ ■ ■ ■									1,563	1,558		55
50/—	■ ■ ■ ■				[001]					1,565	1,561	+80	55
—/494	■ ■ ■ ■	61,0	75,5	33,0									57
—/4-6	■ ■ ■ ■											+80	52—53
—/493	■ ■ ■ ■					54,0	46,6	66,0	(001)				51—52
	Палагонитизиро- ванный нижн. дол.					53,0	46,0	68,0	(001)				
44/542		33,5	61,0	75,0	$\perp$ (010)					1,565	1,563	+76	52—55
—/640	■ ■ ■	60,0	67,0	39,0	[001]	—	—	—	—				54—55
41/571	■ ■ ■	60,0	69,5	37,5	$\perp$ (010)	—	—	—	—	1,564	1,556		56—57
42/572	■ ■ ■	64,0	59,5	42,5	[001]	—	—	—	—	1,567	1,564	+79	51—55
33/647	Верхний дол.	72,0	35,5	61,0	$\perp$ [001]	—	—	—	—	1,565	1,558		55—58
					(010)	—	—	—	—				55
37	— ■ —	—	—	—		—	—	—	—	1,563	1,558		
52/516	— ■ —	75,0	39,0	55,0	$\perp$ [001]	—	—	—	—	1,565	1,558	—	55—56
					(010)	—	—	—	—				55
47/—	— ■ —	—	—	—		—	—	—	—	1,565	1,563	—	55
57/—	— ■ —	—	—	—		—	—	—	—	1,563	1,557		
—/559	— ■ —	72,5	34,0	62,0	$\perp$ [001]	—	—	—	—	—	—		59—60
—/565	— ■ —				(010)								57—58
		74,0	35,0	61,0	$\perp$ [001]								55
					(010)					1,563	1,558		55
54/—	— ■ —	—	—	—						1,563	1,558		55
55/—	— ■ —	—	—	—						1,565	1,560		
35/—	— ■ —	—	—	—									

173 Примечание: В числителе показывается № протоочки.
В знаменателе—№ образца по работам 1958 г.

мых пробах встречены Zr и Ga. Встречены также редкие земли La и Y за исключением двух образцов.

Стронций. Сравнивая состав и содержание элементов-примесей в плагиоклазах основных пород всех трех покровов следует отметить, что присутствие Sr довольно постоянно и составляет 0,0—0,3%, редко опускаясь до 0,03%. Наблюдаемое постоянное и выдержанное присутствие Sr в плагиоклазах, наводит на мысль, что Sr в основном маскируется в кальций содержащих минералах, в данном случае в апортитовой молекуле, хотя по данным (Таусон, 1961) Sr не характерен для плагиоклазов. Нокколдс и Митчелл (1952) считают, что Sr имеет меньший ионный радиус, но более высокий электростатический заряд, чем ион калия (K) и, что Sr должен иметь тенденцию концентрирования в кальцийсодержащих минералах, которые могут удерживать Sr. На нашем примере эта точка зрения не подтверждается; в нашем распоряжении 8 химических анализов плагиоклазов, в которых содержание K_2O колеблется от 1,25 до 0,65% (табл. 1); казалось бы что в образце 27, в котором содержание K_2O завышенное и равно 1,25% должно было бы быть больше и Sr^{+2} , но замечено, что содержания Sr во всех случаях остаются постоянными и не зависят от содержания калия; в нашем случае получается, что стронций не связан с калием и что вероятно концентратором стронция является плагиоклаз: ион Ca^{+2} , входящий в решетку лабрадора, (согласно второго правила Гольдшмидта 1952) может быть легко замещен ионом того же знака, и близким по размерам, но обладающим более высоким электростатическим зарядом; в нашем случае таковым является ион стронция.

Барий, относительно стронция, содержится почти в 10—13 раз меньше и в некоторых случаях в равном количестве с ним; в большинстве же случаев содержание Ba в плагиоклазах, из нижних и верхних долеритов равное и в среднем колеблется от 0,025 до 0,026% (табл. 2). По данным (Нокколдс, Митчелл, 1952), в силу близости величин ионных радиусов Ba и K—1,33 и 1,43 Å⁰ соответственно, Ba может дать концентрацию по отношению K. Нашими исследованиями данное предположение подтверждается; в плагиоклазе из верхнего долерита— в обр. 27, по данным химического анализа, содержание K немного завышено (1,25%); в этой пробе завышено также содержание Ba и равняется 0,03% тогда как в других пробах при содержании K—0,65% и чуть больше—соответственно и понижается содержание Ba—0,01%. Вхождение элементов Ba и K в решетку плагиоклаза по предположениям тех же исследователей, происходит без значительного изменения последней т. к. кальций и натрий заполняют «отверстия» в полевошпатовой структуре и имеют скорее неправильную координацию.

Литий. Во всех анализированных плагиоклазах, за исключением образцов 31 и 39, был выявлен элемент Li в выдержанном количестве от 0,0006 до 0,001%, в одном случае—в обр. 45 количество его возрастает до 0,003%. По данным (Нокколдс, Митчелл, 1952), обнаружение ли-

Таблица 3

Среднее содержание микроэлементов в глаукоклазах
(по данным полуколичественного спектрального анализа)
(в %)

элемент Поро- да	Be	Sr	Ba	Mn	Ti	V	Cr	Co	Ni	Ga	Cu	Mo	Pb	Zn	Zr	Y	Li
ниж- ний доле- рит	0,00012	0,16	0,025	0,027	0,02	0,002	0,0017	0,0015	0,0006	0,003	0,0014	—	0,006	0,003	0,003	0,0025	0,0014
верх- ний доле- рит	0,00001	0,16	0,016	0,037	0,02	0,002	0,0015	0,0010	0,0007	0,003	0,0013	0,0005	0,004	0,004	0,008	0,0014	0,0014

тия в плагиноклазах каледонских интрузивных пород—объясняется его связью со вторичной слюдой и считают, что Li не является первичной составной частью плагиноклаза. По нашим исследованиям в 20 проанализированных пробах, совершенно свежих зерен плагиноклаза без каких-либо следов серицитизации, был выявлен Li, причем надо отметить, что наблюдается прямая зависимость между количеством Na и Li и это не случайное явление—на эту связь лития и натрия в природных процессах впервые обратил внимание еще А. Е. Ферсман, (Таусон, 1961), при балансировании лития по мономинеральным фракциям гранитоидов Сусамырского батолита, он показал, что среди светлых минералов пород наиболее высоким содержанием Li отличаются плагиноклазы.

Бериллий. Относительно Li содержится в подчиненном количестве. Бериллий установлен, в преобладающем большинстве случаев, в пробах плагиноклазов как из долеритов нижнего, так и верхнего покрова и из оливинового базальта в выдержанном количестве. Присутствие бериллия в плагиноклазах можно считать вполне понятным, т. к., являясь литофильным элементом, Be изоморфно входит в структуры силикатных породообразующих минералов, в нашем случае в плагиноклазы в количестве 0,0001%, в редких случаях повышаясь до 0,0003% (пр. 45 а).

Цирконий и галлий. Из редких элементов, в плагиноклазах всех изученных основных эффузивных пород, постоянно присутствуют в равных количествах Zr и Ga. Цирконий в количестве 0,001—0,003, реже достигая до 0,01% (пр. 52,30 а) верхнего долерита и (41, 42, 44) — нижнего долерита; галлия чуть больше, обычно содержание его в 60% анализированных проб, 0,003%, а в остальных от 0,003 до 0,01, причем приведенные данные (табл. 4) показывают, что отношение галлия (умнож. на 1000) к алюминию остается практически постоянным; во всех исследованных образцах содержание алюминия меняется незначительно, изменение количества галлия при этом тоже оказывается незначительным. Очевидно, также, что минералом—носителем этого редкого элемента—Ga в базальтоидах, также как и в гранитоидах, является плагиноклаз, что объясняется возможностью замещения галлием алюминия, находящегося в четверной координации решетки плагиноклаза. Тесная геохимическая связь галлия и алюминия определяется близостью их химических и кристаллохимических свойств, что обусловлено близостью их ионных радиусов $Al^{3+} - 0,75 \text{ \AA}$, $Ga^{3+} - 0,62 \text{ \AA}$, сходным строением атомов и одинаковой валентностью как уже выявлен Таусоном (1961). Присутствие циркония в довольно выдержанных количествах во всех исследованных плагиноклазах из лав трех покровов, наводит на мысль, что он входит в минерал в виде изоморфной примеси. Изоморфное вхождение циркония в породообразующие минералы, согласно литературным данным, еще не доказано (Таусон, 1961) и в ряде случаев обнаружение циркония в минералах гранитоидов приписывает-

ся включениям циркона, видимых под микроскопом. В нашем случае, при максимальном увеличении (объектов 60) включения циркона в плагиоклазах не обнаружены, так что причина присутствия циркония в плагиоклазах (в среднем 0,002 %), пока что остается не объяснимой.

Таблица 4
Отношение Ga/Al в плагиоклазах эффузивных пород Лорийского плато

№ пр.	Порода и покров	Ga/Al*) . 1000
40	Нижний долерит	0,35
44a	" — " — "	0,24
51	" — " — "	0,20
54	" — " — "	0,23
27	Верхний долерит	0,39
33	" — " — "	0,36

*) Содержание Al взято из данных хим. анализов, содержание Ga по данным спектральных анализов.

Как было сказано выше, из элементов группы железа, во всех пробах почти равномерно встречены Ti, Mn, Cr, Ni, Co, V; последний элемент встречен только в 7 пробах. По данным (Нокколдс, Митчелл, 1952) присутствие V и Cr можно объяснить возможностью изоморфной примеси с Al в связи с близостью ионных радиусов $V=0,61-0,65$

Å, $Cr=0,65$ Å и $Al=0,57$ Å. Что касается остальных элементов, то, вероятно, их присутствие можно объяснить включениями зернышек рудных минералов, наблюдаемые в зернах плагиоклаза. Замечено, что количество Co в плагиоклазах из нижних долеритов чуть больше, чем в плагиоклазах верхних долеритов.

Из металлогенных элементов интересно присутствие меди, поведение которой более или менее равномерно. Количество меди в плагиоклазах из нижних и верхних долеритов 0,001—0,003%. Поведение цинка по отношению к свинцу более неравномерное. Цинк встречен лишь в трех пробах, из проанализированных 13 проб, нижних долеритов и в 3 образцах из 6—верхних долеритов, а в плагиоклазе оливиновых базальтов его совершенно нет. Замечен значительный разброс в содержании Zn в плагиоклазах исследуемых пород (0,003 до 0,01%), в одном случае даже до 0,03, что, вероятно, можно объяснить неравномерным включением зернышек самородного цинка, который встречается повсеместно в протолочках исследуемых пород.

Частота встречаемости свинца в плагиоклазах, при отсутствии в них включений сульфидных минералов, с которыми частично мог быть связан Pb, объясняется тем, что этот элемент по своим кристаллохимическим особенностям может быть связан с K, который в малом количестве, но во всех случаях, был обнаружен в плагиоклазах (табл. 1).

В отношении содержания редких земель замечено, что La и Y

присутствуют во всех изученных плагиоклазах, в количествах, доступных определению.

Таблица 5

Среднее содержание иттрия и лантана в плагиоклазах из основных
эффузивов Лорийского плато
(в частях на миллион)

Порода	Содержание Y в плагиоклазе в γ/γ	Содержание La в плагиоклазе в γ/γ
1. Оливиновый базальт	10	—
2. Нижний долерит	10—100	100—300
3. Верхний долерит	10—100	100

Как видно из приведенных данных (табл. 5), содержание La в плагиоклазах превышает над Y, и максимальное его содержание наблюдается в наиболее ранних образованиях. La и Y в плагиоклазах, вероятно, изоморфно замещают Ca.

Для выяснения геохимической природы плагиоклазов изверженных пород, в таблице № 6, приводятся данные распределения редких и рассеянных элементов в плагиоклазах эффузивных пород Лорийского плато и аналогичные данные для интрузивных пород других областей. Ввиду скудности литературных данных, мы ограничиваемся материалами Нокколдс и Митчелл (1952) и Т. А. Аревшатян по дайковым породам Мегринского плутона Арм. ССР.

При рассмотрении табл. 6 с ясной очевидностью выступает то положение, что Ga содержится почти в одинаковых количествах в плагиоклазах пород в количестве 2—4 десятков γ/γ .

Хром—не является характерным элементом для плагиоклазов, встречается он в малых количествах и то не во всех пробах.

Ванадий встречен в выдержанном количестве от нескольких до 11 γ/γ в плагиоклазах рассматриваемых пород, несколько особняком стоят диориты Мегринского плутона, в которых он встречен приблизительно в количествах раз 5—6 больших. По меди данные не однозначны.

По содержанию Li заметны также небольшие отклонения: обычно он содержится в небольших количествах от 1 до 7 γ/γ .

Как кобальт, так и никель не являются характерными элементами для плагиоклазов. В содержании циркония заметно 5-кратное обогащение в плагиоклазах эффузивного комплекса Лорийского плато. Несколько особняком стоят плагиоклазы Лорийского плато по содержанию Mn, которым они обогащены им 3—4 кратном размере. По содержанию Sr заметна некоторая закономерность, (пока что она определена ориентировочно)—положение содержания Sr по мере уменьшения кислотности плагиоклаза. В содержании свинца плагиоклазы

Таблица 6

Распределение рассеянных элементов в γ/γ в плагиоклазах эффузивных пород Лорийского плато и в различных породах других областей

Расс. эле- мен- тов	Долериты комплекса эффузивных полюс Лор- ийского плато	Пироксеново- слюдяной диорит комплекса Гара- бал-Хили Грейн- файн (Нокколдс. Митчелл 1952)	Средне-зернистый гранодиорит Га- рабал-Хили Глен- файн	Порфировидный гранодиорит там же	Гранодиорит Сусамырского батолита (Таусон, 1961)	Дайковые породы Мегринского плутона Армянской ССР		
						Монцонит	Диорит	Гранодио- рит
Ga	17	14	19	18	25	21	43,7	10,5
Cr	9	—	—	3		0,47	6,8	
V	11	9	7	5		1,2	57,5	
Cu	9	—	нет дан.	нет дан.		7,8	63	
Li	7	1	1	—		1,2	5,8	3,5
Ni	3	—	—	—		3,9	—	
Co	5	7	—	—		—	5,8	
Zr	30	7	—	—		2,3	5,8	
Mn	148	38	23	—		22,7	43,7	
Y	11	—	—	—		—	5,7	
Sr	880	1410	1410	1380		391	575	1050
Pb	27	5	5	5		23	26,6	
Ba	146	94	564	460	нет данных	297	575	

*) Цифры получены в результате минерального балансирования долеритов Лорийского плато.

Армении несколько обогащены по сравнению с плагиоклазами других областей.

Заключение.

1. Плагиоклазы основных лав Лорийского плато, по своему составу, сравнительно однообразны, и в основном принадлежат к ряду лабрадора.

2. В исследованных плагиоклазах установлены: из малых петрогенных элементов Li, Be, Sr и Ba; из группы элементов железа Ti, Mn, Cr, Ni, Co; из металлогенных—Cu; не во всех пробах встречены Pb и Zn. Из редких элементов встречены Zr и Ga, и из редких земель обнаружены La и Y.

3. На нашем материале доказывается, что в лабрадорах концентратом Sr является кальций.

4. Наблюдается тесная геохимическая связь Li и Na, Al и Ga.

5. В содержании цинка замечается значительный разброс, объясняемый неравномерным распределением включений зернышек самородного цинка в кристаллах плагиоклаза.

6. Плагиоклазы Лорийского плато по сравнению с плагиоклазами других областей обогащены Zr в 5 кратном, Mn в 3-кратном размерах, несколько свинцом, и обеднены ванадием по сравнению с плагиоклазами Мегринского плутона.

7. Ni и Y встречены в плагиоклазах из основных эффузивных пород Лорийского плато и из монцонитов и диоритов Мегринского плутона.

Следует подчеркнуть предварительный характер полученных выводов и необходимость их проверки и уточнений на более широком фактическом материале.

Химические и спектральные анализы произведены в лабораториях ИГН АН Арм. ССР аналитиками А. А. Петросян и Г. М. Мкртчяном, за что приношу им благодарность.

Считаю своим долгом выразить глубокое признание профессорам Е. А. Кузнецову, Л. А. Варданынцу и В. В. Ляховичу за ценные замечания при обсуждении рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

- Гольдшмидт В. М. Геохимические принципы распределения редких элементов. В сб.: «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах», М., ИЛ, 1952.
- Заварицкий А. Н. Новые диаграммы для определения состава высокотемпературных плагиоклазов. В кн.: «Записки ВМО», вторая серия. Изд. АН СССР, М., 1958.
- Залешкова Н. Е. Закономерности распространения бериллия, лития и рубидия в гра-

нитах восточного Забайкалья. Доклад на XXI сессии Международного Геологического конгресса, 1960.

Нокколдс С. Р., Митчел Р. Л. Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород: исследование связи между основными и рассеянными элементами изверженных пород и их минералов. В сб. Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. М., И ИЛ. 1952.

Таусон Л. В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во Академии Наук СССР, М., 1961.