

Г. Б. ЛЕВАШЕВ, Е. А. ЛАГОВСКАЯ

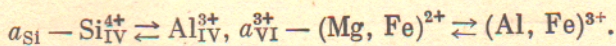
## О НЕКОТОРЫХ УСЛОВИЯХ ВХОЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА В АМФИБОЛЫ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 3 IX 1970)

Практическое решение вопросов геохимической специализации гранитоидов в отношении вольфрама и молибдена не мыслится без значения их геохимической истории в магматическом процессе. Эта информация может быть получена при изучении распределения данных элементов в породообразующих и акцессорных минералах гранитоидов, начиная с ранних этапов формирования интрузивных комплексов. Естественно, что наиболее интересные данные могут быть получены при условии знания реального химического состава исследуемых минералов. Такие сведения в литературе, посвященной геохимии W и Mo, крайне редки. Более того, до последнего времени, данные о содержании W в амфиболах — наиболее ранних породообразующих минералах гранитоидов — ограничивались сообщениями в (1). Недавно опубликованы нормы концентрации W и Mo в Са — Na-амфиболах гранитоидов (2). Рассчитанные на основе обширного аналитического материала (60 определений), они являются все же сугубо ориентировочными, так как не учитывают (хотя бы качественно) физико-химические условия среды образования минералов.

В данной работе рассматриваются особенности концентрации W и Mo в Са — Na-амфиболах, переменный состав которых дает возможность судить о характере и степени изоморфных превращений в зависимости от кислотно-щелочности исходных систем (3). Это позволяет: 1) оценить влияние  $\mu(\text{K}, \text{Na})\text{O}_{1/2}$  как фактора кристаллохимического рассеяния W и Mo в цепочечных алюмосиликатах; 2) рассмотреть связь W и Mo с петрогенными элементами, участвующими в минеральных постройках данного типа.

Объектом изучения служили 11 проб роговой обманки из пород ряда габбро — диорит — гранодиорит Синегорского интрузива (Приморье), с которыми связана W — Mo-минерализация. Их кристаллохимические формулы и фациальная принадлежность даны в табл. 1. Там же приведены содержания W и Mo и величины коэффициентов  $a_{\text{Si}}$ ,  $a_{\text{VI}}^{3+}$  (3), информирующих о степени важнейших изоморфных превращений в Са — Na-амфиболах:



Отображение реальных составов амфиболов (табл. 1) на диаграмме в координатах  $a_{\text{Si}} - a_{\text{VI}}^{3+}$  (рис. 1) разделяет их на две группы. Первая (А) расположена в поле минального треугольника с вершинами Эд — Гс — Глф, вторая (Б) — в поле Гс — Чрм — Глф. Переход от А к Б указывает на увеличение щелочности исходных расплавов, что отражается в составе исследуемых минералов.

В связи с этим возрастают  $a_{\text{VI}}^{3+}$  и  $a_{\text{Si}}$ , что находится в полном соответствии с тенденциями, ранее установленными С. П. Кориковским (3).

Для амфиболов, расположенных в пределах одного минального треугольника, изоморфные замещения в октаэдре и тетраэдре, по-видимому, не зависят от  $\mu(\text{K}, \text{Na})\text{O}_{1/2}$  магматической системы. Свидетельством тому



Таблица 4

## Определение кристаллохимических формул амфиболов\*

№№ проб	№№ групп*	Катионы и их координация														W, г/т**	Mo, г/т**	aSi	aVI			
		XII				VI						IV								Гидроксильная группа		
		Ca <sup>2+</sup>	K+	Na+	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	F-	OH-					O <sup>2-</sup>		
1369	I	1,82	0,14	0,34	2,96	1,02	0,05	0,52	0,37	0,13	7,23	0,77	—	0,10	1,14	0,76	60***	19	9,6	20,4		
1370a		1,77	0,20	0,34	2,82	1,10	0,06	0,61	0,32	0,18	7,18	0,82	—	0,14	0,99	0,87	22*	17	10,0	22,2		
1363a	II	1,77	0,11	0,32	2,88	1,11	0,06	0,66	0,21	0,14	7,00	1,00	—	0,14	1,36	0,50	6,1*	1,8	12,5	20,0		
214л		1,83	0,20	0,27	2,73	1,26	0,06	0,59	0,19	0,19	6,99	1,01	—	0,22	1,70	0,08	4,0	1,0	12,6	19,3		
220л		1,68	0,29	0,27	2,77	1,10	0,06	0,73	0,24	0,17	6,97	1,03	—	0,22	1,78	—	5,0	1,0	12,9	22,8		
238л	III	1,77	0,32	0,28	2,78	0,99	0,07	0,76	0,25	0,16	7,02	0,98	—	0,25	1,59	0,16	1,8	2,2	12,2	23,4		
228л		1,78	0,11	0,28	2,68	1,58	0,06	0,41	—	0,40	6,87	1,13	—	0,14	1,86	—	3,2	0,5	14,1	16,2		
216-I		1,69	0,19	0,32	2,68	1,41	0,06	0,42	0,36	0,13	7,10	0,90	—	0,14	1,86	—	4,0	0,5	14,1	18,2		
214-I		1,68	0,12	0,28	2,55	1,48	0,06	0,67	—	0,27	6,82	1,15	0,03	0,22	1,78	—	0,8	0,5	14,7	18,7		
236-л	IV	2,16	0,23	0,36	1,73	1,53	0,06	0,87	0,58	0,23	7,00	1,00	—	—	0,47	1,53	5,0*	—	12,5	33,6		
473-л	V	1,82	0,18	0,35	2,64	0,72	0,02	0,69	0,76	0,23	6,55	1,45	—	0,09	1,22	0,69	6,0	0,5	18,1	33,0		

\* Группы, к которым относятся исследуемые амфиболы: I — порфириновые гранодиориты; II — порфириновые гранодиориты; III — включения пород ригитового состава в гранодиоритах; IV — олигит-роговообманковые граниты аникального выступа Ингушлага; V — табор-диориты сателлитного Ингушлага.  
 \*\* Все определения W и Mo выполнены литологическим методом в лаборатории геохимии и минералогии Института; анализ — А. П. Гречищева.  
 \*\*\* Среднее из 2 определений.



является обратнопропорциональная связь между  $a_{VI}^{3+}$  и  $a_{Si}$  в амфиболах поля А и значительные колебания величины  $a_{Si}$ , при постоянном  $a_{VI}^{3+}$ , в амфиболах поля В (см. рис. 1). Это объясняется различием изоморфных замещений в октаэдре и тетраэдре миналов<sup>(4)</sup>, слагающих рассматриваемые роговые обманки.

С учетом вышесказанного, степень изоморфного рассеяния W и Mo в решетках ленточных алюмосиликатов (в ионной форме или в виде кислородных комплексов типа  $Me^{4+}O_3^{2-}$ ) определяется кислотно-щелочным потенциалом системы. Рост щелочности (от А I к В IV, на рис. 1) препятствует вхождению W и Mo в амфиболы, обуславливая их концентрацию в остаточном расплаве в анионной форме  $[Me^{4+}O_3]^{2-}$ <sup>(5)</sup>. В окислительных условиях, с понижением температуры и давления, эти комплексы дадут шеелит и повеллит<sup>(6)</sup>.

Согласно рис. 1, в условиях относительно низкой щелочности (А), определяющим фактором рассеяния W и Mo в структуре роговой обманки является количество высокозарядных катионов в октаэдрическом слое последних. Содержание этих элементов снижается с уменьшением изоморфных замещений типа  $(Mg, Fe)^{2+} \rightarrow (Fe, Al)^{3+}$ .

Влияние соотношения отдельных компонентов внутри изоморфных групп  $R^{2+} \rightarrow R^{3+}$  на этот процесс рассматривается на диаграмме  $(Mg^{2+}/R^{2+}) - (Al^{3+}/R^{3+})$  (рис. 2). Там же дополнительным вектором в логарифмическом масштабе нанесены средние (по группам I — V) содержания микроэлементов. Нетрудно заметить, что уровень концентрации последних хорошо коррелируется с содержанием  $Al_{VI}$  в роговых обманках поля А. Увеличение роли последнего в строении октаэдра указывает на высокое давление<sup>(7, 8)</sup>, существовавшее в момент их образования. Наиболее вероятно, что в данном случае мы имеем дело с роговыми обманками, сохранившимися от более ранних этапов кристаллизации расплава и не претерпевшими реакционных преобразований в ходе его дальнейшей эволюции.

Преобладание магния в группе  $R^{2+}$ , сохраняющееся вопреки прогрессирующему замещению  $Mg_{VI}^{2+} \rightarrow (Fe^{3+}, Al^{3+})_{IV}$ , свидетельствует об относительной высокотемпературности процесса изоморфного рассеяния W и Mo в ленточных алюмосиликатах. Это подтверждается расчетом температур фазового соответствия, определение которых производилось по амфибол-плагиоклазовому и амфи-

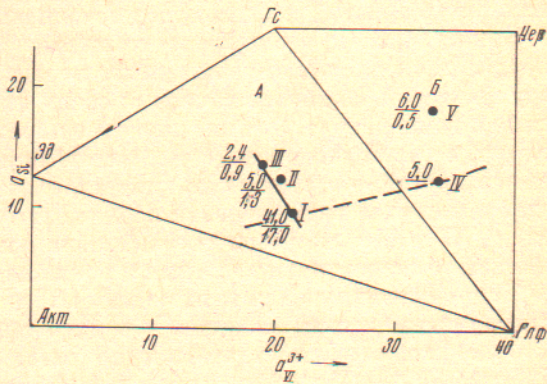


Рис. 1. Диаграмма  $a_{Si} - a_{VI}^{3+}$  для роговых обманок Синегорского интрузива. Акт. — актинолит, Эд — эденит, Гс — гастингзит, Чер. — чермакит, Глф — глаукофан. Содержания элементов: над чертой — W, под чертой Mo

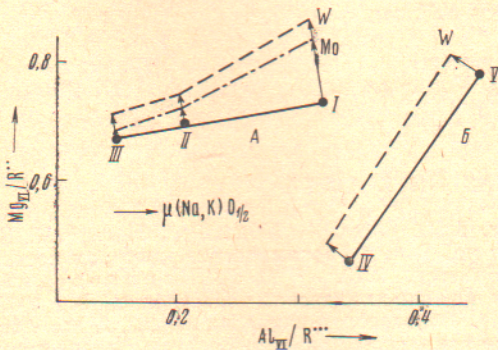


Рис. 2. Диаграмма  $(Mg_{VI}^{2+}/R^{2+}) - (Al_{VI}^{3+}/R^{3+})$



бол-биотитовому геотермометрам (<sup>9</sup>, <sup>10</sup>). Они составляют: 850° для роговых обманок группы I и 800—700° для групп II и III (№№ 214-л, 214-І в табл. 1). Приводимые цифры являются ориентировочными, так как существующие принципы термометрии не учитывают влияния флуктуации других компонентов, кроме выбранных (Mg, Fe, Mn, Ti).

В условиях повышенной щелочности (IV, V, рис. 2) благоприятные кристаллохимические возможности (рост  $Me_{VI}^{3+}$ ) для размещения изоморфных микрокомпонентов в октаэдрическом слое амфиболов не реализуются. Отмеченное представляется справедливым в широком диапазоне температур кристаллизации пород повышенной щелочности.

Таким образом, изоморфное вхождение W и Mo в структуру амфиболов определяется действием различных, нередко противоположных по характеру факторов. Наиболее важными среди них являются:  $\mu(Na, K)O_{\frac{1}{2}}$ , давление и температура. Эти интенсивные параметры состояния системы определяют, с одной стороны, формы нахождения микрокомпонентов в расплаве, а с другой — особенности кристаллохимии минералов-концентраторов, в данном случае амфиболов. Наиболее благоприятны для изоморфного рассеяния W и Mo являются роговые обманки, образовавшиеся в условиях высокой температуры и давления и пониженной щелочности.

Менее очевидны формы вхождения W и Mo в октаэдр амфиболов и их кристаллохимическая позиция в минеральных постройках данного типа.

Очевидно, следует отдать предпочтение изоморфизму ионного типа:  $Ti^{4+}$  или  $Fe^{3+} \rightarrow W^{4+}$ . В пользу этого свидетельствует: близость ионных радиусов изоморфных компонентов, энергетическая выгодность подобной замены и получение вольфрамом необходимого «по квантовой химии» (<sup>6</sup>) окружения шести ионов кислорода. В условиях построения элементарной ячейки по принципу плотнейшей упаковки эту возможность предоставляют ему кремнекислородные тетраэдры. Цепочки последних преобразуются в ленточные группировки с помощью катионов октаэдрических позиций (шестерная координация).

При явной несоразмерности содержаний главных и второстепенных изоморфных компонентов трудно ожидать четкой количественной фиксации подобных замещений. Поэтому, октаэдрическому алюминию отводится роль индикатора специфических условий изоморфного рассеяния W в структуре роговой обманки. Высказанное в полной мере относится и к молибдену.

Пользуясь случаем, авторы выражают признательность И. Н. Говорову за помощь и обсуждение затронутых проблем.

Дальневосточный геологический институт  
Дальневосточного филиала им. В. Л. Комарова  
Сибирского отделения Академии наук СССР  
Владивосток

Поступило  
3 IX 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Noddack, W. Noddack, Zs. phys. Chem. A, 154, 207 (1931). <sup>2</sup> И. Н. Говоров, П. Г. Недашковский и др., В кн.: Геохимические критерии потенциальной рудоносности гранитоидов, Иркутск, 1970. <sup>3</sup> С. П. Кориковский, В кн.: Метасоматоз и другие вопросы физико-химической петрологии, М., 1968. <sup>4</sup> У. А. Дир, Р. А. Хаун, Дж. Зусман, Породообразующие минералы, 2, М., 1965. <sup>5</sup> И. Н. Говоров, В кн.: Магматические комплексы Дальнего Востока, Владивосток, 1970. <sup>6</sup> Н. В. Белов, В кн. Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса, М., 1959. <sup>7</sup> В. С. Соболев, Введение в минералогию силикатов, Львов, 1949. <sup>8</sup> В. В. Щербина, Геохимия, № 5, (1965). <sup>9</sup> Л. Л. Перчук, ДАН, 169, № 6, (1966). <sup>10</sup> Л. Л. Перчук, Равновесия породообразующих минералов, М., 1970.