

А. П. ХОМЯКОВ, А. А. МАНУХОВА

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЦИРКОНЕ МИАСКИТОВ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 10 II 1970)

Начиная с работ В. И. Вернадского, В. М. Гольдшмидта и А. Е. Ферсмана в геохимической литературе прочно утвердилось представление о том, что главнейшим фактором, контролирующим состав редких земель (TR) в минералах, является режим кислотности — щелочности минералообразующей среды. В основе этого представления на первых порах лежали эмпирические данные, указывавшие на повышение TR_{Ce}/TR_{Y} -отношения в одноименных минералах при переходе от гранитов к нефелиновым сиенитам. Позднее оно было теоретически осмыслено на основе разработанного Д. С. Коржинским (¹) принципа кислотно-основного взаимодействия компонентов в растворах: повышение щелочности раствора вызывает повышение коэффициентов активности оснований и понижение коэффициентов активности кислот, более значительное для сильных оснований и кислот, чем для слабых.

Следует, однако, заметить, что главная часть полученных до недавнего времени эмпирических данных такого рода относилась к весьма ограниченному кругу минералов. Сравнительно детально были изучены лишь апатит и сфен. Между тем, отрывочные данные по некоторым другим минералам указывали на наличие более сложных закономерностей. Так, предварительный анализ литературных данных по циркону (²⁻⁶) показал, что его разности из пород нефелин-сиенитовых комплексов в целом отличаются от разностей из гранитов более низким TR_{Ce}/TR_{Y} -отношением, т. е. наблюдаемая картина как будто бы обратна теоретически ожидаемой. Подтверждение наметившейся закономерности на специально подобранном фактическом материале могло способствовать более объективной оценке роли различных факторов, контролирующих вариации состава TR в различных минералах, и более эффективному использованию этих элементов в качестве геохимических индикаторов.

Для решения поставленной задачи было крайне необходимо получить отсутствующие в литературе данные о распределении индивидуальных редкоземельных элементов в цирконе из магматических фаций нефелиновых сиенитов. С этой целью одним из авторов (А. П. Хомяковым) было отобрано несколько проб миаскитов Вишневогорского массива на Урале, в которых циркон играет роль типоморфного акцессорного минерала. Из проб весом до 50 кг после обогащения были подготовлены для анализа 1,5—3-граммовые навески циркона, полностью освобожденного от примесей других минералов. Чистота материала контролировалась в иммерсионных препаратах. В сравнительных целях был изучен также циркон нефелинолитов Потаниных гор (южное продолжение Вишневых гор) и циркон нефелиновых пуласкитов Сынырского массива (Бурятская АССР).

Определение содержаний индивидуальных лантаноидов в минерале выполнено А. А. Мануховой хроматографическим методом. Применение этого метода позволило получить довольно хорошо согласующиеся друг с другом результаты (табл. 1) из сравнительно небольших навесок циркона, отличающегося в изученных образованиях чрезвычайно низкими (порядка 0,0n%) содержаниями суммы TR. Некоторым недостатком использован-

Таблица 1

Состав TR в цирконе из нефелиновых сиецитов и их дериватов (в % к ΣTR)

№№ п.п.	Порода	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd+Eu	Y+Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	TR ₂ O ₃
1	Миаскит биотит-пироксеновый, мелко-зернистый, Вишневые горы	4,0	12,6	0,7	2,6	1,5	2,3	45,7	9,8	2,1	6,6	2,1	8,3	1,7	0,14
2	Миаскит биотит-пироксеновый, крупно-зернистый, там же	1,9	9,1	1,5	2,9	1,5	1,6	56,6		1,1	6,1	—	17,8	—	0,05
3	То же	1,4	5,7	1,0	2,1	1,0	1,0	52,2		1,7	8,2	2,8	17,4	5,7	0,03
4	Миаскит биотитовый, там же	1,6	4,1	0,5	3,1	3,8	7,1	48,5	9,0	3,2	8,2	—	10,7	—	0,02
5	Миаскит, там же	2,4	5,0	—	—	0,5	1,2	56,0	9,2	0,5	8,8	0,2	12,0	4,2	0,06
6	Нефелинолит, Потанины горы	3,1	4,9	1,8	3,7	1,5	1,5	53,5		—	10,0	—	19,9	—	0,005
7	Альбитизированный сиецит-пегматит, Вишневые горы	0,7	3,4	—	0,4	0,2	2,1	(50)	8,0	3,2	11,9	1,9	15,7	2,1	0,60
8	То же, Ильменские горы	0,8	2,7	0,4	3,0	2,6	5,3	51,3	11,4	3,0	8,0	1,9	8,1	1,6	0,52
9	Нефелиновый пуласкит, Сынныр	0,7	3,1	0,4	1,3	1,0	1,8	57,4	7,3	2,6	7,3	2,1	13,7	1,3	0,10
10	Альбитизированный нефелиновый сиецит, Приазовье	0,9	2,9	0,7	1,6	1,5	4,0	(50)	12,0	2,9	9,8	1,5	9,8	1,9	—
11	Микроклинит, Новозеро	0,4	2,0	0,1	0,3	0,6	3,7	(50)	8,0	2,4	10,0	1,5	17,5	2,9	—

Примечание. В скобках приведено ориентировочное содержание иттрия, найденное по его корреляции с тяжелыми лантаноидами (9). Расщепровка № 9 выполнена на материале И. А. Нечуев; № 5 проанализирован хроматографическим методом в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР; №№ 7, 10, 11, проанализированные рентгеноспектральным методом, приведены по (9). Содержание TR₂O₃ — % к весу образца.

Таблица 2

Характер эволюции состава TR в цирконе и сфене при переходе от магматических фаций нефелиновых сиенитов к гранитам

Породы	La+Ce, % к ΣTR	
	в цирконе	в сфене
Нефелиновые сиениты (среднее из 7 анализов для циркона и 15 анализов для сфена)	15	64
Граниты (среднее из 9 анализов для циркона и 13 анализов для сфена)	29	44

Примечание. В таблице использованы также данные (2-4).

ного метода является условность раздельного определения содержаний иттрия и диспрозия из-за перекрытия зон их локализации на хроматограммах.

Как следует из полученных данных, циркон из нефелиновых сиенитов и их дериватов характеризуется резким преобладанием иттрия и тяжелых лантаноидов в составе редких земель. Можно заметить также, что разности циркона из магматических фаций нефелиновых сиенитов в целом отличаются от его разностей из образований послемагматической стадии более высоким относительным содержанием элементов цериевой группы.

Но наиболее интересным и, на первый взгляд, неожиданным является вывод, вытекающий из сопоставления средних составов TR в цирконе из магматических фаций гранитов и нефелиновых сиенитов (табл. 2): основность состава TR в цирконе из гранитов выше, чем в цирконе из нефелиновых сиенитов. Если в сфене, взятом для сравнения, основность состава TR возрастает при переходе от гранитов к нефелиновым сиенитам, то в цирконе она, наоборот, понижается. Следовательно, на вариации состава TR в минералах наряду с изменением относительной активности лантаноидов в растворе (расплаве) оказывают влияние другие факторы, сопоставимые по своей роли с эффектом кислотно-основного взаимодействия.

Главным из таких факторов, вероятно, является температура.

Известно, что основная масса нефелиновых сиенитов относится к фации $t = 400-500^\circ$ (7), а гранитов — к фации $t = 500-600^\circ$ (8). Вместе с тем, показано (9, 10), что изменение температуры должно оказывать неодинаковое воздействие на характер перераспределения лантаноидов между различными минералами и раствором (расплавом), в равновесии с которым они находятся. В частности, при прочих равных условиях более высокотемпературные разности циркона должны характеризоваться более высокими TR_{Ce}/TR_{Y} -отношениями. Вероятно, колебания температуры оказывают на состав TR в цирконе более сильное воздействие, нежели колебания относительной активности лантаноидов в минералообразующей среде, чем и обусловлены выявленные выше закономерности.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Москва

Поступило
5 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Коржинский, Геохимия, № 7 (1956). ² Е. И. Семенов, Минералогия редких земель, Изд. АН СССР, 1963. ³ Р. П. Тихоненкова, И. П. Тихоненков, Тр. Инст. минерал., геохим. и кристаллохим. редких элементов, в. 9 (1962). ⁴ Е. М. Еськова, А. А. Ганзеев, Геохимия, № 12 (1964). ⁵ В. В. Лиховиц, Геохимия, № 1 (1962). ⁶ Б. К. Львов, Н. И. Петрова, В кн.: Минералогия и геохимия, в. 1, Л., 1964. ⁷ Л. Л. Перчук, В кн.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии, «Наука», 1968. ⁸ И. Д. Рябчиков, В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, «Наука», 1965. ⁹ А. П. Хомяков, Геохимия, № 2 (1967). ¹⁰ А. П. Хомяков, ДАН, 191, № 2 (1970).