

Ю. А. Балашов

# ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

La <sup>57</sup>	Ce <sup>58</sup>	Pr <sup>59</sup>		
	Nd <sup>60</sup>	Pm <sup>61</sup>		
Sm <sup>62</sup>	Eu <sup>63</sup>	Gd <sup>64</sup>	Tb <sup>65</sup>	Dy <sup>66</sup>
Ho <sup>67</sup>	Er <sup>68</sup>	Tm <sup>69</sup>	Yb <sup>70</sup>	Lu <sup>71</sup>

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И.Вернадского

*Ю. А. Балашов*

ГЕОХИМИЯ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1976



2126

Геохимия редкоземельных элементов. *Ю.А. Балашов*. М., "Наука", 1976 г.

Рассмотрены основные положения теории фракционирования РЗЭ в природных процессах. Впервые описаны геохимические циклы РЗЭ в магматическом и осадочном процессах, включая неоднородность распределения РЗЭ в мантии, поведение РЗЭ в процессах выплавления первичных магм и их фракционной кристаллизации и ликвации, а также разделение РЗЭ при формировании кор выветривания, переносе РЗЭ природными водами и в ходе континентально-го и океанического осадкообразования в разных тектонических условиях.

Илл. 94. Табл. 68. Библ. назв. 694.

Ответственный редактор

доктор геол.-мин. наук *В.И. ГЕРАСИМОВСКИЙ*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В начале 60-х годов в разных странах было освоено промышленное производство чистых препаратов редкоземельных элементов и иттрия (РЗЭ). Открылись новые возможности для изучения свойств этих элементов и широкого их технологического использования. Менее чем за десятилетие РЗЭ были внедрены в разные отрасли промышленности и стали необходимым компонентом ряда специальных производств, способствуя прогрессу новейших направлений в технике, технологии и научных исследованиях. В настоящее время, кроме традиционного легирования сталей, РЗЭ используются в оптике при изготовлении высокопреломляющего, жаропрочного и устойчивого к радиации стекла, в керамике для производства цветных эмалей. Иттриевые ферриты-гранаты нашли применение в микроволновой технике; Y и Eu используются как люминофоры в цветном телевидении, изотоп  $\text{Ce}^{144}$  – как источник тока космических аппаратов, Eu, Dy и Gd – как поглотители нейтронов в атомных реакторах. Некоторые лантаноиды применены как катализаторы при крекинге нефти и используются в лазерной технике [14, 99, 158 – 162, 302].

Во второй половине 60-х годов в отдельных странах наметился процесс концентрирования научных исследований промышленного приложения РЗЭ. Так, во Франции создан Редкоземельный институт, в Англии – Редкоземельная корпорация, в США начал работать специальный информационный центр по РЗЭ (RIC). В этом очевидное признание первых успехов промышленного освоения РЗЭ и основа дальнейшего прогресса в этой области.

Требования промышленности способствовали интенсификации изучения сырьевой базы РЗЭ. Примерно к середине 60-х годов в основном были закончены поиски, разведка, подсчет запасов, описаны геология, минералогия, вещественный состав руд, выявлены геохимические особенности месторождений РЗЭ [16–18, 21, 22, 40, 67, 70, 71, 73, 98, 112, 113, 117, 118, 135, 149, 209, 210, 279, 280, 282, 283, 284 и др.]. В последние годы детальные минералогические и геохимические исследования выполнены для месторождений цериевой и иттриевой групп [10, 285, 286, 324, 325, 214, 348, 351 и др.].

Однако не только промышленными потребностями определялся интерес к геохимии РЗЭ. Уже в 50-е годы на примере некоторых редкоземельных минералов выяснилась возможность применения РЗЭ как геохимических индикаторов природных процессов [80, 82, 83, 226, 582, 583 и др.]. На Московском геохимическом семинаре в

декабре 1957 г. академик А.П. Виноградов сформулировал одну из важнейших задач современной геохимии РЗЭ, подчеркнув чрезвычайную важность вопроса о характере распределения редких земель в ультраосновных породах и метеоритах для объяснения распространенности и развития теории происхождения элементов. Изучение критериальных возможностей РЗЭ и сфер приложения их в петрологии и литологии стало основой новых направлений в исследованиях геохимии РЗЭ в 60-е годы. Особенную популярность получили геохимические работы в начале 70-х годов в связи с изучением лунных пород, когда была обнаружена аналогия в распределении РЗЭ между лунными базальтами и толеитами океанического дна. Специфика в распространенности европия позволила конкретизировать модели дифференциации материала лунных морей и континентов и процесс выплавления в верхней мантии Земли, вновь возвратиться к проблеме анортозитов и т.д. Таким образом, индикаторное использование РЗЭ способствовало интенсификации геохимических исследований, вовлечению в эту работу новых лабораторий разных стран и континентов. Достаточно сказать, что теперь ежегодно публикуется более 200 работ по геохимии РЗЭ и смежным областям (минералогии и др.).

В настоящее время накоплена колоссальная информация о распределении РЗЭ в минералах, породах и рудах. По мере увеличения фактического материала неоднократно предпринимались попытки его систематизации. За последние пятнадцать лет опубликовано более 20 обобщающих работ, среди которых несколько монографий [5, 12, 24, 25, 43, 53, 59, 111, 118, 200, 210–212, 214, 266, 267, 270, 282, 283, 321, 322, 388, 363, 364, 355, 435, 489, 503, 516, 594, 662, 663 и др.]. Одни из перечисленных работ ограничиваются минимумом известных сведений, т.е. являются по существу популярным изложением основ геохимии РЗЭ [5, 111, 200, 435]. Другие посвящены выборке данных лишь по иттрию или иттербию [212, 333]. Третьи претендуют на анализ и обобщение в отдельных областях геохимии РЗЭ: минералогический геохимический аспект [3, 211, 282, 283], редкоземельные месторождения [214, 283, 118], магматический процесс [25, 53, 227, 355, 635, 638, 639], осадочная геохимия РЗЭ [43, 59, 265], распределение РЗЭ между корой и мантией [24, 29, 93–96, 489, 662, 663] и т.д.

Первой крупной сводкой является монография по минералогии РЗЭ Е.И. Семенова [282]. В ней весьма детально описано распределение РЗЭ в акцессорных минералах и кратко – в отдельных геологических процессах, приведена классификация месторождений РЗЭ и рассмотрены некоторые факторы разделения РЗЭ и методические вопросы.

Распространенность РЗЭ в метеоритах, космосе и земных породах наиболее полно описана Л. Хаскиным и др. [489]. Эта работа более других обобщений 60-х годов дает представление о характере разделения РЗЭ в разных классах метеоритов, в земных породах и между метеоритами и породами коры. В конспективной форме эти вопросы разобраны и А. Геррманном [503].

Проблеме редкоземельного сырья посвящена монография Д.А. Минеева [214]. В ней обобщены прежние данные и приведены многочислен-

ные новые сведения, систематизированные на основе приемов, разработанных самим автором.

Итак, подавляющее большинство обобщений 60–70-х годов, включая и наиболее крупные сводки, имело целью прежде всего систематизацию фактического материала. Вопросы о факторах дифференциации РЗЭ в той или иной мере обсуждались, но имели подчиненное значение. При этом одни авторы подчеркивали ведущую роль какого-либо одного фактора, другие указывали на их разнообразие, не отдавая предпочтения тому или другому. Неясность и в ряде случаев противоречивость теоретических построений, узость или формальность подхода или слишком отвлеченный характер анализа причин, вызывающих разделение РЗЭ в природных процессах, стали очевидным тормозом, препятствующим дальнейшему прогрессу в познании геохимии РЗЭ и прикладном их использовании. Главную трудность – неопределенность представлений о факторах разделения РЗЭ – стало возможным преодолеть после появления термодинамических обобщений в области микроэлементов [572, 274].

Еще с 20-х годов, после работ Гольдшмидта, Ферсмана и других, известно, что возможности разделения РЗЭ в природных процессах связаны со спецификой кристаллохимических и химических свойств РЗЭ, обусловленных "лантаноидным сжатием" (направленным изменением этих свойств от лантана к лютецию) и способностью ряда лантаноидов изменять валентность. Оценка реализации этих возможностей в зависимости от физико-химических условий, характерных для каждого процесса, и составляет сущность анализа факторов фракционирования РЗЭ.

В настоящей работе сделана попытка рассмотреть теоретические основы разделения РЗЭ в природных процессах и выявить черты общности и специфику законов разделения РЗЭ в этих процессах. Основное внимание уделено анализу поведения РЗЭ в магматических и осадочных процессах, контрастных по своим физико-химическим параметрам, составу вещества и формам его перераспределения, охватывающим дифференциацию подавляющей массы РЗЭ земной коры и мантии. Публикация обобщающих работ по минералогии РЗЭ [211, 210, 282, 283], серий монографий по постмагматическим процессам с участием РЗЭ [209, 322, 231, 325], пегматитам [148, 194] позволила до минимума сократить обзор и систематизацию данных по этим вопросам.

Это касается также рудной тематики и данных по метеоритам, детально рассмотренным в более ранних работах [214, 489].

Вместе с тем надо учитывать, что сведения о причинах разделения РЗЭ в магматических и осадочных процессах служат основой для оценки механизмов и результатов дифференциации РЗЭ в других процессах. И в магматическом и в осадочном процессах происходит значительное перераспределение РЗЭ с образованием новых или более устойчивых или, напротив, более мобильных форм миграции и фиксации РЗЭ. Последние являются исходным материалом для фракционирования РЗЭ в остальных процессах. Кроме того, знание условий

рассеивания и концентрирования в магматических и осадочных процессах открывает пути для понимания причин формирования различных редкоземельных месторождений. Таким образом, магматическая и осадочная история поведения РЗЭ представляет необходимую базу для успешного развития разных направлений современной геохимии РЗЭ.

Вторая, не менее важная задача настоящей работы – обоснование и рассмотрение сфер и возможностей индикаторного использования РЗЭ при решении петрологических и литологических проблем, что стало наиболее актуальным в последние годы. Знание механизмов разделения РЗЭ в природных процессах вместе с данными о составе и концентрации РЗЭ в разных типах пород и минералов служит объективной основой для использования этих элементов как геохимических индикаторов.

Длительный период, со времени обнаружения Гадолином иттрия (1794 г.) – первого элемента плееды РЗЭ и до появления первых работ по геохимии РЗЭ (1924 г.), следует отнести к предистории геохимии РЗЭ. За это время были открыты все РЗЭ, получены важнейшие сведения о валентности и химических свойствах этих элементов, некоторых физических их характеристиках, определено положение РЗЭ в периодической системе элементов, установлены особенности строения электронных оболочек и само число РЗЭ, найдены многочисленные минералы, содержащие РЗЭ.

Нет необходимости подробно останавливаться на истории открытия и изучения, химической идентификации каждого РЗЭ, так как этому вопросу посвящены специальные монографии и статьи [126, 234, 317–320, 476 и др.]. Дополнительная информация содержится в монографии Е.И. Семенова [282], работе Мейсона [552] и других. Подчеркнем наиболее важные результаты. Примерно столетие, со времени открытия иттрия и до выделения лютеция (1794–1907 гг.), господствовало минералого-химическое направление работ. Главные достижения этого периода, связанные с именами выдающихся химиков XIX века, таковы:

1. Идентификация всех РЗЭ, за исключением прометия (Y – Гадолин, 1794 г.; Ce – Берцелиус, Хизингер, Клапрот, 1803 г.; La, Tb и Er – Мозандер, 1839, 1843 гг.; Yb – Мариньяк, 1878 г.; Dy, Sm, Gd – Лекон де Буабодран, 1872, 1886 гг.; Ho, Tu – Клеве, 1879 г.; Pr, Nd – Ауэр фон Вельсбах, 1885 г.; Eu – Демарсе, 1901 г.; Lu – Урбэн, Ауэр фон Вельсбах, Джемс, 1907 г.).

2. Установление необычной близости химических свойств и небольшого направленного изменения в основности РЗЭ (Берцелиус, Хизингер, Клапрот, Вокелен, Мозандер, Мариньяк, Урбэн, Браунер и другие).

3. Определение валентности и возможности изменения ее для некоторых элементов (Менделеев, Гиллебранд, Нортон, Берцелиус, Матиньон, Казес и др.).

4. Разработка методов разделения и получение относительно чистых препаратов отдельных РЗЭ (Берцелиус, Мозандер, Орлов, Гиллебранд и др.).

5. Обнаружение широкого распространения минералов, содержащих РЗЭ в пегматитах кислых и щелочных пород (Берцелиус, Бреггер, Розе, Орлов, Хрущев, Кокшаров, Лакруа, Вильямс, Черч, Хартли, Иимори, Хата и многие другие).

Однако одни химические методы исследований не могли разрешить всех вопросов, связанных с редкоземельными элементами, и прежде всего:

1. Каково действительное количество РЗЭ и их положение в периодической системе?

2. В чем причина необычного сходства химических свойств этих элементов и близости к средним из них иттрия (положение в таблице Менделеева для которого было известно)?

3. Являются ли РЗЭ действительно "редкими" элементами, как это казалось в XIX в.?

Успехи физики в первые десятилетия XX в.: установление связи особенностей рентгеновского спектра элементов с его порядковым номером в периодической системе (Мозли), развитие теории строения атомов (Бор, Заммерфельд, Паули и др.) – помогли разрешить большинство вопросов, связанных с редкоземельными элементами.

С помощью рентгеновского анализа была доказана индивидуальность каждого редкоземельного элемента, а теория Бора точно предсказала и определила их общее количество. Последние сомнения, связанные с положением элемента № 72 в таблице Менделеева, исчезли после открытия Хевеши и Костером гафния – аналога циркония (1923 г.). Нашло разрешение и кажущееся противоречие РЗЭ с периодической системой. Отныне лантаноиды заняли место между барием и гафнием. Наконец, теория Бора смогла качественно объяснить близость свойств РЗЭ: в ряду атомов лантаноидов, начиная с церия, происходит заполнение электронами не высших оболочек, как у других элементов, а внутреннего 4f-уровня. Электроны двух внешних оболочек экранируют эти "провалившиеся" валентные электроны, с чем и связано ослабление различий в химических свойствах отдельных РЗЭ.

Таким образом, к началу 30-х годов совместными усилиями химиков и физиков было сформулировано ясное представление о РЗЭ как о химических элементах таблицы Менделеева. Теперь вырисовывалась и новая задача: основываясь на этих знаниях, попытаться представить их поведение в природных процессах.

В 1924–1926 гг. появились первые работы В. Гольдшмидта с сотрудниками, в которых суммировались результаты изучения РЗЭ в минералах, оценивались кристаллохимические особенности их оксидов, были рассчитаны эффективные ионные радиусы и средняя распространенность РЗЭ в земной коре, т.е. сделан был первый шаг для формирования геохимических представлений по РЗЭ. С публикацией этих работ и начинается собственно геохимический этап истории РЗЭ.

В пятидесятилетней истории геохимии РЗЭ можно выделить два этапа, соответствующие постепенному изменению в интенсивности и тематике исследований.

Начальный этап (1924–1952 гг.). Первые геохимические исследования группировались преимущественно в трех центрах: в Геттингском университете В. Гольдшмидт с сотрудниками развивал

теоретические основы геохимии РЗЭ; в СССР — под руководством А.Е. Ферсмана в тридцатые годы развернулись минералого-геохимические работы по освоению месторождений Кольского полуострова; в Финляндии в 1939—1945 гг. Сахама с сотрудниками выполнил первые детальные исследования комплекса магматических, метаморфических и осадочных пород Лапландии.

Хотя в целом на раннем этапе количественно преобладали (рис. 1) работы по минералогии РЗЭ и исследования распределения РЗЭ в различных минералах пегматитов и гидротермальных зон [69, 248, 404, 405, 455, 484, 630 и др.], решающее значение имели теоретические и некоторые экспериментальные работы, во многом определившие направление геохимических интересов по РЗЭ в последующее время.

Фундаментом для формулировки основных идей по геохимии РЗЭ послужили первые экспериментальные работы Гольдшмидта с сотрудниками [455, 456 и др.], в ходе которых было установлено "лантаноидное сжатие", это позволило рассчитать величины эффективных ионных радиусов РЗЭ [457].

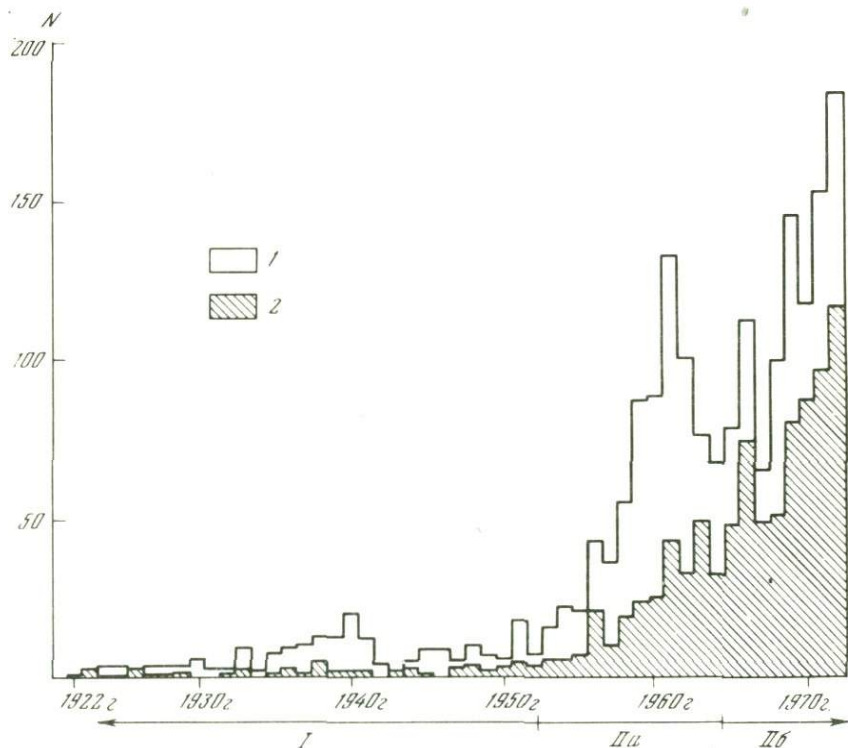


Рис. 1. Два этапа в развитии геохимии РЗЭ

1 — работы минералого-геохимического направления; 2 — прочие геохимические исследования; I — ранний этап; II — современный этап (а — преобладание минералогических работ, б — расширение исследований по породам и процессам). N — число публикаций

Исходя из строения ионов РЗЭ типа благородных газов, основываясь на близости ионных радиусов, химических свойств и совместном нахождении в минералах [455], Гольдшмидт объединил под названием "редкоземельные элементы" пятнадцать лантаноидов (La... Lu) и иттрий, исключив из этой геохимической плеяды Sc и Th [461]. Далее, Гольдшмидт подчеркнул типичность изоморфного рассеивания РЗЭ в минералах кальция и классифицировал РЗЭ как типичные литофильные элементы, накапливающиеся в остаточных продуктах кристаллизации магм, особенно в пегматитах.

Вскоре после работ Минами [578] и Ноддака [596] по распространенности РЗЭ в осадочных породах и метеоритах идеи Гольдшмидта нашли подтверждение. Можно было более точно сформулировать главный вывод: РЗЭ как литофильные элементы накапливаются в верхних частях литосферы [462]. Правда, оставалось неясным, фракционируют ли при этом РЗЭ. Неудовлетворительное состояние техники расшифровки составов РЗЭ и трудность концентрирования РЗЭ (слабость аналитической базы) оставляли много сомнений. И хотя последующие работы Сахама [630–632] по Финской Лапландии показали различие в распределении РЗЭ основных и кислых пород, вопрос о дифференциации РЗЭ при формировании земной коры остался неразрешенным.

Теоретические и экспериментальные исследования Клемма обосновали все возможные валентные состояния лантаноидов, а Гольдшмидт [462], сопоставляя распределение РЗЭ в осадочных породах и минералах пегматитов, нашел, что европий отделяется от других лантаноидов на магматической стадии, вероятно, в двухвалентном состоянии. Возможность фракционирования церия от РЗЭ за счет его окисления еще раньше предположил Хевеши.

Следующий круг проблем, разработкой которых были заняты исследователи в 20–40-х годах, по существу вытекал из первой работы Гольдшмидта и Томассена по анализу РЗЭ в редкоземельных и породообразующих минералах [455]. Используя полуколичественную технику расчета состава РЗЭ, эти авторы впервые классифицировали составы РЗЭ в минералах: были выделены селективные "цериевые" и "иттриевые" составы РЗЭ акцессорных минералов пегматитов и промежуточный "полный" состав РЗЭ. Исследование полиморфизма окислов РЗЭ [456] позволило для объяснения разделения РЗЭ в минералах предложить кристаллохимический фактор, иначе говоря, ограниченность, прерывистость изоморфных замещений РЗЭ. Одновременно подчеркивалась условность, подвижность геохимической границы разделения РЗЭ на легкие и тяжелые (цериевые и иттриевые подгруппы). Дальнейшее развитие минералого-геохимического направления привело к двум важным эмпирическим обобщениям. Работами В. Гольдшмидта и А.Е. Ферсмана [331, 332, 461] была подмечена геохимическая специализация магм в отношении состава РЗЭ — найдены различия в редкоземельной минерализации пегматитов гранитов и нефелиновых сиенитов и подчеркнута приуроченность иттриевых минералов к плюмазитовым, а цериевых — к агапитовым пегматитам.

Большое количество спектральных, флуоресцентных и рентгено-спектральных анализов РЗЭ в минералах пегматитов, метасоматитов и изверженных пород позволило установить различия в составах РЗЭ одноименных минералов [380, 386, 458, 484, 518, 577 и др.]. Стало очевидным, что состав РЗЭ в минералах регулируется не только кристаллохимическими возможностями структуры минерала, но и условиями генезиса. Одним из первых на это обратил внимание В.И. Вернадский [90].

Слабость аналитической техники сказывалась, однако, на интерпретации данных по РЗЭ. Так, И.Б. Боровский и В.И. Герасимовский [69] предприняли попытку ревизии прежних выводов и при анализе минералов различного генезиса не обнаружили существенных различий в составе РЗЭ. Эти авторы заключили, что представления Гольдшмидта и других исследователей, по-видимому, ошибочны.

Этот и другие примеры отражают главную особенность развития геохимии РЗЭ за первые два десятилетия ее исследования: диспропорцию между потоком новых идей, догадок и представлений и их реальным подтверждением на конкретных природных объектах. Можно сказать, что формулировка основных принципов, определяющих геохимическую судьбу РЗЭ в процессах образования земной коры, базировалась в первую очередь на интерпретации положения РЗЭ в периодической системе, т. е. опиралась на возможности проявления химических свойств РЗЭ в приложении к природным процессам. Реальным мостом для этого послужили фундаментальные экспериментальные достижения – открытие лантаноидного сжатия и оценка величин ионных радиусов РЗЭ. Отрывочные данные по распределению РЗЭ в породах и минералах в какой-то мере подтверждали теоретические предсказания, однако чаще (и это было естественно из-за слабости аналитической базы) вызывали дальнейшие вопросы и сомнения. Тем не менее важнейшие моменты геохимии РЗЭ были верно угаданы, хотя не всегда достаточно обоснованы и конкретизированы.

После появления обобщающих работ и монографий [462, 484, 633, 619, 463 и др.] стало очевидным для широкого круга геохимиков, что РЗЭ не столь уж редкие элементы, что они составляют достаточно когерентную группу, выделяющуюся по свойствам среди других элементов, – группу, которая представляет большой теоретический интерес. Это способствовало расширению работ по редкоземельным элементам, знаменовавших собой переход к следующему этапу истории исследований геохимии РЗЭ.

Задачи нового этапа по существу сформулированы были предшествующими периодом, состоянием знаний к началу пятидесятых годов. Первое – усовершенствование аналитической базы, далее – исследование РЗЭ в минералах и породах для установления реальных пределов и причин вариаций состава РЗЭ, их индикаторных возможностей и т.д.

Начало современного этапа геохимии РЗЭ можно условно отнести к 1953–1955 гг., когда появились первые работы, базировавшиеся на новых методах повышенной точности [64, 327, 626], что

практически поставило геохимию РЗЭ на количественную основу. Действительно, уже первое сопоставление результатов анализа РЗЭ спектрохимическими и рентгеноспектральными методами (на примере монацита) показало отличную сходимость [145]:

Источник	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
Murata et al. [582, 583]	22,7	44,7	5,0	18,7	3,7	1,7
Вайнштейн и др. [80, 82]	25,5	45,8	5,1	18,3	3,4	1,9

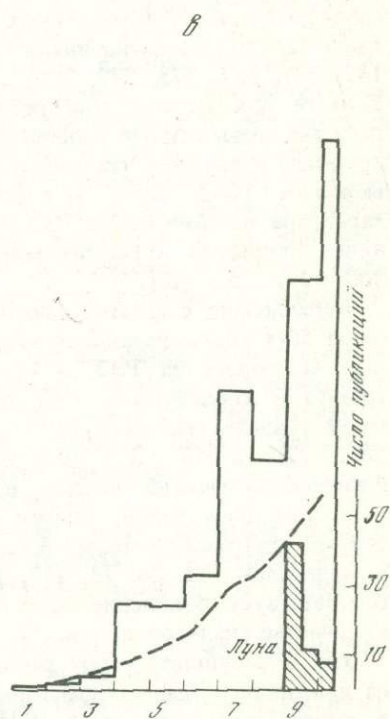
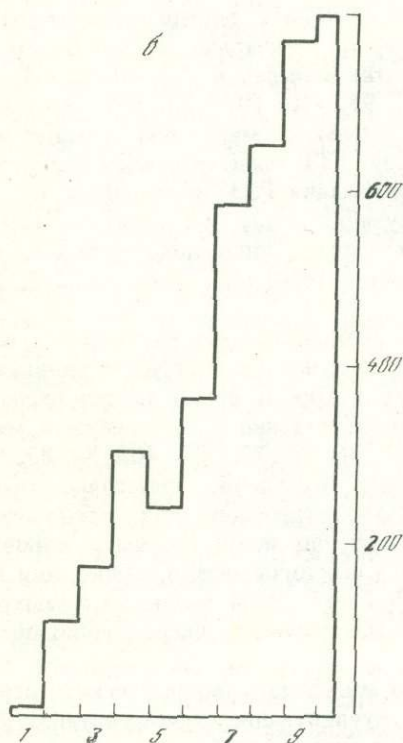
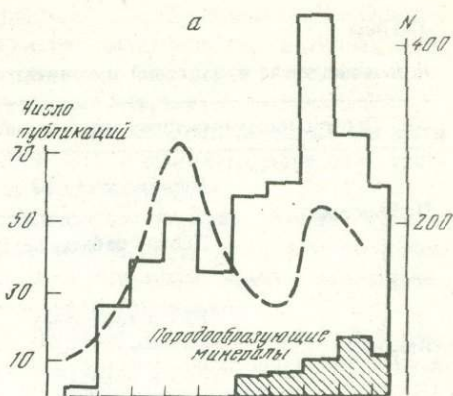
Специфика методов, разработанных применительно к анализу акцессорных редкоземельных минералов, способствовала интенсификации минералого-геохимических исследований и одновременно поставила вопрос о необходимости развития аналитической техники для решения проблемы распределения РЗЭ в породах и породообразующих минералах, несущих пониженную концентрацию РЗЭ. В 1960–1965 гг. в практику геохимических работ вошли новые более чувствительные методы: активационный и масс-спектральный, бумажная хроматография, были разработаны быстрые методы концентрирования РЗЭ [107, 108, 581, 674, 20, 26, 19, 85, 146, 663, 664, 365, 366, 400, 402 и др.]. В последующие годы анализ РЗЭ неоднократно совершенствовался [46, 52, 368, 86, 87, 418, 183, 184, 595, 646, 466 и др.].

Одновременно с модернизацией методов анализа резко расширилась география научных центров, занятых геохимией РЗЭ. Если в пятидесятых годах исследования были сосредоточены в СССР, США и Англии, в меньшей степени в Японии, то в 60-е годы, кроме этих стран, работы по геохимии РЗЭ успешно развивались в Болгарии, Австралии, Норвегии, Швеции, ФРГ, Франции, Финляндии и Польше, а в последние годы – в Бельгии, Новой Зеландии.

Наконец, третьим фактором, способствовавшим росту геохимических исследований, явилась постепенная эволюция тематики работ (рис. 1 и 2). Прежде всего отмечается различие в интенсивности работ раннего (1924–1952 гг.) и современного (1953–1972 гг.) этапов геохимии РЗЭ. В свою очередь в последнем пятнадцатилетии выделяется более ранний период преобладания минералого-геохимических исследований (примерно 1953–1964 гг.), преимущественно акцессорных минералов, которому соответствуют максимумы в числе публикаций и количестве анализов в 1960–1961 гг. Завершением этого периода можно считать обобщение информации по редкоземельным минералам [109]. С середины 60-х годов усиливаются работы по породообразующим минералам. Кроме того, резко возрастает изучение РЗЭ в породах земной кор.1 и верхней мантии, а с 1970 г. – лунных образцов. Заметно увеличивается также значение экспериментальных и теоретических исследований. Эти изменения в тематике, фиксируемые статистикой числа публикаций и анализов (табл. 1), объективно означали переход к новому этапу изучения геохимии РЗЭ – стремлению к количественному обоснованию (с позиций физи-

Рис. 2. Эволюция в тематике исследований по геохимии РЗЭ на современном этапе

а — минералого-геохимические работы; б — общее количество анализов пород и минералов; в — геохимические работы по изучению пород; *N* — число анализов; 1) 1953–1955 г.; 2) 1956–1957 г.; 3) 1958–1959 г.; 4) 1960–1961 г.; 5) 1962–1963 г.; 6) 1964–1965 г.; 7) 1966–1967 г.; 8) 1968–1969 г.; 9) 1970–1971 г.; 10) 1972 г.



ко-химического анализа) процессов фракционирования РЗЭ в природных системах.

Минералого-геохимический период (1953–1964 гг.), как говорилось, по своей тематике оказался тесно связанным с предшествующим классическим этапом развития геохимии. Новая аналитическая техника по точности (5–10 относ. %) превосходила ранее использованную и позволила перейти к фронтальным исследованиям закономер-

Таблица 1

## Изменение числа публикаций и количества анализов по РЗЭ во времени

Период геохимических исследований		1953–1964 гг.	1965–1972 гг.
Публикации	Минералогия РЗЭ	466	320
	Прочие работы по РЗЭ	274	560
		= 1,7	= 0,6
Анализы	РЗЭ в минералах	1600	2360
	РЗЭ в породах	540	2960
		= 3,0	= 0,8

ностей распределения РЗЭ в аксессуарных минералах пегматитов, метасоматитов и изверженных пород. Буквально за несколько лет были выполнены сотни анализов этих минералов [71, 79, 82, 83, 135, 147, 277, 137, 278, 279, 296, 226, 98, 110, 197, 281, 186, 345 и др.]. В итоге для большинства редкоземельных минералов и минералов, несущих повышенную концентрацию РЗЭ, были получены сведения о пределах изменения состава и содержания РЗЭ, обобщенные Е.И. Семеновым [282, 283]. В последующие годы исследования общего характера по минералам РЗЭ сократились, лишь дополнялись за счет вновь открытых и редких минералов [654, 655, 209, 219, 238, 239, 300, 337, 415 и др.].

Параллельно с феноменологией редкоземельных минералов с середины 50-х годов развилось второе направление – изучение индикаторных возможностей РЗЭ, в основе которого лежал анализ вариаций состава и концентрации РЗЭ преимущественно в одноименных минералах разного генезиса [16, 17, 21, 36, 70–72, 401, 403, 80, 82, 582, 583, 226 и др.]. Это направление постепенно вытесняло общий феноменологический подход и стало решающим для работ второй половины 60-х годов, причем приобрело новую окраску: основной задачей стал более детальный анализ факторов фракционирования РЗЭ в минералах [68, 28, 73, 112, 149 и др.]. Этой эволюции в тематике соответствует появление второго максимума в числе публикаций и количестве анализов на рис. 2,а.

Уже в результате работ раннего минералого-геохимического периода выяснились главные факторы, регулирующие дифференциацию РЗЭ в аксессуарных минералах. Е.И. Семенов подробно рассмотрел роль кристаллохимических особенностей минералов, причем выделил следующие факторы:

1. Влияние структуры минерала (в соответствии с представлениями Гольдшмидта различие в структуре определяют пределы или интервал элементов, входящих в минералы).

2. Влияние координационного окружения РЗЭ в структуре минерала: большим и малым координационным числам соответствуют селективные составы РЗЭ минералов.

3. Влияние конкретных особенностей состава минерала. По смыслу это было близко к роли размера замещаемого катиона: для минералов Sr, K, Ba, Na – селективные цериевые составы, для минералов Zr, Sc, Fe и Mn – селективные иттриевые составы РЗЭ.

4. Ввел понятие изморфной емкости и степени селективности минералов в отношении состава РЗЭ. Это в какой-то мере соответствовало влиянию особенностей структуры минералов.

5. Подчеркнул, что в комплексных минералах состав РЗЭ в большей степени отвечает соотношению РЗЭ в исходном расплаве (растворе), чем для селективных, хотя для тех и других определяющим является состав РЗЭ среды минералообразования.

Те же вопросы рассмотрел В.В. Щербина [118], который отметил вероятность влияния состава анионной части на распределение РЗЭ в минералах. Детализируя вопрос о кристаллохимических факторах, Ю.А. Балашов [17] показал, что смысл увеличения селективности составов РЗЭ в минералах сводится к отчетливой зависимости составов РЗЭ от размерности замещаемого катиона. А.П. Хомяков [344] привел убедительные доказательства влияния на состав РЗЭ минералов размерности анионов и концентрации РЗЭ. Он же отметил, что изморфная емкость минералов в отношении РЗЭ регулируется различием в изменении координационного числа для легких и тяжелых РЗЭ в минералах. Наконец, Г.А. Бандуркин [62] на большом фактическом материале доказал реальность структурных ограничений на число РЗЭ, предпочтительно входящих в то или иное редкоземельное соединение, включая и минералы. Им же было показано, что статистически наиболее часто встречается разделение РЗЭ на три подгруппы.

Наиболее полный анализ влияния внешних факторов и соответственного проявления особенностей химических свойств РЗЭ проведен в работе А.С. Павленко и др. [226], где показано, что наряду с кристаллохимическими особенностями минералов, состав РЗЭ акцессорных минералов определяют следующие факторы:

1. Щелочность среды минералообразования.

2. Время (место) образования акцессорного минерала в ходе эволюции магматической деятельности региона – в конечных членах дифференциации (породах и пегматитах) преобладают минералы иттриевой группы.

3. Интенсивность метасоматоза – увеличение степени обогащения легкими РЗЭ с ростом метасоматической проработки.

4. Большая химическая подвижность тяжелых лантаноидов и иттрия по сравнению с более легкими в различных геохимических обстановках. Обнаружение минералов иттриевой группы на флангах метасоматических тел объяснило, наконец, эмпирическую зависимость в различии состава РЗЭ акцессорных минералов пегматитов (обогащение тяжелыми РЗЭ) и метасоматитов (преобладание легких РЗЭ).

5. Различие в типе щелочности – при калиевом метасоматозе более полный вынос РЗЭ, чем при натровом.

Общий вывод, что состав и содержание РЗЭ акцессорных минералов регулируются кристаллохимическими и геохимическими факторами, подтвердился в публикациях 60-х – начала 70-х годов. Основная тенденция работ последующих лет – дальнейшая аргументация отдельных положений.

К этому разряду прежде всего относятся экспериментальные исследования поведения РЗЭ в гидротермальных средах [4, 208, 322, 240, 324, 293]. Доказаны большая подвижность тяжелых лантаноидов в карбонатных и фторидных системах, увеличение растворимости РЗЭ в калиевых щелочных растворах по сравнению с натриевыми, избирательная подвижность иттрия. Выполнены эксперименты по оценке влияния структуры и размера замещаемого катиона в акцессорных минералах [143, 294, 586]. В ряде публикаций обсуждаются возможные формы переноса РЗЭ [169, 61, 205, 207 и др.]. Но большинство работ посвящено информации о распределении РЗЭ по минералам отдельных стадий (зон) метасоматитов и пегматитов [40, 106, 122, 136, 148, 154, 209, 231, 315 и др.]. Установлено экстремальное распределение РЗЭ в контактово-метасоматических зонах [105, 106, 229, 230] и отмечается влияние на состав РЗЭ типа вмещающих пород [171, 229 и др.].

Большая работа по изучению акцессорных минералов гранитоидов проделана В.В. Ляховичем и В.И. Коваленко с сотрудниками [156, 197–199]. Обращается внимание на изменение состава РЗЭ минералов отдельных генераций, на вероятность региональных вариаций состава РЗЭ кислых магм. Сделана попытка [154, 156] сопоставить распределение РЗЭ акцессорных и породообразующих минералов.

Первоначально попытки систематизации и обобщения материала по распределению РЗЭ в акцессорных минералах носили несколько формальный характер: изучались корреляционные соотношения РЗЭ графическими и статистическими методами. Простые, почти линейные соотношения между лантаноидами, обнаруженные еще в 50-е годы при сравнении составов РЗЭ минералов [582, 583, 80, 82 и др.], были использованы А. Масудой [554] и Н.В. Туранской [327] для выведения эмпирических уравнений, по которым можно было рассчитывать составы РЗЭ в минералах, проверять точность анализа. Параллельно были развиты представления о корреляционных связях внутри группы РЗЭ, в частности, между соседними лантаноидами [64]. В сущности, разговор шел о графическом или математическом изображении монотонного изменения главных взаимосвязанных характеристик РЗЭ – их химических или кристаллохимических свойств в связи с уменьшением ионных радиусов от лантана к лютецию, а также кларковых соотношений РЗЭ.

Тем не менее в 60-е годы корреляционные соотношения РЗЭ стали предметом обсуждения с разных позиций [70, 72, 555–559, 206, 207, 210, 211], но первоначальное предположение А. Масуды о том, что степень фракционирования РЗЭ есть линейная функция атомного номера или ионного радиуса [554, 555, 559] оказалось единственным важным результатом. Кроме того, Л.С. Бородин [70, 72], используя

2126

"лантановые" графики, подтвердил представление В. Гольдшмидта [456] о подвижности границы разделения РЗЭ на легкие и тяжелые. Что касается систематики составов РЗЭ, основанной на статистическом обсчете данных [210, 211], то выводов, существенных для развития теоретической геохимии РЗЭ, не удалось получить. Во-первых, сама система выражения составов РЗЭ в процентах от суммы РЗЭ, как признает Д.А. Минеев, чревата уже возможностью ложных выводов, поскольку изучение корреляционной зависимости между процентными величинами дает искаженное представление о корреляции между исходными величинами [211, стр. 170]. Во-вторых, потому, что от лантаноидов был искусственно отделен иттрий — элемент, обладающий большей распространенностью по сравнению с близкими к нему по ионному радиусу средними и тяжелыми лантаноидами. Ясно, что в минералах иттриевого состава главенствующее место в структурах занимает иттрий. Заслуживающая внимания оценка средних составов РЗЭ в акцессорных минералах, удобная для использования при геохимической интерпретации вариаций составов РЗЭ минералов конкретных объектов, требует, по-видимому, некоторой коррекции, поскольку Д.А. Минеев рассчитал средние составы без учета вариаций концентраций РЗЭ в отдельных минеральных видах, а также точности анализа различных лабораторий.

Важнейшим итогом формального обобщения материала по акцессорным минералам явилось разработка ряда графических методов обработки результатов. Среди них наибольший интерес представляет тройная диаграмма состава РЗЭ, предложенная Л.С. Бородиним и Д.А. Минеевым [74].

Опыт более строгого анализа с использованием парагенетических диаграмм относится уже к началу семидесятых годов [231, 254 и др.].

С середины 60-х годов все большее внимание геохимиков привлекают исследования порообразующих минералов [6, 8, 9, 30, 49, 73, 252, 218, 561, 675 и др.]. Постепенно выясняется, что порообразующие минералы, несмотря на вариации состава РЗЭ в них, характеризуются в целом отчетливой кристаллохимической специализацией в отношении РЗЭ: в темноцветных минералах преимущественно концентрируются или рассеиваются средние и тяжелые РЗЭ, в плагиоклазах и калиевых полевых шпатах — легкие лантаноиды. Кроме того, подтверждается и предположение В. Гольдшмидта [462] об избирательном фракционировании европия в двухвалентном состоянии: всеми авторами, начиная с Д. Тоуэлла [674], отмечается резкое накопление европия в плагиоклазах и калиевых полевых шпатах.

Роль порообразующих минералов как главных носителей РЗЭ в магматических породах заставила по-иному взглянуть на механизм фракционирования РЗЭ в природных процессах. Очевидной стала возможность связать законы распределения РЗЭ в порообразующих (и акцессорных) минералах с особенностями кристаллизации самих минералов и тем самым современные представления петрологии и петрохимии, основанные на физико-химическом анализе петрогенных

17

элементов, логически переосмыслить в применении к геохимии РЗЭ. Таким образом, наметились реальные пути перевода редкоземельных исследований на физико-химическую базу. Поскольку редкоземельные элементы по распространенности стоят в ряду редких и рассеянных элементов, т.е. с позиций термодинамического анализа [274, 572] могут рассматриваться как микрокомпоненты, то удобно описывать равновесное распределение РЗЭ между различными фазами с помощью коэффициентов распределения РЗЭ породообразующих и акцессорных минералов. Следовательно, сопоставление закономерностей распределения петрогенных элементов, определяющих число, время и соотношение кристаллизующихся минералов, с законами распределения РЗЭ в этих минералах, регулируемого коэффициентами распределения РЗЭ в них, позволяло получить полноценную количественную картину фракционирования РЗЭ в природных равновесных системах. Понимание этого обстоятельства обусловило новую ориентацию исследований по породообразующим минералам — переход к оценке коэффициентов распределения РЗЭ в минералах магматических пород и первым опытам использования найденных величин при теоретических прогнозах характера и степени перераспределения РЗЭ в ходе фракционной кристаллизации различных расплавов и при генерации мантийных магм [449, 648–650, 600, 601, 605–611, 613, 507, 430, 443, 585–588, 694, 589, 49, 218, 48, 566, 416, 417, 421, 53, 199 и др.]. Одним из главных итогов реализации идей нового направления явилась систематизация огромного фактического материала по распределению РЗЭ в магматических породах, позволившая выявить однотипность эволюции состава и содержания РЗЭ при фракционной кристаллизации разных магм [53]. Применение коэффициентов распределения РЗЭ дало, наконец, четкое теоретическое обоснование возможности использования РЗЭ как геохимических индикаторов. Это сразу же расширило применение РЗЭ для генетических интерпретаций в петрологии мантийных, коровых процессов и Луны [468, 449, 614, 618, 636, 637, 640, 641, 477, 478, 480, 514, 519, 520, 659, 661, 653, 657, 567, 568, 570, 493, 451, 452, 437–440, 115, 568, 397, 398, 496–498, 502, 504, 505, 515, 531, 532, 537–540, 580 и др.]. Таким образом, это направление в геохимии РЗЭ объективно стало ведущим, привлекло внимание подавляющего большинства исследователей. С ним тесно связано увеличение экспериментальных работ и накопление термодинамических данных по системам с РЗЭ [43, 45, 48, 60, 566, 416, 417, 179, 672 и др.].

Несомненно, одним из важнейших направлений современной геохимии РЗЭ является исследование законов распределения РЗЭ в магматических, осадочных и метаморфических породах, а в последние годы и в породах Луны. Достаточно сказать, что общее количество анализов по породам, опубликованное за 15 лет, составляет около 3450 (47% всех данных). Как видно из рис. 2,в, изучение РЗЭ в породах развернулось с 1960 г., с момента внедрения новых методик анализа и выделения РЗЭ. С каждым годом число публикаций и количество данных увеличивается. В последнее пятилетие эта тенден-

ция параллелизуется с ростом исследований породообразующих минералов и оценкой коэффициентов распределения РЗЭ в них, что отражает естественное стремление, используя эти минералы, расшифровать вариации распределения РЗЭ в породах. В итоге развитие обих этих направлений обеспечило общий количественный рост информации по РЗЭ (см. рис. 2,б) и явилось главным генератором новых идей в геохимии РЗЭ сегодняшнего дня.

До 1960 г. сведения по распространенности РЗЭ в породах ограничивались отрывочными данными [82, 92, 102, 225, 578, 630–632 и др.]. Всего было опубликовано не более 50 анализов.

В начале 60-х годов усилия исследователей были сосредоточены на получении информации по главным типам пород и метеоритам. Одной из важных задач при этом явилась ревизия прежних данных с целью разрешения вопроса о соотношении РЗЭ в земной коре и метеоритах — противоречия, оставшегося от представлений раннего этапа геохимии РЗЭ. Было показано относительное постоянство состава РЗЭ в хондритах [642–644, 489]. Магматические и осадочные породы земной коры оказались обогащенными суммой РЗЭ и легкими лантаноидами [24, 25, 27, 142, 441, 487], что подтвердило предположение академика А.П. Виноградова [95, 96] о характере фракционирования РЗЭ между земной корой и мантией.

Более подробный анализ результатов работ последнего десятилетия приводится в специальных главах, а здесь лишь кратко остановимся на обзоре основных направлений, связанных с изучением распределения РЗЭ в магматических, осадочных и метаморфических породах. Интенсивное исследование РЗЭ в магматических породах показало в дальнейшем, что распределение РЗЭ в них гораздо более сложное. В толейтах океанических хребтов, островных дуг, а также в некоторых типах ультрабазитов обнаружился дефицит легких лантаноидов по сравнению с хондритами. Попытки разрешения этой проблемы пока еще имеют поисковый характер [55, 47, 130, 449, 450, 553, 514, 638 и др.], что, вероятно, связано с ограниченностью концепций, базирующихся лишь на учете кристаллохимических факторов дифференциации РЗЭ. В последние годы получена колоссальная информация по распределению РЗЭ в континентальных магматических и метаморфических породах [33, 50, 442, 500, 501, 113, 114, 151, 215, 245, 301, 316, 659, 661, 693 и многие др.].

Детализация исследований расширила критериальные возможности РЗЭ, которые были реализованы при анализе распределения РЗЭ в породах Луны и расшифровке генезиса пород докембрия.

Начиная с 1970 г. изучение РЗЭ в лунных образцах является одним из основных направлений в геохимии РЗЭ. Поток информации огромный и связан не только с расширением материала, но и с уточнением анализа. Во всех петрологических схемах образования Луны обязательным компонентом являются данные по распределению РЗЭ. В последнее время, кроме анализов пород, появились и сведения о распределении РЗЭ в минералах Луны [479, 371], а данные по изотопному составу Nd, Sm, Eu и Gd использованы для оценки

влияния "солнечного ветра" и при рассмотрении возрастных характеристик лунных пород [427, 428, 542, 549, 628, 629 и др.].

Работы по распределению РЗЭ в метаморфических породах группируются по трем направлениям. Первое – расшифровка природы и процессов формирования некоторых типов метаморфических пород – железистых кварцитов, пара- и ортоамфиболитов и т.д. [32, 54, 195, 477, 478, 326, 288, 289, 290, 292]. Второе – анализ поведения РЗЭ при метаморфизме и гранитизации [196, 378, 312, 313, 229, 230 и др.]. Третье направление – изучение эволюции в распространенности РЗЭ за время формирования земной коры [32, 492, 270, 647, 691, 692 и др.].

При исследовании распределения РЗЭ в осадочном цикле расшифровывалось влияние факторов дифференциации и гомогенизации РЗЭ и оценивался вклад вулканогенного материала [27, 76, 77, 120, 265, 270]. Одним из важнейших результатов явилось установление различия в составе и концентрации РЗЭ платформенных и геосинклинальных осадочных толщ, что позволило пересмотреть распространенность РЗЭ в земной коре [270], а также послужило базой для оценки генезиса ряда осадочных руд и диагенетических образований. Вопросы распространенности РЗЭ в осадках рассмотрены и в других работах [647, 367, 691, 692 и др.].

Самостоятельный, но близкий по тематике цикл составили работы по изучению поведения РЗЭ в современных процессах осадкообразования, особенно – в океанах [19, 454, 682, 373, 509–513, 100, 101, 660, 690, 623, 225, 424, 41, 43, 51, 58, 59 и др.]. Анализ основных форм переноса РЗЭ речными и морскими водами позволил выяснить генезис состава РЗЭ морских вод, причины зональности (горизонтальной и вертикальной) в распределении РЗЭ в океанических водах и осадках. Исследования по определению сорбционной способности органического материала, морских илов и взвеси [535, 63, 406, 45, 181 и др.], по растворимости РЗЭ в бикарбонатных и карбонатных средах [35, 43 и др.], по взаимодействию РЗЭ с почвенным органическим веществом [88, 360 и др.], а также работы по оценке соотношения концентраций РЗЭ в растворе и взвеси на разных этапах их миграции в осадочном цикле [513, 682, 489 и др.] – послужили экспериментальной базой для анализа поведения РЗЭ в процессах осадкообразования.

Наконец, большой цикл работ связан с исследованием распределения РЗЭ в минералах и рудах новых типов редкоземельных месторождений и новых районов [10, 40, 113, 141, 155, 209, 214, 284, 324, 348 и др.].

Заканчивая обзор основных направлений современной геохимии РЗЭ, необходимо упомянуть работы по индикаторной роли изотопов РЗЭ в развитии теории происхождения элементов и подтверждению тождества состава вещества Земли и метеоритов [541, 584, 686 и др.], а также трудоемкие исследования по идентификации  $Pm^{147}$  в хибинской апатитовой руде, урановой смолке из Конго и гадолините Норвегии [425, 375, 573, 574].

В многочисленных сводках по аналитической химии РЗЭ [275, 679, 680, 153, 688, 523, 383 и др.] содержится множество методик выделения и определения РЗЭ. В нашу задачу входит рассмотрение лишь тех, которые относятся к анализу РЗЭ в природных объектах.

Первыми для исследования РЗЭ в геохимических целях были использованы оптические методы: спектральный, рентгеноспектральный и флуоресцентный. Первоначально эти методы применялись для получения качественной и полуколичественной информации [339]. Возможности подобного подхода к геохимии РЗЭ по существу были исчерпаны уже в 30–40-е годы. Так, кроме обнаружения РЗЭ в большинстве пород и минералов [423], послужившего серьезным основанием для изменения представлений о распространенности РЗЭ, с помощью этих трех методов удалось подметить различия в наборе определяемых РЗЭ в минералах пегматитов и метасоматитов [484] и классифицировать составы РЗЭ [455]. Сахама применил полуколичественную спектральную оценку некоторых РЗЭ для доказательства дифференциации РЗЭ по составу и содержанию между гранитами и основными и ультраосновными породами [632].

Однако уже в тридцатые годы стало очевидным, что для дальнейшего развития геохимии РЗЭ необходимо перевести анализ на количественную основу. Это в первую очередь коснулось рентгеноспектрального, позже спектрального анализа [578, 630, 626]. С тех пор оптические методы многократно усовершенствовались. Решающим моментом здесь явился отказ от прямых методов определения и переход к комбинированным способам, включающим химическое концентрирование РЗЭ.

В настоящее время, когда развитие методов анализа РЗЭ сделало возможным проводить генетическую и индикаторную интерпретацию данных по РЗЭ в породах и минералах при вариациях в распределении отдельных лантаноидов в пределах 5–15 относ. % [568, 569], требования к точности анализа РЗЭ чрезвычайно возросли. Современные методы в геохимии РЗЭ удовлетворяют точности 1–5, реже до 10 относ. %. В этой связи огромная литература по прямому полуколичественному спектральному определению отдельных РЗЭ, публикация которой продолжается до настоящего времени, лишена сколько-нибудь серьезного геохимического приложения, поскольку сопоставимость сведений разных лабораторий не отвечает требованиям количественного анализа [356]. Лишь изредка в потоке подобных работ

удаётся извлечь геохимически значимые исследования. Например, доказанная количественными методами анализа разница на 2–3 порядка в содержании РЗЭ между карбонатитами и осадочными карбонатными породами использована как критерий оценки генетического сходства карбонатных лампрофиров с карбонатитами [677]. Но такие работы исключительно редки, к тому же они опираются на данные других количественных методов.

Кроме оптических методов анализа, в 60-е годы были предложены нейтронно-активационные, масс-спектральные и другие количественные способы определения РЗЭ, все они подробно разбираются ниже. Здесь же отметим, что, как правило, наиболее точные варианты их включают химическое концентрирование как предварительный этап перед расшифровкой состава РЗЭ. Поэтому полезно прежде всего ознакомиться с основными химическими свойствами РЗЭ. Это одновременно дает представление и о возможностях их проявления в геохимических процессах.

### Химические свойства РЗЭ

По величинам ионных радиусов РЗЭ стоят в ряду Na, K, Ca, Sr. Из сравнения окислительно-восстановительных потенциалов (рис. 3) [361, 187] очевидно, что в металлическом состоянии лантаноиды являются сильными восстановителями (окисляются кислородом при обычной температуре, легко взаимодействуют с металлоидами — P, S и др.). Высокая основность РЗЭ подчеркивается выпадением их гидроокисей при  $pH=6,18-8,70$  (табл. 2).

При этом закономерное расположение лантаноидов от La до Lu в порядке уменьшения  $pH$  гидроокисей показывает направление падения основности. Хотя Y и близок к лантаноидам, но его место в ряду

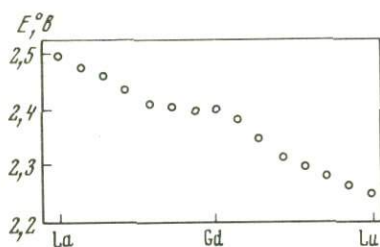


Рис. 3. Изменение окислительно-восстановительных потенциалов в ряду РЗЭ [361]

гидроокисей в известной мере оказывается неопределенным, ибо по значениям  $pH$  гидроокиси в одних случаях он попадает между Nd и Sm, в других между Gd—Er, а основные соли иттрия занимают место между Eu и Ho [1].

Карбонаты, фториды, фосфаты, оксалаты РЗЭ относятся к разряду весьма труднорастворимых солей. Произведения растворимости и активности большинства этих солей, а также гидроокисей РЗЭ варьируют от  $10^{-17}$  до  $10^{-33}$  (табл. 3). Минимальная растворимость установлена для оксалатов и карбонатов, несколько выше — для

Таблица 2

Значения pH начала осаждения и произведения растворимости гидроокисей РЗЭ при 25°C [275]

Элемент	pH начала осаждения				Произведение растворимости [Ln <sup>3+</sup> ] [OH <sup>-</sup> ] <sup>3</sup>	Произведение активностей
	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
La	8,1	7,82-8,71	8,03	7,41-7,61	1,0·10 <sup>-19</sup> - 0,9·10 <sup>-21</sup>	2,0·10 <sup>-22</sup>
Ce	7,32	7,6-8,4	7,41	7,07-7,35	1,2·10 <sup>-19</sup> - 5,5·10 <sup>-22</sup> 1,5·10 <sup>-20</sup> - 0,8·10 <sup>-20</sup>	6,3·10 <sup>-22</sup>
Pr	7,40	7,35	7,05	6,98-7,17	1,3·10 <sup>-23</sup> 2,7·10 <sup>-20</sup> - 6,7·10 <sup>-22</sup>	8,32·10 <sup>-23</sup>
Nd	7,3	7,0-7,31	7,02	6,73-6,95	7,1·10 <sup>-24</sup> - 6,4·10 <sup>-22</sup> 1,9·10 <sup>-21</sup> - 3,2·10 <sup>-22</sup>	1,3·10 <sup>-24</sup>
Sm	7,13	6,92	6,83	6,7	5,4·10 <sup>-24</sup> - 1,2·10 <sup>-24</sup> 6,8·10 <sup>-22</sup> - 8,4·10 <sup>-23</sup>	1,3·10 <sup>-26</sup>
Eu	6,91	6,82	-	6,68	3,4·10 <sup>-22</sup> - 0,9·10 <sup>-23</sup>	2,88·10 <sup>-27</sup>
Gd	6,84	6,83	-	6,75	2,1·10 <sup>-22</sup> - 1,8·10 <sup>-23</sup>	1,3·10 <sup>-26</sup>
Er	6,61	6,76	-	6,50	1,3·10 <sup>-23</sup> - 4,1·10 <sup>-24</sup>	2,69·10 <sup>-27</sup>
Tu	-	6,40	-	6,21	3,3·10 <sup>-24</sup>	-
Yb	6,45	6,30	-	6,16-6,18	2,9·10 <sup>-24</sup>	2,29·10 <sup>-27</sup>
Lu	6,45	6,30	-	6,18	2,5·10 <sup>-24</sup> - 1,9·10 <sup>-24</sup>	1,02·10 <sup>-27</sup>
Y	6,81	6,95-7,39	6,78	6,83	8,1·10 <sup>-23</sup> - 1,6·10 <sup>-23</sup> 1,2·10 <sup>-24</sup>	3,2·10 <sup>-25</sup>

Таблица 3

Значения произведений растворимости и активности соединений РЗЭ [1, 2, 272,

Элемент	Произведение растворимости			
	фториды	гидроокиси		
La	$1,4 \cdot 10^{-18}$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	$n \cdot 10^{-20}$	$1,7 \cdot 10^{-19}$
Ce	$1,4 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^{-20}$	—	—
Pr	—	$2,7 \cdot 10^{-20}$	—	$6,7 \cdot 10^{-22}$
Nd	—	$1,9 \cdot 10^{-21}$	—	$3,2 \cdot 10^{-22}$
Sm	—	$6,8 \cdot 10^{-22}$	—	$8,4 \cdot 10^{-23}$
Eu	—	$3,4 \cdot 10^{-22}$	—	$0,9 \cdot 10^{-23}$
Gd	$6,7 \cdot 10^{-17}$	$2,1 \cdot 10^{-22}$	—	$1,8 \cdot 10^{-23}$
Tb	—	—	—	—
Dy	—	—	—	—
Ho	—	—	—	—
Er	—	$1,3 \cdot 10^{-23}$	—	$4,1 \cdot 10^{-24}$
Tu	—	$3,3 \cdot 10^{-24}$	—	—
Yb	—	$2,9 \cdot 10^{-24}$	—	$2,5 \cdot 10^{-24}$
Lu	—	$2,5 \cdot 10^{-24}$	$n \cdot 10^{-26}$	$1,9 \cdot 10^{-24}$
Y	—	$8,1 \cdot 10^{-23}$	$1 \cdot 10^{-24}$	$1,6 \cdot 10^{-23}$

гидроокисей и особенно фторидов. Интересно, что в водных растворах для фторидов, карбонатов и оксалатов наименее растворимыми, по-видимому, являются соли легких лантаноидов, для гидроокисей отмечается обратная зависимость. Но в присутствии минеральных кислот среди оксалатов, например, уже большей растворимостью обладают легкие лантаноиды.

Эффект лантаноидного сжатия обуславливает близость химических свойств РЗЭ, в частности, малые величины различий в рН осаждения гидроокисей РЗЭ (табл. 4).

Из табл. 4 очевидно, что при этом максимальная разница характерна для пары La—Ce, т.е. при осаждении гидроокисей РЗЭ оптимальными возможностями для избирательного отделения обладает La. Этот эффект следует учитывать при анализе гипергенных процессов и при химических процедурах концентрирования РЗЭ. Кстати говоря, в

Таблица 4

Средние разности рН ( $\Delta$ рН) между РЗЭ при одинаковых активностях ионов [1]

Пары элементов	$\Delta$ рН	Пары элементов	$\Delta$ рН
La—Ce	0,42	Eu—Gd	0,13
Ce—Pr	0,25	Gd—Tb	0,07
Pr—Nd	0,17	Tb—Dy	0,04
Sm—Eu	0,13	Dy—Ho	0,05
		Ho—Er	0,01

Произведение растворимости		Произведение активностей		
карбонаты	ортофосфаты	гидроокиси	оксалаты	
$n \cdot 10^{-33,4}$	$n \cdot 10^{-22,4}$	$2,0 \cdot 10^{-22}$	$1,4 \cdot 10^{-28}$	—
—	$n \cdot 10^{-22,8}$	$6,3 \cdot 10^{-22}$	$2,2 \cdot 10^{-28}$	$5,9 \cdot 10^{-30}$
—	$n \cdot 10^{-23,7}$	—	$1,8 \cdot 10^{-28}$	—
$n \cdot 10^{-33,0}$	—	$8,3 \cdot 10^{-23}$	—	—
$n \cdot 10^{-32,5}$	—	$1,3 \cdot 10^{-24}$	—	$7,7 \cdot 10^{-32}$
$3,45 \cdot 10^{-33}$	—	$1,3 \cdot 10^{-26}$	—	—
$n \cdot 10^{-32,2}$	—	$2,9 \cdot 10^{-27}$	—	—
—	—	$1,3 \cdot 10^{-27}$	—	—
—	—	$4,9 \cdot 10^{-27}$	—	—
$n \cdot 10^{-31,5}$	—	$1,3 \cdot 10^{-26}$	—	—
—	—	$2,8 \cdot 10^{-27}$	—	—
—	—	$2,7 \cdot 10^{-27}$	—	—
—	—	—	—	—
$n \cdot 10^{-31,1}$	—	$2,3 \cdot 10^{-27}$	—	$1,2 \cdot 10^{-29}$
—	—	$1,0 \cdot 10^{-27}$	—	—
$n \cdot 10^{-30,6}$	—	$3,2 \cdot 10^{-25}$	—	$5,3 \cdot 10^{-29}$

эпоху развития методов дробной кристаллизации как основных для получения чистых соединений индивидуальных лантаноидов Тромб использовал различие в растворимости гидроокисей лантана и других РЗЭ для разработки метода сепарации лантана из смесей РЗЭ постепенным изменением рН растворов газообразным аммиаком с весьма эффективным выходом даже при однократной процедуре.

Многоярядные ионы РЗЭ оказывают поляризующее действие, поэтому РЗЭ способны образовывать комплексные соединения с неорганическими и органическими адендами [291, 361]. Из них для аналитической практики и понимания ряда природных процессов большое значение имеют комплексные соединения с ионами  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ . Из табл. 5 видно, что с этими лигандами РЗЭ образуют достаточно прочные комплексы.

Как правило, комплексные соединения РЗЭ гораздо лучше растворимы, чем простые соли, и имеют ряд особенностей по сравнению с ними. Проиллюстрируем это на примере карбонатных, фторидных и оксалатных комплексов РЗЭ.

Во-первых, в ряду лантаноидов отмечается увеличение растворимости комплексных соединений в сторону более тяжелых РЗЭ (табл. 6). Кроме того, с увеличением избыточной концентрации лиганда в растворе более контрастно возрастает растворимость более тяжелых лантаноидов. Таким образом, в подходящих условиях достигается более резкое разделение РЗЭ в форме комплексных соединений, чем это имеет место для простых солей РЗЭ.

Таблица 5

Значения логарифма констант устойчивости ( $\text{Lg}K$ ) комплексов РЗЭ [275, 361]

Элемент	$\text{LnF}_2^{2+}$		$\text{LnF}_4^-$	$\text{LnCl}_2^{2+}$	$\text{LnCl}_2^+$
	$\mu = 0,5$	$\mu = 0$			
La	2,63	3,6	-	-0,05-0,12	-0,42
Ce	3,11	3,99	-	-0,05	-
Pr	-	-	-	-0,05	-
Nd	-	-	-	0,21	-
Sm	-	-	-	0,21	-
Eu	-	-	-	-0,01-0,05	-0,57
Gd	3,37	4,26	-	-	-
Tb	-	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-
Ho	-	-	-	-	-
Er	-	-	-	-	-
Tu	-	-	-	0,01	-
Yb	-	-	-	-0,22	-
Lu	-	-	-	-0,4	-
Y	3,88	4,81	3,93	-	-

Во-вторых, как это видно из табл. 6, природа катиона лиганда существенно влияет на степень растворения и разделения РЗЭ: в избытке  $\text{K}_2\text{CO}_3$  все РЗЭ лучше растворяются, чем при той же концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Кроме щелочных элементов, растворению РЗЭ способствуют многовалентные элементы – Fe, Al, Cr, Zr и другие, образующие смешанные комплексные соединения с РЗЭ и подходящими лигандами (фторидами, оксалатами и др.; рис. 4). При этом,

Таблица 6

Растворимость карбонатов РЗЭ в растворах  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , по данным Ю.С. Складенко [295]

Избыток осадителя, $N$	Растворимость $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , ммоль/л			
	La	Nd	Y	Ce
$\text{K}_2\text{CO}_3$				
0	0,27	0,18	0,97	1,15
1	0,46	0,50	1,19	3,24
2	0,55	0,56	13,68	111,30
4	0,89	3,24	69,57	74,47
$\text{Na}_2\text{CO}_3$				
0	0,031	0,148	0,31	0,65
1	0,061	0,208	0,97	1,38
2	0,092	0,237	9,53	11,58
3,05	0,123	0,416	12,88	37,55

$\text{Ln}(\text{SO}_4)^+$	$\text{LnPO}_4$	$\text{LnC}_2\text{O}_4^+$	$\text{Ln}(\text{CO}_3)_3^{3-}$	$\text{Ln}(\text{HCO}_3)_4^-$	$\text{Ln}(\text{HCO}_3)_5^{2-}$
3,74	19,16	5,65	—	—	—
3,59	18,53	5,88	—	—	—
3,62	19,86	6,30	—	—	—
3,64	20,21	6,52	1,89	1,80	—
3,66	—	6,62	—	—	—
3,56	—	6,96	—	—	—
3,59	20,04	6,68	—	—	—
—	—	6,59	—	—	—
—	19,85	6,55	—	—	—
3,59	19,84	5,59	—	—	—
3,59	19,66	5,60	1,94	—	1,24
—	—	—	—	—	—
3,59	19,51	5,64	—	—	—
—	—	6,19	—	—	—
3,47	—	—	—	—	—

например, большее растворяющее воздействие на оксалаты РЗЭ оказывают Zr и Fe, а на фториды РЗЭ — Al.

Таким образом, в зависимости от соотношения РЗЭ и неорганических и органических лигандов возможно количественное осаждение РЗЭ или частичное и даже полное растворение РЗЭ, в первом случае — в виде простых труднорастворимых солей, во втором — в форме сложных комплексных соединений. Эта двойственность поведения РЗЭ в растворах является важнейшим обстоятельством, необходимость учета которого накладывает вполне определенные ограничения при разработке приемов концентрирования, выделения и разделения РЗЭ в аналитической практике при постановке геохимических работ. Ясно также, что в природных системах, обогащенных определенными летучими компонентами — карбонатами, фторидами щелочных и многовалентных элементов, очень вероятно ожидать дифференциации РЗЭ за счет комплексообразования [61, 22, 169, 205].

Наконец, следует напомнить, что за счет изменения валентности

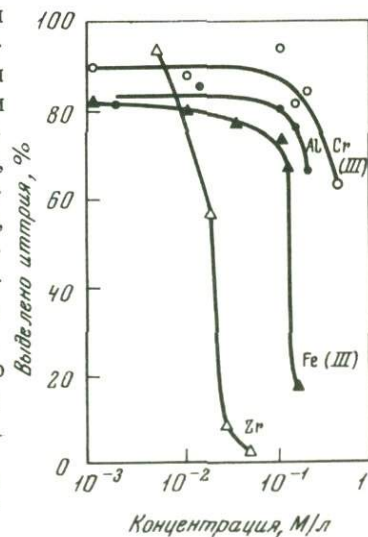


Рис. 4. Влияние различных элементов на полную осаждения оксалата иттрия при его концентрации —  $7,5 \cdot 10^{-3}$  М/л [13]

(окисление  $Ce^{3+}$  до  $Ce^{4+}$  и восстановление  $Eu^{3+}$  до  $Eu^{2+}$ ,  $Sm^{3+}$  до  $Sm^{2+}$  и т.д.) и соответствующего изменения величин ионного радиуса заряда ядра, происходит изменение химических свойств отдельных лантаноидов, обуславливающих возможность их избирательного отделения. Так, резкое уменьшение растворимости гидроокисей, иодатов и других соединений  $Ce^{4+}$  использовано для создания специальных методов отделения и определения этого элемента [275].

Гидролиз и комплексообразование  $Ce^{4+}$  способствует его отделению и в гипергенных средах на разных этапах осадочного цикла РЗЭ. Напротив,  $Eu^{2+}$  хорошо фракционирует от РЗЭ в магматических системах за счет изоморфного рассеяния. Однако в практике геохимических работ предпочитают совместное концентрирование всех РЗЭ с подразделением на подгруппы, если это желательно, но без сепарации церия.

### Методы концентрирования и выделения РЗЭ из пород и минералов

Классическими способами отделения суммы РЗЭ от сопутствующих элементов являются осаждение труднорастворимых солей (оксалатов, фторидов) и гидроокисей. Очевидно, что главным условием применимости фторидного и оксалатного осаждения РЗЭ является отсутствие в растворе значительного избытка над суммой РЗЭ комплексообразующих катионов Al, Fe, Zr, K, Na и др. В ряде методик [153, 20, 276], рекомендующих подобное отделение РЗЭ, это обстоятельство не учитывалось, что чревато большой вероятностью потерь значительных количеств тяжелых лантаноидов и иттрия. Так, в работе В.С. Салтыковой и др. [276] отмечается потеря Y до 30%. На значительную потерю Y и особенно Yb при использовании в качестве осадителя оксалата аммония указывал в 30-х годах Меллор [575]. Потерю РЗЭ обнаружили также Сахама [630], В.С. Быкова [78] и другие при осаждении РЗЭ фторидами и оксалатами.

Предложен ряд приемов для обеспечения полноты осаждения РЗЭ оксалатами или фторидами. Важнейшие из них следующие:

А. Удаление избытка мешающих макрокомпонентов (Fe, Al и др.) предварительной экстракцией Fe диэтиловым эфиром [578] и осаждением сульфидов Fe и других металлов [168], экстракцией Fe амилацетатом [26] или изопропиловым эфиром [418], растворением Al в избытке КОН или NaOH [153, 578]. Совмещением обеих операций [46, 52] и удалением щелочных элементов переосаждением РЗЭ с  $NH_4OH$  достигаются оптимальные условия для проведения оксалатного (или фторидного) осаждения РЗЭ.

Б. Использование для соосаждения РЗЭ в качестве коллектора кальция — наиболее распространенный прием в методиках выделения РЗЭ из минералов, руд и пород [20, 26, 52, 168 и др.]. Достигается более полное осаждение РЗЭ, но осадок загрязняется соосажденными Fe, Ti, Al и др. С этой же целью опробовано соосаждение РЗЭ с

фторидами тория, оксалатами и фторидами отдельных лантаноидов [146, 191, 664, 673 и др.].

В. Добавление органических растворителей повышает полноту осаждения на 3–6% [13]. Очевидно, подобным же образом действует ацетон-дишавелевая кислота [139].

Г. В конкуренции фторидного и оксалатного осаждения РЗЭ большинство аналитиков отдает предпочтение оксалатам, так как фториды РЗЭ представляют собой аморфные, слизистые, трудно промываемые и фильтруемые осадки. Следует подчеркнуть, что и оксалатное осаждение имеет ряд осложнений, связанных с образованием пересыщенных растворов, полнота выделения из которых РЗЭ достигается после длительного выстаивания, а оксалатный осадок при этом очень мелкозернистый и трудно фильтруем. Использование центрифугирования вместо фильтрования фторидов и оксалатов – один путь ускорения анализа. Для этих же целей предложено добавлять небольшое количество уротропина [85, 87] или проводить осаждение ацетон-дишавелевой кислотой [139]. В обоих случаях достигается увеличение крупности зерен осадка. Предварительная добавка уротропина (не более чем в 6–8 раз над суммой РЗЭ), кроме того, ускоряет время полного осаждения РЗЭ примерно в 10–20 раз.

Д. Для полноты осаждения фторидов РЗЭ В.С. Быкова [78] рекомендует добавку аммонийных солей хлоридов или нитратов. Оксалат аммония использован при осаждении оксалатов РЗЭ и в радиохимических методиках [424, 492], хотя это противоречит прежним данным о значительном повышении растворимости иттрия и иттербия в средах с оксалатом аммония [575].

Столь же сомнителен вариант отделения РЗЭ от Ti, Zr, Fe и Al осаждением оксалатов РЗЭ с добавкой углекислого Ca [182, 183 и др.]: необходима проверка полноты выделения тяжелых лантаноидов.

Е. Осаждение гидроокисей РЗЭ – третий из классических приемов концентрирования РЗЭ. Главное условие полноты выделения РЗЭ этим способом – отсутствие карбонат-иона, чтобы избежать комплексобразования, а значит, и существенных потерь тяжелых лантаноидов и иттрия. Поэтому не рекомендуется длительное выстаивание осадка гидроокисей перед фильтрованием, что не учтено, например, в методике Е.К. Корчемной [168], где фильтрование гидроокисей проводилось на следующий день после осаждения.

Полезный прием при выделении малых количеств гидроокисей РЗЭ – соосаждение их с бумажной пульпой [19, 58].

Ж. Существенным дополнением к классическим методам группового выделения РЗЭ может рассматриваться очищение труднолетучих хлоридов РЗЭ отгонкой при  $T=550-700^{\circ}$  хлоридов Fe, Ti, Nb, Th, Zr, Sc, V, W, U и Mo [402, 146].

На комбинации перечисленных способов концентрирования РЗЭ основаны процедуры выделения РЗЭ из пород, руд и минералов, предложенные как самостоятельные аналитические методики или входящие как предварительный химический этап концентрирования РЗЭ комбинированных методов [581, 85, 634, 492, 46, 52, 58 и др.].

*Хроматографическое выделение и разделение РЗЭ* — один из самых популярных и перспективных способов при работе с небольшими навесками образца [512, 581, 590 и др.]. Достоинство хроматографических методов — отделение большого количества макро- и микрокомпонентов за одну операцию. В наиболее распространенном способе — использовании катионита Dowex-50 — это достигается постепенным изменением кислотности элюирующего раствора, комбинацией различных кислот в элюате. Контроль выхода фракций осуществляется по радиоактивным добавкам различных элементов; обычно он составляет 70–90%. При групповом выделении РЗЭ на анионитах коэффициенты разделения лантаноидов более контрастны, чем при работе с катионитами. Это несколько усложняет контроль за выходом тяжелых РЗЭ.

В ряде методик хроматографическое концентрирование сочетается с предварительным выделением РЗЭ классическими приемами.

Ионнообменные смолы применяются также для разделения РЗЭ. Наиболее популярный вариант — элюирование лактатом аммония при градиенте рН раствора. Описан метод комбинирования хроматографических приемов выделения и разделения РЗЭ [581]. Методы выделения радиоактивных изотопов РЗЭ ( $Ce^{144}$ ,  $Y^{90}$ ,  $Pm^{147}$ ,  $Eu^{155}$ ,  $La^{90}$ ) из природных вод и организмов во многом схожи с обычными приемами работы с макроколичествами РЗЭ [275, 512, 513 и др.].

### Методы определения РЗЭ

При сопоставлении современных методов анализа РЗЭ учитывается чувствительность и точность, скорость и набор определяемых элементов.

*Спектральные методы* разделяются на прямые и спектрохимические. Чувствительность прямого определения ( $10^{-3}$ – $10^{-4}\%$ ) позволяет определять в породах обычно только некоторые лантаноиды и иттрий [419, 422, 298, 310 и др.]. Сложность спектров и взаимное влияние РЗЭ, а также зависимость от химического состава основы затрудняют разработку достаточно точных методов и ограничивают набор определяемых РЗЭ при использовании прямых методов.

Гораздо больше возможностей у спектрохимических вариантов. После работ Фасселя [330], доказавшего реальность количественного анализа РЗЭ спектральным методом с точностью  $\pm 2,5\%$ , разработан вариант спектрохимического определения РЗЭ в аксессуарных минералах [626] с высокой точностью (в относ. %): La — 2,4; Pr — 3,3; Nd — 2,4; Sm — 4,5; Gd — 5,0; Y — 3,2 (при концентрации 1%). Церий в этой методике отделяли от РЗЭ и определяли химически. С тех пор были предложены десятки спектрохимических методов, однако ни в одной из них не достигнута точность, сопоставимая с данными Розе и др.:  $\pm 20\%$  — А.Н. Зайдель и др. [138],  $\pm 16\%$  — А.И. Русанов и др. [273],  $\pm 5$ – $13\%$  — Butler [400],  $\pm 5$ – $12\%$  — О.А. Кульская, Р.Н. Шкварук [182],  $\pm 10\%$  — Л.И. Карпенко, Л.А. Фадеева [150].

Обычная сфера использования спектральных методов — анализ минералов и руд, определение РЗЭ в породах пока эпизодично [173, 192, 193, 271 и др.].

*Рентгеноспектральные методы.* Варианты прямого рентгеноспектрального анализа из-за низкой чувствительности (0,1–0,05%) применимы лишь к аксессуарным минералам [543, 327, 668]. Поэтому в геохимических исследованиях получили большее распространение методы с предварительным химическим концентрированием.

Рентгеноспектральные методы развиты в двух вариантах: эмиссионный анализ по первичным спектрам излучения с фотографической регистрацией ("первичный") и флуоресцентный рентгеноспектральный анализ ("вторичный") с применением для оценки интенсивности линий пропорциональных или гейгеровских счетчиков.

Испытование характеристической кривой эмульсии, теоретическое обоснование которой было дано Э.Е. Вайнштейном [81], послужило основой количественного анализа РЗЭ в методе, разработанном Н.В. Туранской [327, 79]. Возможность одновременного определения практически всех лантаноидов с точностью  $\pm 6\%$  в широком диапазоне относительных концентраций элементов, независимость аналитических линий от химических свойств элементов и состава исследуемой пробы, сравнительная простота рентгеновского спектра обеспечили и обусловили широкое применение метода Туранской для анализа минералов и пород [80, 82, 227, 16–18 и др.]. В сочетании с приемами химического концентрирования [20, 26, 46, 52] "первичный" метод Туранской оставался многие годы (вплоть до 1973 г.) одним из основных для получения количественной информации по РЗЭ в различных типах магматических, осадочных и метаморфических пород [16–18, 21–25, 228 и др.]. Следует подчеркнуть также, что относительно небольшое количество концентрата ( $\sim 1$  мг) или чистых окислов РЗЭ (1,0–0,3 мг) обусловили в комбинированном химико-рентгеноспектральном варианте высокую производительность метода (250–300 анализов РЗЭ в год при работе одного сотрудника).

Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ по чувствительности и набору аналитических линий обычно тождествен с "первичным" методом [65, 365, 241, 255 и др.], однако уступает ему меньшей интенсивностью рентгеновских спектров и гораздо большей зависимостью их от химического состава пробы и соотношения РЗЭ в концентрате. Стандартизацией основы и подбором составов эталонной смеси РЗЭ достигается точность анализа  $\pm 10\%$  в интервале 0,1–100 (вес. %) элемента [65]. Оценка содержаний РЗЭ проводится по вторичным спектрам испускания (линии серия  $L_{\alpha_1}$  и  $L_{\beta_1}$ ) с определением Eu, Gd и Tm методом вычитания. Применение изогнутых кристаллов дает разрешение для линий РЗЭ, тождественное с "первичным" методом. Для плоских кристаллов взаимное наложение в области тяжелых лантаноидов становится еще более ощутимым, что практически исключает использование линий серий  $L_{\alpha_1}$  или  $L_{\beta_1}$ , поэтому в последнем варианте флуоресцентной рентгеноспектральной

Таблица 7

Аналитические линии флюоресцентного спектра редкоземельных элементов LiF

Элемент	Линия	$\varphi^\circ$	Тип счетчика	Элемент	Линия	$\varphi^\circ$	Тип счетчика
La	$L_{a_1}$	82,89	Dz	Eu	$L_{a_1}$	144,86	
Ce	$L_{a_1}$	78,96	Dz	Gd	$L_{\beta_1}$	133,17	
Nd	$L_{\beta_1}$	65,08	Dz	Dy	$L_{a_1}$	143,00	Dz
Sm	$L_{\beta_1}$	69,48	Dz	Er	$L_{a_1}$	124,98	
Y	$K_{a_1}$	23,77	Sz	Yb	$L_{a_1}$	112,24	
				Lu	$L_{a_1}$	107,03	

методики [58] тяжелые лантаноиды определяют по линиям второго порядка (табл. 7).

Новые направления в развитии рентгеноспектрального анализа отражает локальный микроанализ акцессорных минералов в образцах лунных пород [479].

*Нейтронно-активационные методы* определения РЗЭ разделяются на прямые инструментальные [381, 409, 222, 408, 394, 576 и др.] и радиохимические варианты с концентрированием РЗЭ до или после облучения [581, 674, 377, 553, 634, 493, 673, 509, 592 и многие др.].

Первоначально радиохимические методы различались типом процедур группового выделения РЗЭ (сочетание классических методов разложения и отделения РЗЭ с хроматографическими вариантами выделения РЗЭ; вариации в выборе соосадителя и порядке концентрирования и облучения и т.д.). Все методы включали как необходимый этап для более точного определения отделенных РЗЭ хроматографическое разделение этих элементов ввиду взаимного влияния (наложения) радиационных спектров РЗЭ друг на друга.

Точность анализа в среднем отвечает  $\pm 4-10\%$ , хотя для некоторых элементов несколько хуже.

В целом инструментальные методы имеют примерно ту же (чуть хуже) точность анализа, но ограничены набором определяемых РЗЭ по сравнению с радиохимическими. Например, Д. Нурматов и С. Бабаходжаев [222] предлагают определение La, Ce, Nd и Sm в породах с точностью  $\pm 8-12\%$ .

Чувствительность методов возрастает с увеличением времени облучения и пропорциональна интенсивности потока нейтронов. Поэтому, хотя в большинстве методик используются граммовые количества материала, в специальных случаях можно проводить анализ из миллиграммовых навесок. Недостатком может считаться большой диапазон различий во времени полураспада отдельных изотопов, что растягивает процедуру анализа всех РЗЭ почти на месяц. С развитием техники

измерения после введения Ge (Li)-детекторов и многоканальных регистраторов излучения стало возможным определять РЗЭ без их разделения, что несколько упростило химические процедуры концентрирования [418 и др.]. Точность анализа для большинства РЗЭ составила  $\pm 5\%$ , лишь для Er и Gd отмечены более резкие отклонения ( $\pm 10-40\%$ ). Анализ четырех образцов методикой с Ge(Li)-спектрометрией занимает около двух месяцев.

Одними из последних поисковых вариантов являются сочетания нейтронно-активационного анализа с разделением активированной смеси РЗЭ с помощью высоковольтного электрофореза [469] или бумажной хроматографией. Последний метод использован для определения РЗЭ в речных и грунтовых водах [88]. Бережная [383] отмечает также попытки применения протонного и изотопического активационного анализа к анализу миллиграммовых количеств РЗЭ.

Нейтронно-активационный анализ РЗЭ вошел в практику геохимических исследований РЗЭ с 1960 г. в связи с получением первых данных по распространенности РЗЭ в метеоритах [642]. С тех пор и по настоящее время это один из наиболее развитых и популярных методов изучения РЗЭ. Достаточно сказать, что этим методом получена богатая информация по РЗЭ в метеоритах, базальтах, ультрабазитах, морской воде, в породообразующих минералах.

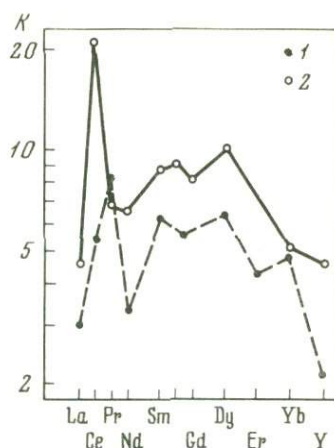
*Масс-спектральные методы* анализа РЗЭ первоначально были использованы в виде инструментальных вариантов [664, 595] с точностью  $\pm 10\%$  для анализа эффузивных пород островных дуг и рифтов океанов. Введение химического концентрирования и ионно-обменного сепарирования (на две подгруппы РЗЭ) в сочетании с техникой изотопного разбавления позволило резко повысить точность анализа РЗЭ:  $\pm 1\%$  — [646],  $\pm 4\%$  — [452]. Имея преимущества в точности, метод изотопного разбавления уступает другим масс-спектральным методам в числе определяемых РЗЭ: элементы — одиночные изотопы (Y, Pr, Tb, La, Ho и Tu) исключены из анализа и должны определяться другими способами. Метод изотопного разбавления применен для оценки коэффициентов распределения РЗЭ породообразующих и акцессорных минералов и для массового анализа РЗЭ в магматических породах.

Поисковым вариантом масс-спектрального анализа является метод ионно-ионной эмиссии (или вторичной ионной эмиссии). Этот метод локальный, позволяющий анализировать микрозерна. Он использован для определения РЗЭ в акцессорных минералах лунных образцов [371].

*Метод распределительной хроматографии на бумаге* благодаря простоте аппаратного оформления, сравнительно высокой скорости и чувствительности анализа (0,5–1,5% от суммы РЗЭ) завоевал популярность в лабораториях различных институтов СССР. Метод разработан Е.М. Гельман [107] и с различными усовершенствованиями [108, 124] используется для анализа РЗЭ в породах и минералах [100, 101, 334, 335, 336 и др.]. Главные недостатки метода:

Рис. 5. Средний состав РЗЭ в океанических железо-марганцевых конкрециях, нормализованный к среднему соотношению РЗЭ платформенных глин

1 — данные И.И. Волкова и Л.С. Фоминой [100]; 2 — данные Эрлиха [424]



1) низкая точность, которая варьирует от  $\pm(5-15)$ ,  $\pm(15-30)$  до  $\pm(30-50)\%$  при содержании элементов соответственно 20-50, 10-20 и менее 10% в сумме РЗЭ [107, 108]. Трудность отделения празеодима от больших количеств церия обусловила, в частности, завышение концентрации празеодима в железо-марганцевых конкрециях. И.И. Волков и Л.С. Фомина [100] попытались дать этому генетическую интерпретацию. Однако сравнение средних составов РЗЭ железо-марганцевых конкреций, исследованных методами нейтронной активации [424] и бумажной хроматографии (см. рис. 5) скорее свидетельствуют об аналитической ошибке последнего;

2) совместное определение европия и гадолиния исключает из геохимической интерпретации важный индикаторный элемент — европий.

3) В.В. Червяковская и П.В. Покровский [353] отмечают также вероятность потери части РЗЭ на "стартах" хроматограмм (до 15-20%).

Флуоресцентный и другие методы анализа РЗЭ имеют более узкое применение.

В 30-40-е годы флуоресцентный метод использовался для качественного обнаружения европия, самария и иттербия. Сервин, базируясь на высокой чувствительности дискретных спектров РЗЭ в шеелите, разработал полуколичественный метод анализа некоторых РЗЭ [656]. Количественный анализ европия и гадолиния в породах выполнен совсем недавно [15].

В основном же геохимические исследования 60-70-х годов используют флуоресцентный анализ для идентификации валентных состояний РЗЭ в аксессуарных, реже в породообразующих минералах [309, 237, 89, 176 и др.]. Опробовано определение РЗЭ методами пламенной фотометрии и атомной абсорбции [530, 242 и др.]. Практическое применение нашли лишь анализы иттрия, европия и иттербия [201, 329].

Наконец следует отметить методы группового анализа РЗЭ, основанные на фотоколориметрии с органическими реагентами [125, 104, 139, 190 и др.]. Точность анализа  $\pm 5-15\%$ .

Чтобы более отчетливо представить возможности перечисленных методов, Т. Бережной [383] предложил таблицу абсолютной чувстви-

тельности их на РЗЭ, дополненную нами данными для бумажной хроматографии (табл. 8).

Из таблицы очевидно, что масс-спектральный метод и нейтронная активация стоят по чувствительности вне конкуренции; остальные методы имеют чувствительность на один — три порядка меньше.

Второй критерий — точность анализа был уже охарактеризован данными в относительных процентах. Среди всех методов максимальной точностью ( $\pm 1-4\%$ ) обладают масс-спектральные анализы с изотопным разбавлением. Наиболее совершенные варианты нейтронно-активационного и рентгеноспектрального анализа имеют точность  $\pm 4-6\%$ , а другие их разновидности и искровая масс-спектрометрия характеризуются точностью  $\pm 5-10\%$ . Спектральные методы и бумажная хроматография для некоторых РЗЭ дают точность  $\pm 5-15\%$ , для остальных  $\pm 15-30\%$ . Однако в геохимических работах давно уже выяснилось, что подобная оценка точности методов недостаточна. Поэтому в разных странах созданы службы "стандартов" [432, 433, 434, 436, 387, 669, 362, 372, 548 и др.].

Анализ РЗЭ в "стандартных" породах и минералах позволяют более конкретно представить "правильность" методов на отдельные РЗЭ различных лабораторий. Эти данные суммированы в табл. 9—12. Если принять среднее арифметическое из всех определений за исходную концентрацию РЗЭ в стандартах, то можно провести графическое сопоставление результатов отдельных лабораторий, нормализуя их к этому среднему. Такое сравнение выполнено для BCR-1, данные для которого получены в последние годы наибольшим

Таблица 8

Пределы чувствительности методов анализа РЗЭ (в  $10^{-9}$  г)

Элемент	Рентгено-спектральный флуоресцентный	Пламенная спектрофотометрия	Нейтронная активация	Искровая масс-спектрометрия	Эмиссионная спектрография ( $Q_i$ )	Бумажная хроматография
La	—	20	0,1	0,1	5	100
Ce	—	200	10	0,1	40	100
Pr	100	50	0,05	0,1	30	100
Nd	60	10	10	0,4	30	100
Sm	60	10	0,05	0,5	40	100
Eu	30	1	0,0005	0,2	2	—
Gd	30	10	1	0,5	20	100
Tb	3	10	5	0,1	100	—
Dy	3	4	0,0001	0,5	4	200
Ho	30	4	0,01	0,1	20	200
Er	80	8	0,1	0,5	30	200
Tu	40	8	1	0,1	10	200
Yb	5000	2	0,1	0,5	5	200
Lu	—	6	0,005	0,1	100	200

## Анализы РЗЭ в стандартном базальте BCR-1 разными лабораториями и методами (в г/т)

Элемент	Масс-спектральный					Нейтронно-активационный							
	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	[609]**	[612]	[452]	[374]	[597]	[308]	[506]	[418, 494]	[691]	[431]	[540]	[394-396]	
La	—	—	26,1	—	—	28	23,8	25,2	25	15,4	23,2	22	
Ce	53,9	—	54,9	54,3	52,3	45	62,1	54,2	57	49	51,8	53	
Pr	—	—	—	—	—	6,3	—	—	—	—	—	—	
Nd	32,1	28,6	28,8	27,8	28,9	34	28,2	30,5	30	—	29,9	—	
Sm	7,44	6,66	6,74	6,41	7,11	6,4	7,3	7,23	7,0	6,9	6,22	7,4	
Eu	1,94	2,05	1,97	1,92	1,92	2,0	2,39	1,97	2,0	—	2,0	2,3	
Gd	6,47	—	—	6,43	6,54	7,9	7,01	8,02	7,0	—	6,67	—	
Tb	—	—	—	—	—	1,2	1,17	1,15	1,04	1,1	—	1,25	
Dy	6,36	6,47	6,20	6,26	6,12	6,3	6,25	6,55	6,8	8,1	6,42	—	
Ho	—	—	—	—	—	1,4	—	1,34	1,44	—	—	—	
Er	3,58	3,49	3,71	3,52	3,48	3,7	—	3,51	3,7	—	3,46	—	
Tu	—	—	—	—	—	0,57	—	—	—	—	—	—	
Yb	3,38	—	3,68	3,42	3,42	3,1	3,58	3,48	3,3	3,9	3,4	3,69	
Lu	0,536	0,53	0,59	0,59	—	0,56	0,55	0,53	0,53	1,0	0,52	0,54	
Y	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ΣLn	~149	~142	~149	~144	~143	~146	~154	~150	~152	~136	~143	~145	

Примечание. В среднее по иттрию дополнительно включены данные работ [432, 533, 602, 547, 670]. В скобках – число использованных анализов.

\* Номера лабораторий по порядку.

\*\* Источник данных.

Таблица 9 (окончание)

Элемент	Нейтронно-активационный							Рентгеноспект- ральный		Среднее		
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	по всем методам	—	
	[368]	[579]	[466]	[621]	[531]	[532]	[524]	[58]	[58]	—	[43]	
La	24	23	23	26	26	25,5	20,7	23,7	26	24,4	(16)	26
Ce	54	43	46	51	53	53	45	50,7	51,9	51,8	(20)	53,9
Pr	—	—	—	7,4	—	—	—	6,1	—	6,6	(3)	7
Nd	31,3	31,5	—	29,5	—	—	—	28,5	29,9	29,9	(16)	29
Sm	7,43	6,0	5,9	6,9	7,0	6,9	6,42	7,2	6,7	6,82	(22)	6,6
Eu	1,93	1,95	1,95	2,05	2,0	2,0	1,97	2,0	2,2	2,02	(20)	1,94
Gd	6,68	5,5	—	6,65	—	—	—	7,3	7,4	6,89	(13)	6,6
Tb	1,19	1,1	1,0	0,87	0,9	0,96	—	1,2	—	1,08	(13)	1,0
Dy	6,32	6,0	—	6,15	—	6,9	—	6,2	6,85	6,42	(17)	6,3
Ho	1,22	1,1	—	1,31	—	—	—	1,3	—	1,3	(7)	1,2
Er	3,87	—	—	3,5	—	—	—	3,4	3,52	3,57	(13)	3,59
Tu	—	0,6	0,6	0,56	—	—	—	—	—	0,58	(4)	0,6
Yb	3,51	3,1	3,2	3,35	3,6	3,6	—	3,2	3,16	3,42	(19)	3,36
Lu	0,53	0,54	0,6	0,57	0,55	0,55	—	—	0,60	0,55	(17)	0,55
Y	—	—	—	36,5	—	—	—	32	25	30	(7)	37,1
$\Sigma Ln$	~149	~133	~136	145	—	—	—	143	142	143	—	—

Анализы РЗЭ в стандартных андезите AGV-1 и гранодиорите GSP-1 разными лабораториями и методами (в г/т)

Элемент	AGV-1									
	нейтронно-активационный						рентгеноспектральный			
	[506*]	[431]	[579]	[466]	[478]	[477]	[394-396]	[533]	[432]	настоящая работа
La	43,6	23,9	37	33	43	32	33	29	42,6	36,4
Ce	81,1	55	58	57	72	56	73	56	76	66
Pr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,7
Nd	43	-	49	-	-	30,5	-	24	-	31,4
Sm	6,7	5,9	6,5	5,4	6,62	4,95	6,6	7,0	-	6,3
Eu	1,97	-	1,6	1,55	1,68	1,17	1,7	-	-	1,4
Gd	5,75	-	5,0	-	5,2	7,2	-	-	-	5,5
Tb	0,72	0,8	0,8	0,77	0,65	0,62	0,75	-	-	-
Dy	3,45	-	4,5	-	-	-	-	-	-	4,0
Ho	-	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-
Er	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,3
Tu	-	-	0,4	0,6	-	-	-	-	-	-
Yb	1,68	3,0	1,9	1,6	1,28	1,45	1,95	-	2,1	1,8
Lu	0,26	0,3	0,36	0,37	0,29	0,18	0,27	-	-	-
Y	-	-	-	-	-	-	-	19	25,3	20

Примечание. Цифры в скобках - число анализов; б. хр. - бумажная хроматография.

\* Источник данных.

\*\* Дополнительно включены данные [547, 670].

\*\*\* Дополнительно включены данные [547, 670, 432, 602].

Таблица 10 (окончание)

Элемент	GSP-1									
	среднее	нейтронно-активационный				рентгеноспектральный			б. хр.	среднее
	—	[506]	[431]	[466]	[395, 396]	[533]	[58]	[58]	настоящая работа	—
La	35,4 (10)	211	105	171	—	95	164	160	132,5	148 (7)
Ce	65,1 (10)	493	400	390	414	229	355	355	281	365 (8)
Pr	7,7 (1)	—	—	—	—	49	40	—	49,8	46 (3)
Nd	35 (6)	173	—	—	—	148	172	155	149	159 (5)
Sm	6,19 (10)	28	32,2	23,2	—	11	23	20,5	28,1	23,7 (7)
Eu	1,58 (7)	2,56	—	2,0	3,5	—	3,3	3,15	34,7	2,9 (5)
Gd	5,73 (5)	14,8	—	—	—	—	12,6	11,6		
Tb	0,73	1,31	1,0	1,3	1,31	—	—	—	—	1,2 (4)
Dy	3,98 (3)	5,66	5,6	—	—	—	6,1	4,9	3,4	5,15 (5)
Ho	0,8 (1)	—	—	—	—	—	—	—	1,0	1,0
Er	2,3 (1)	—	—	—	—	—	4,3	2,6	1,7	2,85 (3)
Tu	0,5 (2)	—	—	0,5	—	—	—	—	—	0,5
Yb	1,86 (9)	1,74	2,5	2,0	1,93	—	2,8	—	—	2,2 (5)
Lu	0,29 (7)	0,23	0,31	0,17	0,26	—	—	—	—	0,24 (4)
Y	24,4** (5)	—	—	—	—	36	37	45	20	33*** (9)

Таблица 11

Анализы РЗЭ в стандартном базальте W-1 разными лабораториями и методами (в г/т)

Элемент	Нейтронно-активационный								Масс-спектральный				Рентгено-спектральный	Среднее
	[424*]	[488]	[674, 676]	[634]	[408]	[466]	[673]	[467]	[664]	[595]	[468]	[646]	[366]	
La	9,8	11,7	9,3	8,54	9,6	12	13,9	12,7	14	11,9	12	—	11,2	11,4 (12)
Ce	27	22	15	26,8	—	21	24	22,9	18	17,7	19	23,6	20	22,3 (11)
Pr	3,9	3,68	3,5	2,90	—	—	—	2,6	2,5	4,15	4,0	—	3,5	3,4 (9)
Nd	16,1	15,1	20	12,1	—	—	21	<16,	11	12,5	12	15,1	13,3	14,5 (11)
Sm	3,40	3,8	3,46	3,2	3,4	2,8	3,78	4,18	3,3	—	3,9	3,76	3,8	3,57 (12)
Eu	1,09	1,09	1,29	1,03	1,2	1,08	1,04	1,08	0,95	1,20	1,0	1,12	0,9	1,08 (13)
Gd	—	4,2	—	—	—	—	3,4	3,7	3,0	3,82	4,0	4,01	4,5	3,8 (8)
Tb	0,55	0,75	0,81	0,59	—	0,57	0,6	0,61	0,66	0,49	0,64	—	2,0	0,63 (10)
Dy	4,0	—	4,38	3,76	2,7	—	—	3,5	2,6	3,89	3,0	3,97	3,8	3,56 (10)
Ho	0,79	1,35	0,86	0,69	—	—	—	0,61	0,77	0,63	0,67	—	1,6	0,72 (7)
Er	—	2,6	—	—	—	—	—	2,21	1,8	2,08	2,3	2,31	1,7	2,14 (7)
Tm	0,28	0,35	0,33	0,26	—	<0,3	0,3	—	0,31	0,28	0,44	—	0,5	0,32 (8)
Yb	2,0	2,1	2,23	2,18	2,1	2,2	1,9	2,3	1,6	—	1,7	2,09	3,0	2,1 (12)
Lu	0,31	0,33	0,35	0,32	0,35	0,44	0,35	0,28	—	0,20	0,39	0,34	0,5	0,33 (11)
Y	28	23,8	28	22,4	—	—	—	—	29	26	—	—	21	25,5 (7)

Примечание. Цифры в скобках — число анализов.

\* Источник данных.

Таблица 12

Анализы РЗЭ в стандартном граните G-2 разными лабораториями и методами (в г/т)

Элемент	Нейтронно-активационный									Рентгеноспектральный		Б. хр.	Среднее
	[506*]	[431]	[477]	[478]	[466]	[579]	[576]	[524]	[394-396]	[533]	настоящая работа		
La	95	—	75	100	81	78	85	78	—	76	77	96	84 (10)
Ce	185	130	137	177	144	110	157	175	167	131	132	165	151 (12)
Pr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	39	12,1	18	—
Nd	42	—	51	51	—	67	69	—	—	44	44	57	53 (8)
Sm	7,78	10	5,4	7,2	8,7	7,0	6,9	6,65	—	8	6,95	9,4	7,6 (11)
Eu	1,6	—	1,05	1,51	1,37	1,3	1,46	1,38	1,7	—	1,5	6,9	1,43 (9)
Gd	6,22	—	4,25	4,25	—	3,0	4,8	—	—	—	3,6		—
Tb	0,49	0,6	0,43	0,44	0,52	0,5	0,75	—	0,51	—	—	—	0,53 (8)
Dy	1,98	2,8	—	—	—	5,2	2,9	—	—	—	2,5	3,4	3,1 (6)
Lu	—	—	—	—	—	0,7	0,7	—	—	—	—	—	0,7
Er	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,37	0,7	1,37 (1)
Tu	—	—	—	—	<0,4	0,3	(0,4)	—	—	—	—	—	0,3 (1)
Yb	0,72	1,3	0,86	0,76	0,8	0,9	0,9	—	0,86	—	0,85	—	0,88
Lu	0,13	0,32	0,07	0,11	0,18	0,13	0,14	—	0,9	—	—	—	0,15 (8)
Y	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14	12,5	8	13 (6)

Примечание. Дополнительные данные по иттрию из работ [547, 602, 432]. Цифры в скобках — число анализов. Б. хр. — бумажная хроматография.

\* Источник данных.

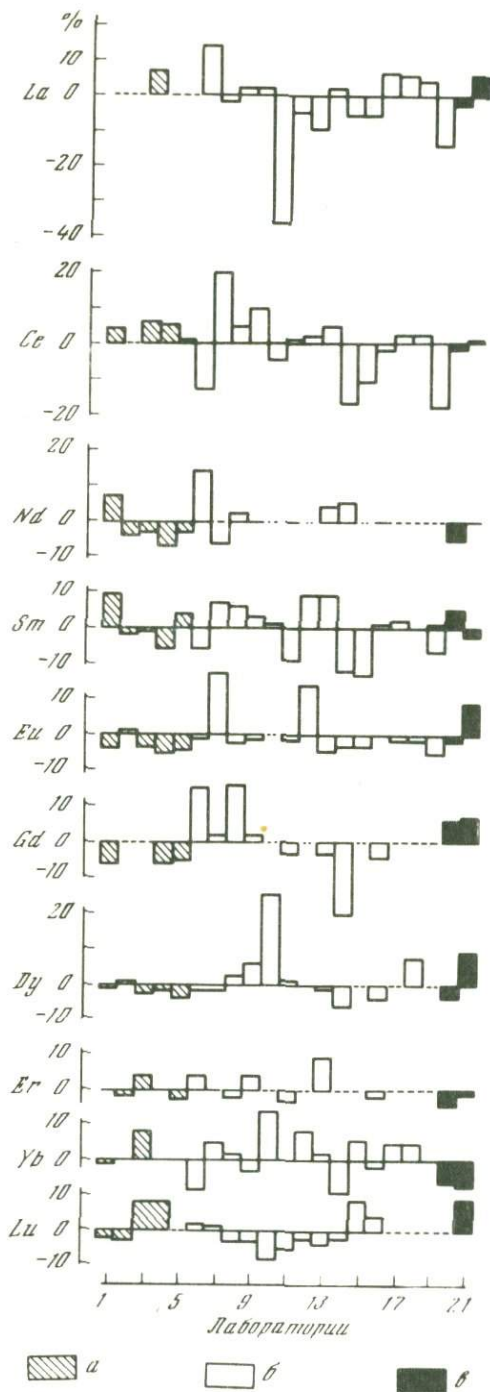


Рис. 6. Точность анализа отдельных РЗЭ в стандартном базальте BCR-1 различными лабораториями и методами

а – масс-спектральные методы; б – нейтронно-активационные методы; в – рентгеноспектральные методы. Цифры от 1 до 21 соответствуют перечню авторов, приведенному в табл. 9

числом лабораторий. При выведении среднего для BCR-1 отброшены лишь результаты, отклоняющиеся на величину  $\pm 30\%$ . Как видно из рис. 6, в пределах  $\pm 10\%$  сопоставимы данные всех масс-спектральных методов с изотопным разбавлением, большинства нейтронно-активационных [691, 540, 368, 531] и обоих вариантов рентгеноспектрального анализа [58]. Для большинства лабораторий интервал сходимости еще уже  $\pm 4-7\%$ . Судя по результатам анализа базальта W-1, уровень сходства разных методов в середине 60-х годов составлял  $\pm 20\%$ .

Сведения по стандартам AGV-1, GSP-1 и G-2 более ограничены и менее сопоставимы. Можно отметить хорошую сходимость данных по легким РЗЭ и систематическое занижение данных по тяжелым лантаноидам и иттрию для метода бумажной хроматографии (табл. 10 и 12). Вообще результаты по иттрию весьма ограничены и наиболее противоречивы. Все это необходимо учитывать при геохимической интерпретации данных по РЗЭ.

## Методы обработки геохимических данных

Прежде чем говорить о методах обработки, следует коснуться формы изложения результатов. Подавляющая масса исследователей уже давно пришла к единой форме:  $г/г=10^{-4}\%=ppm$ . Однако в ряде лабораторий придерживаются методов, принятых более десяти лет назад при разработке анализа РЗЭ. Так, Е.М. Гельман и др. [108] при анализе РЗЭ способом бумажной хроматографии изображали состав РЗЭ в процентах от суммы окислов лантаноидов и иттрия. Этот прием сохранился во всех последующих геохимических работах [100, 101 и др.].

Еще более сложный вариант представляет публикация состава РЗЭ в % от суммы лантаноидов (без иттрия), а общей суммы — в форме окислов РЗЭ с иттрием ( $TR_2O_3$ ). При этом часто авторы отождествляют  $TR_2O_3$  и TR, что вносит дополнительную путаницу [105, 106 и др.]. Есть и еще одно неудобство в изображении составов РЗЭ в % от  $\Sigma TR$ : необходимо определять все РЗЭ, чтобы рассчитать долю каждого. Различие в способах представления результатов породило и разницу в методах интерпретации. Среди последних наиболее широко применяются графические приемы. Наиболее полный их обзор сделан Д.А. Минеевым [211]. Поэтому лишь кратко коснемся этого вопроса.

Одним из первых графических приемов явились диаграммы "атомный номер РЗЭ — относительная концентрация РЗЭ", примененные Гольдшмидтом и Томассеном [455]. "Пилообразные" графики состава РЗЭ пород и минералов подчеркивали лишь справедливость правила Оддо — Гаркина о преобладании четных РЗЭ над нечетными и оказались невыразительными для оценки различий в распределении РЗЭ. Однако Р.Л. Баринский [64] извлек из них важный практический результат, сформулированный им как "парная корреляция РЗЭ". Оказалось, что отношения отдельных пар соседних лантаноидов сравнительно мало изменяются, близки в среднем к определенным цифровым значениям. Отношения лантаноидов, найденные Р.Л. Баринским в минералах, соответствуют вариациям их в земной коре и метеоритах. Иными словами, близость химических свойств РЗЭ и постепенный характер их изменения обуславливают в среднем небольшие интервалы колебаний отношений соседних РЗЭ. А отсюда практическая возможность расчета многих нечетных лантаноидов по известной концентрации четных РЗЭ. Следовательно, отпадает необходимость в определении Pr, Tb, Ho, Tm, часто и Lu, точность анализа для которых в большинстве методик понижена. Именно этот вывод подчеркнул Р.Л. Баринский. Второе следствие — возможность проверки точности определения и внесения коррекции при анализе нечетных лантаноидов. Например, вряд ли оправдана публикация без комментариев значений  $Ho \geq Du$  в железо-марганцевых конкрециях [100] или  $Er/Tm=16-30$  в некоторых минералах [211].

Среди графических приемов, часто используемых в работах советских авторов, наиболее популярны диаграмма состава четных лантаноидов [331, 64, 277—282, 211 и др.] и тройная диаграмма (La—Nd) —

(Sm—Ho) — (Er—Lu), предложенная Л.С. Бородиным и Д.А. Минеевым [74]. Весьма показательны также графики "состав РЗЭ — концентрация РЗЭ" [33, 489, 540, 214]. Реже используются "лантановые графики" [70—72] или семикомпонентные диаграммы [34, 155, 211, 229 и др.].

Большинство перечисленных методов основано на приведении составов РЗЭ или их групп к сумме РЗЭ, равной 100%. Поэтому для многих из них справедливы замечания Д.А. Минеева [211] о наличии "излишних" корреляционных связей. Второй недостаток ряда этих приемов — в необходимости обработки данных по четным и нечетным РЗЭ, характеризующихся различной распространенностью и разной точностью определения.

Поэтому в геохимической литературе все большее значение завоевывают методы, основанные на использовании абсолютных концентраций РЗЭ. В последние годы универсальное значение приобрела диаграмма "атомный номер или ионный радиус — логарифм коэффициента концентрации РЗЭ". Главное преимущество применения коэффициентов концентрации, т.е. отнесения состава РЗЭ породы или минерала к соотношению РЗЭ какого-либо выбранного объекта сравнения (породы, интрузивной фазы и т.д.), в том, что снимается эффект различий в абсолютной (или относительной) распространенности между четными и нечетными РЗЭ. Плавный характер изменения коэффициентов концентрации был продемонстрирован практически одновременно и независимо различными авторами. Ю.А. Балашов [22] использовал коэффициенты концентрации РЗЭ при сравнении распределения РЗЭ в интрузивных фазах Ловозерского щелочного массива. Д.А. Минеев и др. [204] предложили оценивать изменение составов РЗЭ при процессах вторичных замещений редкоземельных минералов с помощью диаграммы коэффициентов относительной концентрации РЗЭ (в % от  $\Sigma TR=100$ ). Масуда [555] применил график коэффициентов концентрации при сравнении степени сепарации РЗЭ в осадочных породах по сравнению с хондритами. Однако настоящую популярность диаграммы коэффициентов концентрации приобрели лишь после работы Коризлла, Чейса и Винчестера [407, 413], специально посвященной этому методу. Авторы, как и Масуда [555], предложили сравнивать распределение РЗЭ с распространенностью их в хондритах ("нормализация по хондритам"). С этого времени графики подобной "нормализации" стали основным способом сопоставления РЗЭ в различных объектах, от морской воды до лунного реголита. Кроме наглядного вида, метод позволяет обрабатывать и сопоставлять данные неполного анализа и, более того, он убедительно свидетельствует о том, что нет необходимости в определении всех РЗЭ. Информативность "нормализованных графиков" не снижается, если исключить из анализа Pr, Tb, Ho, Tm. Этим, кстати говоря, удачно воспользовались специалисты по масс-спектральному анализу РЗЭ с применением изотопного разбавления [452, 646]. Наконец еще одной важной особенностью метода является возможность расчета и контроля данных по отдельным РЗЭ с точностью гораздо большей, чем это

позволяли сделать эмпирические отношения пар соседних лантаноидов [64].

Среди всех модификаций метода "нормализации" РЗЭ заслуживает внимания способ, предложенный Алексиевым [12]. Распределение легких и тяжелых РЗЭ аппроксимируется как линейное и оцениваются углы наклона ( $\text{tg}_{a_1}$  и  $\text{tg}_{a_2}$ ) к горизонтали для обеих подгрупп РЗЭ. Далее, используются аналитические уравнения и диаграмма " $\text{tg}_{a_1} - \text{tg}_{a_2}$ " для систематизации сведений по РЗЭ.

В настоящей работе метод нормализации является основой иллюстративного материала. При анализе мантийных процессов составы РЗЭ сравниваются со средним в хондритах, а при рассмотрении коровых процессов нормализация проведена по среднему составу РЗЭ платформенных глин. Среди всех осадочных пород данные по РЗЭ для глин наиболее представительные и точные (среднее из определения нейтронно-активационным и "первичным" рентгеноспектральным методами). Различие в выборе "нормы" обусловлено желанием показать некоторые особенности коровых процессов, которые затушевываются при использовании единой "хондритовой нормы" из-за контрастности в концентрации и составе РЗЭ пород земной коры и хондритов.

Для оценки селективного фракционирования церия и европия за счет изменения их валентного состояния используется сравнение реальной концентрации этих элементов с нормативным содержанием  $\text{Ce}^*$  и  $\text{Eu}^*$ . Нормативное содержание рассчитывается по коэффициентам концентрации соседних лантаноидов ( $\text{La}$  и  $\text{Nd}$  для  $\text{Ce}^*$ ,  $\text{Sm}$  и  $\text{Gd}$  для  $\text{Eu}^*$ ) по сравнению со средним для РЗЭ в платформенных глинах ( $\text{Ce}^*$ ) или силикатной фазой хондритов ( $\text{Eu}^*$ ).

Успехи использования критериальных возможностей РЗЭ для расшифровки некоторых петрологических процессов стимулировали резкое расширение работ по РЗЭ в магматических процессах. Это направление геохимии РЗЭ в настоящее время является главным. На нем сосредоточены усилия ведущих редкоземельных лабораторий всех стран.

В этой главе предпринята попытка представить единую модель фракционирования РЗЭ в магматических системах, базируясь на результатах экспериментов и обобщении данных по распределению РЗЭ в аксессуарных и породообразующих минералах и в самих магматических породах.

### Факторы фракционирования РЗЭ

Подавляющая масса процессов дифференциации РЗЭ в магматических системах, начиная с выплавления мантийных или коровых магм, осуществляется в условиях, приближающихся к равновесным (между кристаллами и расплавами). Более редки случаи перераспределения РЗЭ в ликвационных магматических системах, относящихся преимущественно к заключительным этапам фракционирования некоторых магматических расплавов. И в том и другом случае РЗЭ по своей концентрации являются микрокомпонентами. Поэтому перераспределение РЗЭ между фазами этих систем описывается с помощью закона Бертло – Нерста, согласно которому при равновесии отношение концентраций микрокомпонента между фазами является константой ( $K$ ). В случае равновесия кристаллической фазы с расплавом  $K$  называют коэффициентом кристаллизации, при равновесии двух жидких фаз – фактором разделения, а в общем случае – коэффициентом распределения или парциальным коэффициентом. Термодинамическим анализом показано, что величина  $K$  является функцией температуры и давления, но не зависит от концентраций микрокомпонента и других малых компонентов системы. В то же время процессы, протекающие в системе и обусловленные перераспределением макрокомпонентов, влияют на коэффициент распределения микрокомпонента [572, 274].

Хотя коэффициенты распределения отдельных РЗЭ ( $K_{La}$ ,  $K_{Ce}$ ...) и их суммы ( $K_{TR}$ ) являются фундаментальными характеристиками и в принципе могут быть рассчитаны по термодинамическим данным, таковые для РЗЭ практически отсутствуют в отношении магматиче-

ских систем, если не считать сведений по галогенидам РЗЭ, имеющих некоторое отношение к ликвационным системам, или температурным коэффициентам соединений РЗЭ [179]. Тем не менее сделаны попытки термодинамического анализа РЗЭ [379]. Следует отметить, что подобное рассмотрение имеет некоторую специфику в отношении РЗЭ, поскольку необходима расшифровка относительного фракционирования целой группы элементов. Масуда [555–559, 562] предположил, что среднее эффективное значение коэффициентов распределения РЗЭ в процессах плавления и кристаллизации изменяется монотонно с изменением порядкового номера лантаноида или обратной величины его радиуса ( $1/R$ ), и на этой основе попытался рассмотреть дифференциацию РЗЭ. Были выделены типы составов РЗЭ – “остаточный” и “выплавка”. Шиллинг и Винчестер [635], базируясь на предположении Масуды, продвинулись дальше, рассмотрев теоретические модели фракционирования РЗЭ при разных  $K_{TR}$  в ходе фракционного, парциального и зонного плавления, при кристаллизационной дифференциации, и отметили соответствие некоторых вариантов теоретического перераспределения с составом РЗЭ пород ряда магматических серий. Интересно их заключение, что небольшая степень плавления должна приводить к резко селективной дифференциации состава РЗЭ сравнительно с более полным плавлением одного и того же мантийного источника.

Большую определенность анализ РЗЭ в магматических системах приобрел со времени оценки  $K_{TR}$  в породообразующих и акцессорных минералах. Основным приемом для расчета является сравнение концентрации отдельных лантаноидов в фенокристаллах и вмещающей стекловатой массе эффузивов. Хотя предположение о равновесии между фенокристаллами и расплавом – вмещающей эффузивной массой оспаривается [370], относительное постоянство величины  $K_{TR}$  для однотипных эффузивных пород (андезитов и других) свидетельствует об обратном. Экспериментальная оценка значений  $K_{TR}$  породообразующих минералов также сильно не расходится с данными по фенокристаллам. Сравнительное постоянство отношений коэффициентов распределения РЗЭ отдельных пар минералов – клинопироксена и граната, клинопироксена и ортопироксена также служит критерием равновесия [613].

Все результаты определений  $K_{TR}$  описанными способами следует рассматривать как некоторые эффективные значения, хорошо отражающие различие в  $K_{TR}$  между минералами или в отдельных минеральных видах, но, по-видимому, несколько превышающие действительные значения  $K_{TR}$  в силу того, что в основе этих методов лежит расчет по средней концентрации РЗЭ в минералах. В действительности в ходе кристаллизации концентрация РЗЭ в расплаве изменяется, что обуславливает и изменение содержания РЗЭ по зонам отдельных фенокристаллов или в разных генерациях минералов [48, 49, 648].

В табл. 13 и 14 суммированы данные разных авторов по определению  $K_{TR}$  в фенокристаллах эффузивных пород. Как следует

Таблица 13

Средние величины  $K_{TR}$  породообразующих и аксессуарных минералов эффузивов островных дуг

Элемент	Андезито-базальт			Толейтовый андезит	Андезиты				Дациты	
	плагио- клаз	клинопироксен			плагио- клаз	плагио- клазы	ортопи- роксены	клинопи- роксены	роговая обманка	плагио- клаз
		край, авгит	ядро, диопсид							
La	—	—	—	—	—	—	—	—	0,36	—
Ce	0,278	0,208	0,043	0,079	0,132	0,03	0,508	0,094	0,244	0,138
Nd	0,199	0,427	0,065	0,023	0,095	0,047	0,645	0,189	0,184	0,2
Sm	0,166	0,681	0,090	0,026	0,074	0,082	0,954	0,336	0,135	0,246
Eu	0,438	0,635	0,091	0,055	0,46	0,069	0,681	0,358	1,87	0,161
Gd	0,214	0,875	0,095	0,017	0,050	0,132	1,35	0,509	0,145	—
Tb	—	—	—	—	—	—	—	—	0,15	—
Dy	0,199	0,98	0,105	0,010	0,042	0,2	1,46	0,636	0,15	0,40
Er	0,242	0,932	0,107	—	0,034	0,314	1,33	0,484	0,122	0,61
Yb	0,299	0,896	0,092	—	0,028	0,44	1,3	0,462	0,092	0,83
Lu	0,241	0,693	0,071	—	0,030	0,43	—	0,436	0,086	0,98
Источник	[650]				[587, 421]					

Таблица 13 (окончание)

Элемент	Дациты						Щелочные базальты		
	роговая обманка	авгит	апатит	циркон	биотит	гранат	плагиоклаз	авгит	бронзит
La	—	—	—	—	—	—	—	0,084	—
Ce	1,12	0,36	31	4,2	0,037	0,348	0,113	0,166	0,0026
Nd	3,45	0,94	50	3,65	0,044	0,525	0,069	0,382	—
Sm	6,23	1,82	54,5	4,27	0,058	2,66	0,035	0,736	0,014
Eu	4,2	1,11	27	3,42	0,145	1,50	0,392	0,753	0,023
Gd	—	—	—	—	0,082	10,5	0,026	0,82	—
Tb	—	—	—	—	—	—	—	0,97	0,046
Dy	10,2	2,63	44,3	56	0,097	28,6	0,019	—	—
Er	9,6	2,25	32,4	137	0,162	42,8	0,010	—	—
Yb	6,75	2,01	21	279	0,179	39,9	0,006	1,01	0,107
Lu	4,8	1,81	17,6	340	—	29,6	—	0,95	0,111
Источник	[587]		[586, 587]	[586]		[650]			[600]

Таблица 14

Значения  $K_{TR}$  породообразующих минералов эффузивов различных районов

Элемент	Океанический толеит, обогащен Al, среднее из 4		Щелочные базальты	Базальт, Гренландия	Анкаромит-океаниты			Фонолит, США		Риодацит, Италия		
	плагноклаз $An_{80}$	плагноклазы $An_{80-85}$	плагноклазы $An_{46}$	плагноклаз $An_{65}$	плагноклаз	авгиты	оливины	диопсид	флогопит	К-полевой шпат	клинопироксен	флогопит
La	0,0585	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ce	0,056	0,047	0,0615	0,023	0,08	0,14	0,009	0,096	0,034	0,044	0,946	0,234
Nd	0,052	0,0375	0,0445	0,023	0,11	0,27	0,0085	0,182	0,032	0,025	1,28	0,339
Sm	0,0375	0,031	0,030	0,024	0,10	0,38	0,0085	0,261	0,031	0,018	1,81	0,392
Eu	0,23	0,167	0,231	0,232	0,35	0,40	0,008	0,260	0,030	1,13	2,01	0,501
Gd	—	0,0285	0,0235	0,017	0,09	0,48	—	0,279	0,030	0,011	1,41	0,353
Dy	—	0,025	0,016	0,018	0,09	0,49	0,112	0,313	0,030	0,006	1,22	0,200
Er	0,0215	0,0225	0,013	0,020	—	0,46	0,13	0,234	0,034	0,006	1,07	0,171
Yb	0,035	0,022	0,009	0,030	—	0,42	—	0,227	0,042	0,012	1,14	0,165
Lu	—	0,0215	0,007	0,037	—	—	—	—	—	—	1,28	0,208

Источник [519] [657]

[648, 650]

из таблиц и рис. 7, среди породообразующих минералов значения  $K_{TR}$  для моноклинных пироксенов и роговых обманок максимальны ( $K_{TR} \sim 1$  или  $\geq 1$ ) и резко превышают  $K_{TR}$  ромбических пироксенов, плагиоклазов. Минимальные  $K_{TR}$  отмечаются для калиевого полевого шпата и оливина. Для акцессорных минералов РЗЭ — апатита, циркона, граната — коэффициенты распределения, как правило, больше 1. Кроме того, темноцветные породообразующие минералы, а также цирконы и гранат относительно обогащены более тяжелыми лантаноидами, в то время как в светлоцветных обычно относительно накапливаются легкие РЗЭ и европий.

Эти особенности состава РЗЭ и вариации величин  $K_{TR}$  отдельных минералов обусловлены влиянием ряда геохимических факторов, которые рассматриваются ниже.

Кристаллохимические особенности являются прежде всего ответственными за различие в величинах  $K_{TR}$  между минеральными группами.

Размерность катиона, замещаемого РЗЭ, влияет как на среднюю величину  $K_{TR}$ , так и на степень различия коэффициентов распределения отдельных лантаноидов, которые по существу отражают и особенности состава РЗЭ минералов. Поэтому зависимость соотношения РЗЭ от величины замещаемого катиона, установленная еще в начале 60-х годов, — первое эмпирическое доказательство влияния размерного фактора на значения  $K_{TR}$  минералов [17, 282]. Как видно из рис. 8, в стронциевых, бариевых минералах отмечается резкое обогащение лантаном, в скандиевых — самыми тяжелыми лантаноидами. В последнем случае легко видеть подобие с изменением  $K_{TR}$  в акцессорных цирконах и гранатах (см. табл. 13). Более строгим доказательством могут служить графики изменения  $K_{TR}$  различных микроэлементов при замещении Ca и Mg (Fe) в структурах авгита и бронзита, приведенные Анюма и др. [600]. На их графиках (рис. 9) отмечается приблизительно линейное изменение  $K$  от  $R_i$  для одно-, двух-, трех- и четырехвалентных, разных по химическим свойствам элементов. Подобная тенденция вариаций  $K_{TR}$  и  $K$  других элементов имеет общность лишь по размерности катионов, что и доказывает влияние этого фактора. Однако суждения, основанные на анализе составов РЗЭ или  $K_{TR}$  в конкретных минералах, всегда вызывают возражения из-за возможности дополнительного воздействия других факторов, например, изменения состава расплава и т.д. Поэтому для подтверждения реальности влияния ионного радиуса замещаемого элемента были привлечены экспериментальные доказательства.

Как известно [251, 359], при зонном плавлении и при направленной кристаллизации происходит перераспределение элементов примесей в направлении перемещения расплавленной зоны или фронта кристаллизации в зависимости от величин коэффициентов кристаллизации этих элементов. Если  $K < 1$ , то концентрация элемента возрастает, если  $K > 1$  — падает в сторону перемещения фронта кристаллизации или расплавленной зоны. Это свойство было использовано в опытах

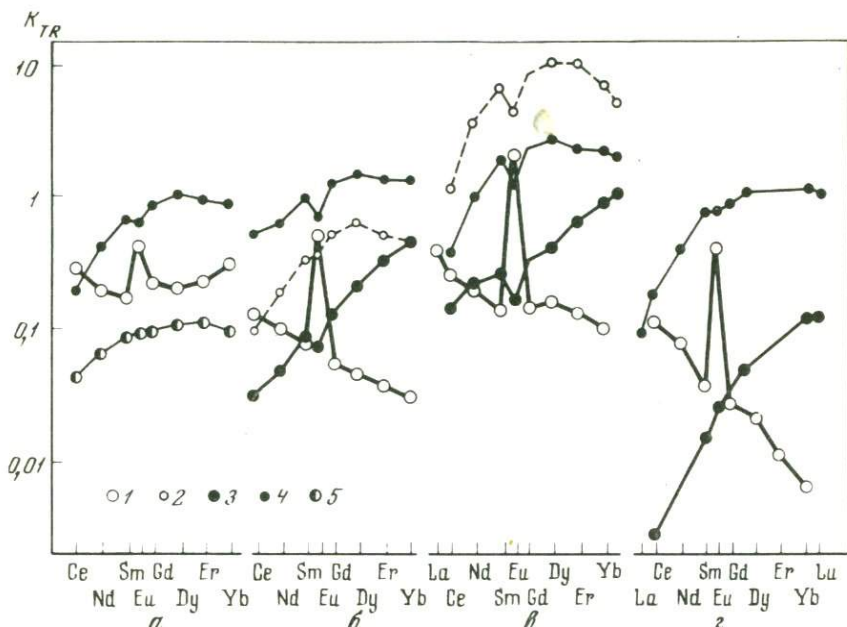


Рис. 7. Различие в величинах коэффициентов кристаллизации РЗЭ в минералах эффузивов островных дуг (по данным табл. 13)

*a* – андезито-базальт; *б* – андезиты; *в* – дациты; *г* – щелочной базальт; 1 – плагиоклазы; 2 – роговые обманки; 3 – ортопироксены; 4 – клинопироксены; 5 – диопсид центральной зоны клинопироксена

по зонному плавлению искусственных смесей состава энстатита ( $\text{MgSiO}_3$ ), диопсида ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), волластонита ( $\text{CaSiO}_3$ ) и стронциевого силиката ( $\text{SrSiO}_3$ ) с добавками 5–4000 г/т РЗЭ [48]. Результаты показаны на рис. 10. Для энстатита, волластонита и стронциевого силиката  $K_{TR} < 1$ . При этом большей возможностью рассеиваться в структуре энстатита обладают самые тяжелые лантаноиды ( $K_{Yb} > K_{Gd} > \dots > K_{La}$ ). Для стронциевого силиката отмечается обратная картина:  $K_{La} > K_{Ce} > \dots > K_{Gd} > \dots > K_{Yb}$ . В случае силиката кальция коэффициенты кристаллизации РЗЭ приблизительно одинаковы (за исключением, быть может, La и Yb, для которых существует небольшое уменьшение по сравнению с остальными РЗЭ). Эти данные подтверждают результаты оценок  $K_{TR}$  по фенокристаллам и свидетельствуют о зависимости состава РЗЭ и  $K_{TR}$  от различий в величинах ионных радиусов замещаемого Mg (0,66 Å) и Sr (1,24 Å) – противоположные эффекты в изменении состава. Близость  $\text{Ca}^{2+}$  по размерности к ионным радиусам РЗЭ обуславливает и значительно более легкое вхождение РЗЭ при существенном ослаблении дифференциации РЗЭ по сравнению с замещением этими элементами Mg или Sr. Эти эксперименты подтверждают также эмпирическое правило об увеличении селективности составов РЗЭ с ростом разницы в размерах

замещаемого катиона и РЗЭ, установленное при изучении акцессорных минералов [17]. Оно распространяется и на породообразующие минералы: одновременно с увеличением селективности составов РЗЭ уменьшаются и величины  $K_{TR}$  [53]. Справедливость подобного заключения иллюстрируется обогащением лантаном и европием при уменьшении  $K_{TR}$  в калиевом полевоом шпате по сравнению с плагиоклазами или аналогичным изменением только в сторону накопления тяжелых лантаноидов в паре ортопироксен – клинопироксен (рис. 11).

Влияние структурного фактора на величины  $K_{TR}$  более разнообразно. Прежде всего структуры минералов выступают как своего рода размерный, объемный фактор, дополняющий и уточняющий зависимость изоморфного замещения РЗЭ от величин ионного радиуса. Качественный учет этого геометрического эффекта возможен через величину координационного числа, на что впервые обратил внимание Е.И. Семенов [277, 282]. Для одного и того же замещаемого катиона в структурах с высокими координационными числами характерно обогащение легкими РЗЭ; напротив, низкие значения координационного числа способствуют накоплению тяжелых лантаноидов.

Роль координационного числа, очевидно, наиболее важна при замещении редкоземельными элементами кальция в породообразую-

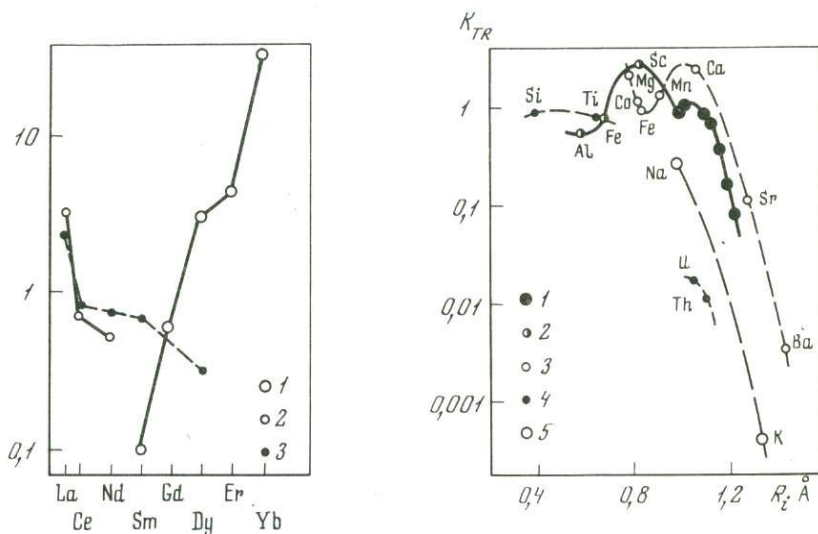


Рис. 8. Различия в составах РЗЭ в минералах стронция, бария и скандия. Составы РЗЭ [210] нормированы (в % от  $\Sigma TR=100$ ) по среднему в осадочных породах

1 – торвейтит; 2 – иннэлит; 3 – лампрофиллит

Рис. 9. Изменения коэффициентов кристаллизации различных элементов в зависимости от величины ионных радиусов для щелочного базальта [600]

1 – лантаноиды; 2 – другие трехвалентные элементы; 3 – двухвалентные; 4 – четырехвалентные; 5 – одновалентные элементы

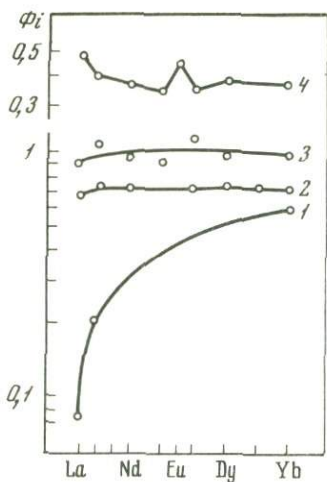


Рис. 10. Изменение в распределении РЗЭ при зонном плавлении энстатита (1), диопсида (3) и при направленной кристаллизации волластонита (2) и стронциевого силиката  $SrSiO_3$  (4). Приведены отношения концентраций РЗЭ начальных зон кристаллизации к конечным (расплав):  $\Phi_i = n \cdot K_{TR}$

щих и аксессуарных минералах. Так, например, различие в составах РЗЭ и коэффициентах распределения этих элементов между моноклинными пироксенами и плагиоклазами, очевидно, отражает разницу в координации катионной группы пироксенов (к.ч.=8 и 6) и плагиоклазов (к.ч.=7 и 9). Разнообразие составов РЗЭ обеих групп минералов в зави-

симости от парагенезиса с другими минералами показывает, однако, что это ограничение не столь уж категорично. Действительно, при кристаллизации диопсида в отсутствие влияния других факторов экспериментальные величины  $K_{TR}$  свидетельствуют о преимущественном обогащении средними и тяжелыми лантаноидами с максимумом на  $K_{Gd}$  или  $K_{Dy}$  [566]. Напротив, совместная кристаллизация диопсида с резко селективными минералами — энстатитом или гранатом, извлекающими из расплава тяжелые и частично средние лантаноиды, сопровождается отчетливым обогащением клинопироксена легкими лантаноидами (рис. 12). Таким образом, структуры кальциевых минералов являются более емкими в отношении состава РЗЭ, что и естественно из-за близости иона кальция по размеру к средним РЗЭ.

Вероятность изоморфного вхождения РЗЭ определяется не только размерностями замещаемого катиона и ячейки в структуре минерала, но и типом связи РЗЭ с окружающими анионами, степенью различия в величинах заряда РЗЭ и замещаемого катиона и возможностью компенсационных замещений в анионных группировках. Все вместе эти особенности характеризуют степень энергетических препятствий структуры минерала в отношении вхождения РЗЭ [152]. Возможность изоморфных замещений максимальна для РЗЭ в моноклинных пироксенах, амфиболах и слюдах, структуры которых допускают большой набор катионов различного размера и заряда и способны легко деформироваться. Это обеспечивает относительную легкость компенсационных замещений, чем и обусловлены максимальные значения  $K_{TR}$  в этих минералах по сравнению с другими породообразующими минералами. Напротив, конденсированные трехмерные каркасы калиевых полевых шпатов и плагиоклазов являются жесткими структурами с ограниченным набором замещаемых элементов, что создает гораздо большие препятствия для изоморфного вхождения РЗЭ и определяет низкие (в 2–5 раз по сравнению с первой группой минералов) величины  $K_{TR}$ . Гораздо больший диапазон вариаций

состава P3Э темноцветных минералов по сравнению с плагиоклазами и калиевым полевым шпатом — второе следствие той же закономерности.

Однако трактовка различий в коэффициентах распределения P3Э в темноцветных и светлосветных породообразующих минералах с энергетических позиций все же затушевывается разницей в наборе замещаемых катионов (Ca—Fe—Mg и Ca—Na—K). В этом смысле более удачный пример представляет изменение  $K_{TR}$  между энстатитом и оливином, поскольку в обоих случаях P3Э замещают  $Mg^{2+}$  в шестерной координации и рост  $K_{TR}$  от оливина к энстатиту следует рассматривать как результат изменения энергии связи Mg с кремнекислородными тетраэдрами в структурах минералов. Действительно, согласно подсчету удельных теплот образования по методу С.А. Шукарева [188] для форстерита изоатомы больше (–2,16 ккал), чем для энстатита (–1,74 ккал). Это указывает на большую прочность связи в форстерите. Последнее косвенно подтверждается и более высокой температурой плавления форстерита. Таким образом, изоморфизм P3Э и Mg для форстерита осуществить труднее, чем для энстатита. Отсюда и  $K_{TR}$  энстатита превышает  $K_{TR}$  форстерита.

Суммируя сведения по коэффициентам распределения породообразующих минералов, логично сделать вывод, что абсолютные значения  $K_{TR}$  главным образом зависят от структурных ограничений (энергетический фактор), а разница в величинах коэффициентов кристаллизации отдельных лантаноидов (изменение состава P3Э) регули-

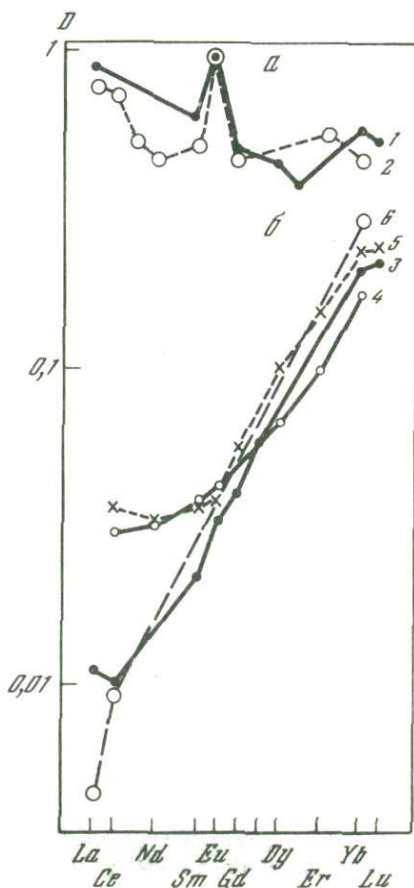


Рис. 11. Отношение коэффициентов кристаллизации (D) между калиевым полевым шпатом и плагиоклазом (а) и ортопироксеном и клинопироксеном (б)

1 — лейкократовый гранит Южно-Калифорнийского батолита [675]; 2 — габбро-монзонит Квиранской интрузии [49]; 3 — перидотитовое включение в щелочных лавах Хуала-Лай, Гавайи [585]; 4 — перидотитовое включение в базальтах, Кэмпердаун, Австралия [613]; 5 — перидотитовое включение в базальте [613]; 6 — зонное плавление, экспериментальное отношение начальных зон кристаллизации к остаточному стеклу,  $MgSiO_3$  к  $CaMgSi_2O_6$ , уменьшенное в 20 раз [48]

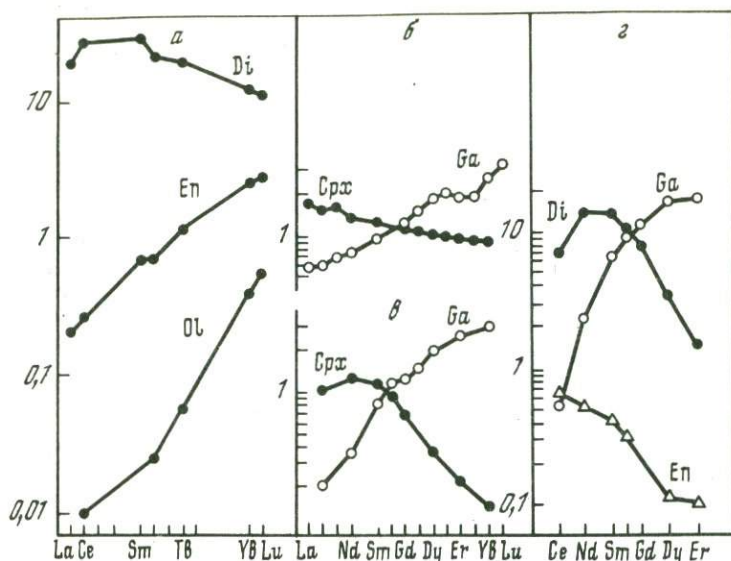


Рис. 12. Обогащение легкими лантаноидами клинопироксена в парагенезисе с энстатитом и гранатом

*a* – перидотитовое включение в базальтах, Хуалалаи, Гавайи [585]; *б* – включение гранатового перидотита в кимберлите из трубки "Обнаженная", Якутия; *в* – включение эклогита, Роберт Виктор; *з* – включение гранатового перидотита, Роберт Виктор (*в* и *з* – [613])

руется преимущественно ионным радиусом и координацией замещаемого элемента (размерный фактор).

В этой связи интересно сопоставить отмеченные кристаллохимические особенности породообразующих минералов с закономерностями для редкоземельных минералов. Еще в 1925 г. Гольдшмидт обратил внимание на возможность разделения РЗЭ в собственно редкоземельных минералах за счет изменения структуры соединений в ряду La...Lu [456]. Впоследствии факт полиморфных превращений неоднократно подтверждался не только для окислов РЗЭ, но и был признан типичным для большинства других соединений РЗЭ и их минералов [689, 62, 143 и др.]. Геохимическое подтверждение разделения РЗЭ при изменении структуры показано на примере сросшихся кристаллов монацита и ксенотима [82, 167]. Поскольку геометрический и энергетический факторы изоморфизма, действуя совместно, приводят к образованию двух или трех подгрупп РЗЭ с резко селективным соотношением между ними, то нет основания ожидать резких изменений состава РЗЭ в пределах отдельных подгрупп в собственно редкоземельных минералах. Лишь разница в координации несколько варьирует эти соотношения [282], однако не столь уж значительно, чтобы нарушилась селективность составов РЗЭ редкоземельных минералов. Именно в этом, как кажется, и заключается различие в

кристаллохимических факторах, определяющих составы РЗЭ редкоземельных и других минералов. В последних решающую роль приобретает зависимость от величины ионного радиуса элемента-хозяина. Для большей ясности на рис. 13 показано различие в изменении составов РЗЭ в лопарите и монаците (монотонное изменение состава от La до Nd с резким падением более тяжелых лантаноидов) и лампрофиллите (максимум на лантане обусловлен влиянием Sr-элемента-хозяина, остальные лантаноиды имеют монотонное изменение соотношений). Однородность и относительное постоянство состава РЗЭ в монацитах гранитов, доказанные многочисленными работами [80, 82, 282, 582, 583. и др.], подчеркивают типичность отмеченного кристаллохимического эффекта. Об этом же свидетельствует постоянство состава РЗЭ в лопарите Ловозерского массива [16, 112].

Изменения в величинах  $K_{TR}$  породообразующих минералов в различных расплавах — эмпирическое доказательство влияния составов расплавов на интенсивность фракционирования РЗЭ в магматических системах. Оно регулируется режимом щелочных и летучих компонентов расплавов [48, 53, 57, 60].

Первые указания о влиянии щелочности на распределение РЗЭ встречаются в работах по изучению акцессорных минералов [70, 71, 111, 226, 282, 331, 332, 462 и др.]. Отмечается приуроченность минералов, обогащенных легкими лантаноидами, к щелочным породам. А.С. Павленко показал [227], что степень накопления самых легких РЗЭ и суммы РЗЭ возрастает в фациях гранитоидных и нефелино-сиенитовых пород, характеризующихся повышенной щелочностью. Влияние щелочности отмечается и в более поздних исследованиях [44, 244, 253, 254 и др.].

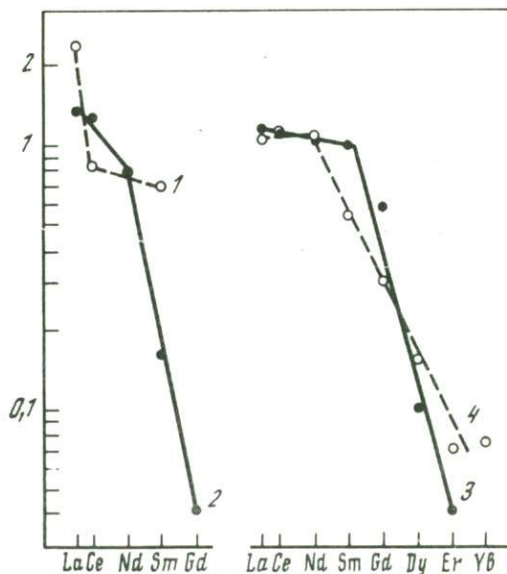


Рис. 13. Преимущественное влияние размерного (1) или структурного (2-4) факторов на состав РЗЭ в акцессорных минералах

1 — лампрофиллит; 2 — лопарит; 3 — монацит; 4 — перовскит. Составы минералов [16, 210] нормированы по среднему в осадочных породах (в %  $\Sigma$ РЗЭ = 100)

Если сопоставить значения  $K_{TR}$  с известными сведениями о концентрации щелочей в минералах и вмещающих породах [53], можно заключить следующее:

1) суммарные эффективные значения  $K_{TR}$  уменьшаются при переходе от менее щелочных к более щелочным породам;

2) в этом же направлении возрастает степень контрастности в составах РЗЭ или разница в значениях  $K$  легких и тяжелых лантаноидов.

Эти два вывода подтверждаются зональностью состава РЗЭ в кристаллах диопсид-авгита, обогащенностью тяжелыми РЗЭ моноклиновых пироксенов из более щелочных пород по сравнению с менее щелочными породами в комагматических сериях основных и ультраосновных щелочных массивов и большей дисперсией  $K_{TR}$  для легких и тяжелых РЗЭ авгитов, плагиоклазов и ромбических пироксенов щелочных пород по сравнению с андезито-базальтами и андезитами в островных дугах (см. табл. 13). Для клинопироксенов, в частности, отмечается пропорциональность между  $K_{TR}$  и  $K_{Na_2O+K_2O}$  (рис. 14).

Чтобы оценить смысл влияния щелочности на поведение РЗЭ в магматических процессах, были выполнены эксперименты по разделению РЗЭ в ликвирующих силикатно-галлоидных системах разной щелочности, результаты которых приведены в табл. 15 и на рис. 15.

На основании этих опытов можно заключить: расплавы, несущие избыточную концентрацию щелочных элементов ("агпайтовая эвтектика"), накапливают РЗЭ в несколько раз больше, чем с пониженным содержанием щелочей ("миаскитовая и гранитная эвтектики").

Экстрагирующие свойства щелочных расплавов в отношении РЗЭ означают, что при кристаллизации минералов из таких расплавов  $K_{TR}$  их должны быть пониженными по сравнению с другими типами расплавов. Это в действительности и наблюдается. Таким образом, в щелочных магмах существуют условия для максимальной дифференциации РЗЭ. Очевидно, что фракционная кристаллизация щелочных магм может в ряде случаев привести к значительному накоплению суммы РЗЭ в остаточных расплавах, вплоть до образования редкоземельных магматогенных месторождений. Высокие концентрации РЗЭ в агпайтовых щелочных массивах (Илимауссакском и Ловозерском) — примеры подобного накопления РЗЭ [18, 21, 22, 112, 113].

Щелочность расплавов влияет и на распределение РЗЭ в твердых фазах вследствие изменения состава порообразующих минералов (замещение части Са на Na и K), что должно отражаться на величинах  $K_{TR}$  этих минералов. Большая контрастность значений коэффициентов кристаллизации легких и тяжелых лантаноидов минералов щелочных магм является, очевидно, отражением этого эффекта.

Суммируя приведенные данные, можно заключить, что основная роль повышения щелочности расплава сводится к резкой дифференци-

Рис. 14. Зависимость  $K_{TR}$  от  $K_{Na_2O+K_2O}$  в моноклинных пироксенах магматических пород [53]

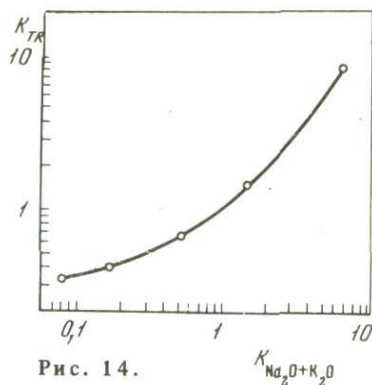


Рис. 14.

Рис. 15. Факторы разделения РЗЭ между силикатной и галоидной фазами в ликвирующих системах

1 -  $Nf - Ab - Na_2Si_2O_7 - NaCl$ ;  
 2 -  $Nf - Ab - NaCl$ ; 3 -  $Q - Ab - NaCl$ ;  
 4 -  $Nf - Ab - NaF$

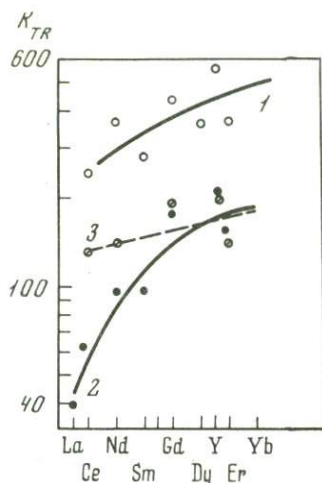
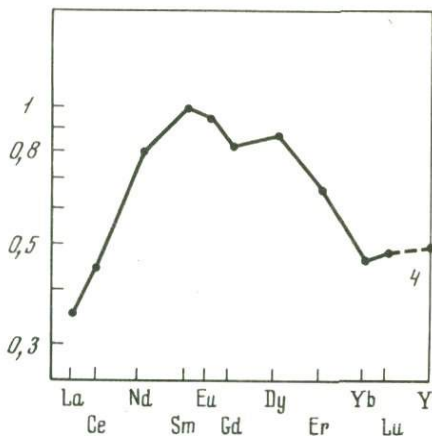


Рис. 15.



ации РЗЭ в кристаллизующихся минералах и преимущественному накоплению суммы РЗЭ в остаточном расплаве. Влияние щелочности расплавов важно еще в одном аспекте: она определяет форму нахождения РЗЭ в магмах. Еще А.Е. Ферсман предполагал [332], что в агапитовых щелочных магмах большинство многовалентных элементов находится в виде комплексных соединений. Это, по-видимому, справедливо и для РЗЭ [22]. Особенности составов акцессорных минералов агапитовых массивов — постоянный парагенезис РЗЭ с многовалентными катионами (Ti, Nb, Ta, Fe, Zr и др.) — указывают на вероятность участия в комплексах с РЗЭ при кристаллизации расплавов. Согласно термодинамическим расчетам [163], в агапитовых магмах маловероятно участие летучих компонентов в составе комплексных соединений многовалентных элементов, поскольку равновесие сдвинуто в сторону образования кислородсодержащих форм. Это, вероятно, относится и к РЗЭ.

Влияние летучих компонентов на фракционирование РЗЭ в магматических расплавах до последнего времени никем

Таблица 15

Факторы разделения РЗЭ ( $K_{TR}^*$ ) в ликвирующих силикатно-галоидных системах

Система	Фаза	La	Ce	Nd	Sm
<i>Nf</i> - <i>Ab</i> -NaF	Силикатная	12,4	29,8	54,4	66,6
	NaF	48,1	68,6	84,5	83,5
	$K_{TR}$	0,26	0,43	0,64	0,80
	Силикатная	10	14,4	52	66,5
	NaF	23	31,6	53,4	55
	$K_{TR}$	0,43	0,45	0,97	1,21
	Среднее $K_{TR}$	0,35	0,44	0,80	1,0
<i>Nf</i> - <i>Ab</i> -NaCl	Силикатная	205	102	109	121
	NaCl	4,6	1,6	1,15	1,23
	$K_{TR}$	45	64	95	98
<i>Nf</i> - <i>Ab</i> - $Na_2Si_2O_5$ - -NaCl	Силикатная	328	162	177	177
	NaCl	-	0,67	0,48	0,65
	$K_{TR}$	-	242	370	272
<i>Q</i> - <i>Ab</i> -NaCl	Силикатная	320	150	155	158
	NaCl	-	1,16	1,12	-
	$K_{TR}$	-	130	138	-

\*  $K_{TR}$  - отношение содержания РЗЭ в силикатной фазе к галоидному расплаву.

не изучалось, хотя по сравнению с щелочными расплавами для кислых допускается вероятность образования комплексных соединений РЗЭ [163, 464].

Очевидно, если бы мы знали степень сродства РЗЭ к определенным летучим в расплавах, то это бы позволило в какой-то степени конкретизировать представления об их влиянии. Из химии водных растворов РЗЭ (см. табл. 3) известно, что фториды, фосфаты, карбонаты РЗЭ - одни из самых труднорастворимых соединений. С этими же анионами РЗЭ образуют наиболее прочные комплексные хорошо растворимые соединения (табл. 5). Константы устойчивости их на несколько порядков превосходят константы хлоридных и сульфатных комплексов РЗЭ. Естественно предположить, что и в расплавах стоит ожидать большей взаимосвязи РЗЭ с фторидными, фосфатными и карбонатными анионами.

Для оценки возможного взаимодействия РЗЭ с летучими компонентами выполнена серия экспериментов с ликвирующими силикатно-галоидными системами. В табл. 15 и на рис. 15 приведены результаты перераспределения РЗЭ - факторы разделения РЗЭ в системах *Nf*-*Ab*-NaCl и *Nf*-*Ab*-NaF, иллюстрирующие влияние замены галоидного аниона на степень сродства РЗЭ к летучему компоненту. Можно заключить:

1. Для фторидной системы  $K_{TR}$  примерно на два порядка меньше, чем для хлоридных. Это означает, что РЗЭ обладают значительным сродством к F, а Cl - антагонист по отношению к РЗЭ.

при  $P=1$  атм и  $T=1100^{\circ}\text{C}$  [60]

	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	Y
	66,4	57,5	68,7	45	15,1	13,9	74
	86,1	106	95	74,6	38	33,7	182
	0,77	0,54	0,72	0,60	0,40	0,41	0,40
	66,8	69	65	39,7	12,6	12,1	70,5
	58,6	63,3	63,3	54,8	24,3	21,9	117
	1,14	1,08	1,03	0,72	0,52	0,55	0,60
	0,95	0,81	0,87	0,66	0,46	0,48	0,50
123	123	123	126	143	—	—	1360
—	0,7	—	0,8	—	—	—	6,5
—	176	—	157	—	—	—	210
177	173	171	171	173	—	—	1910
—	0,39	0,48	0,48	—	—	—	3,4
—	440	360	360	—	—	—	560
160	155	158	158	155	—	—	1710
—	0,8	1,4	1,12	—	—	—	8,4
—	194	113	141	—	—	—	204

2. Различие в направлении изменения  $K_{\text{TR}}$  — возрастание от La в сторону тяжелых лантаноидов и иттрия в хлоридных и падение от Sm к Yb и Y во фторидной системах — впервые дает экспериментальное доказательство комплексообразования РЗЭ в расплавах с NaF, по крайней мере для  $T=1100^{\circ}\text{C}$  (условия эксперимента), и отсутствие такового в хлоридных системах.

Таким образом, уже первые экспериментальные работы позволяют уверенно говорить о дифференциальном влиянии летучих компонентов на поведение РЗЭ в магматических расплавах. Поскольку в силикатном расплаве РЗЭ взаимодействуют с кислородом, то можно на основании проведенных опытов наметить следующий ряд относительного сродства РЗЭ к анионам:  $\text{F}^- \geq \text{O}^{2-} \gg \text{Cl}^-$ . Учитывая, что в сериях базальтоидных и щелочных ультраосновных пород карбонаты концентрируют РЗЭ, а сингенетичные им фонолиты и нефелиновые сиениты несут пониженную концентрацию РЗЭ [31, 40, 114, 115, 149], можно продолжить этот ряд:  $\text{CO}_3^{2-} \geq \text{F}^- \geq \text{O}^{2-} \gg \text{Cl}^-$ . Так как в карбонатах для состава РЗЭ характерно некоторое обогащение средними и тяжелыми лантаноидами, что указывает на определенную степень комплексообразования РЗЭ в карбонативом расплаве, это подтверждает реальность предполагаемого ряда. По аналогии с водными растворами можно представить, что взаимодействие РЗЭ с  $\text{PO}_4^{3-}$ -ионом в расплавах примерно того же порядка, что и с  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионом.

Для оценки степени сродства РЗЭ к  $\text{H}_2\text{O}$  воспользуемся результатами экспериментов по определению  $K_{\text{TR}}$  между расплавом риолито-

вого состава и  $H_2O$  при  $T=850-950^\circ C$  и  $P=500$  бар [417]. В первом приближении факторы разделения РЗЭ, найденные в этих опытах ( $K_{TR}=150-300$ ), близки к величинам  $K_{TR}$  при ликвиции РЗЭ между псевдогранитной эвтектикой и  $NaCl$  ( $K_{TR}=113-204$ ). Все это позволяет написать ориентировочный ряд степени сродства РЗЭ к разным летучим компонентам расплавов:  $PO_4^{3-} \geq CO_3^{2-} \geq F^-(NaF) \geq O^{2-} \gg H_2O \geq Cl^-(NaCl)$ .

Максимальная степень взаимодействия РЗЭ приходится именно на те летучие, которые и в растворах являются хорошими осадителями и одновременно комплексообразователями РЗЭ. Возможность образования комплексных соединений РЗЭ с этими летучими компонентами должна регулироваться типом и концентрацией щелочных элементов в расплаве.

Фугитивность кислорода и подвижность европия — впервые на эту взаимосвязь указал Филпотс [610]. Среди всех РЗЭ лишь европий отчетливо фракционирует в расплавах в двух валентных состояниях ( $Eu^{2+}$  и  $Eu^{3+}$ ). В последнее время прецизионные анализы РЗЭ в некоторых хондритах [569] позволили предположить и для иттербия существование двух форм —  $Yb^{2+}$  и  $Yb^{3+}$ . В земных условиях восстановленные формы лантаноидов отмечаются в ряде минералов, преимущественно гидротермального генезиса —  $Eu^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ ,  $Sm^{3+}$  [484, 176, 246, 309 и др.].

Филпотс, используя аналогию в ионных радиусах  $Eu^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  ( $\sim 1,25 \text{ \AA}$ ) и близость ряда термодинамических характеристик обоих элементов, предположил тождество:  $K_{Eu^{2+}} = K_{Sr^{2+}}$ . Это сделало реальным оценку соотношения  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  в магматических расплавах и фенокристаллах на основе уравнения о равновесном распределении  $Eu^{2+}$  и  $Eu^{3+}$  между двумя ( $\alpha$  и  $\beta$ ) любыми фазами магматического расплава:

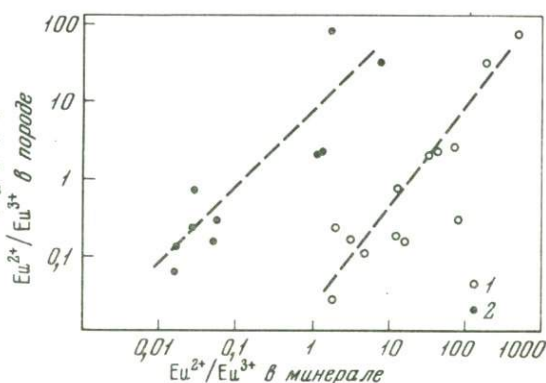
$$Eu_a^{3+} = \frac{Eu_\beta - K_{\beta/a}^{Sr} \cdot Eu_a}{K_{\beta/a}^{3+} - K_{\beta/a}^{Sr}},$$

где  $Eu_a$  и  $Eu_\beta$  — концентрации европия в обеих фазах,  $K_{\beta/a}^{3+}$  — коэффициент распределения  $Eu^{3+}$ , определяемый по графику  $K_{TR}$  для остальных РЗЭ экстраполяцией между  $K_{Sm}$  и  $K_{Gd}$ , а  $K_{\beta/a}^{Sr}$  — коэффициент распределения стронция ( $K_{Eu^{2+}} = K_{\beta/a}^{Sr}$ ), определяемый по отношению содержания Sr в двух фазах. Расчеты отношения  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$ , выполненные для различных расплавов, суммированы Филпотсом на графике рис. 16, из которого следует, что:

- 1) отношение  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  в магматических расплавах  $< 1$ , в то время как для лунных базальтов или ахондритов гораздо  $> 1$ ;
- 2) обогащение  $Eu^{2+}$  плагиоклазов резко превышает содержание этой формы европия в темноцветных минералах — различие в отношении  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  на два-три порядка;
- 3) во всех минералах содержание  $Eu^{2+}$  увеличивается пропорционально росту отношения  $Eu^{2+}/Eu^{3+}$  в исходных расплавах.

Отмеченные закономерности позволили объяснить эмпирическую зависимость увеличения избытка европия в плагиоклазах с уменьшением анортитовой составляющей, поскольку аналогичная тенденция обнаружилась для изменения соотношения  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  в плагиоклазах с ростом  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  в расплавах. Для клинопироксенов подмечена

Рис. 16. Зависимость отношения  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  плагиоклазов (1) и клинопироксенов (2) от  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  в исходных породах (расплаве) [610]



зависимость отмеченных величин от содержания FeO. Предположив взаимосвязь  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  с фугитивностью кислорода, Филпотс попытался оценить различие в фугитивности кислорода земных и лунных базальтов по уравнению:

$$\frac{[\text{Eu}^{2+}]}{[\text{Eu}^{3+}]} = K \frac{[\text{O}^{2-}]^{\frac{1}{2}}}{[\text{P}_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{4}}}, \text{ соответствующему равно-}$$

весию:  $\text{Eu}^{3+} + 1/2\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+} + 1/4\text{O}_2$ . Сходство оценки, основанной на отношении концентраций  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , с данными по определению фугитивности кислорода другими методами, позволяет считать, что относительная концентрация  $\text{Eu}^{2+}$  действительно является функцией окислительно-восстановительных характеристик магматических расплавов.

Сочетание кристаллохимических особенностей полевых шпатов и степени окисления Eu в расплавах обуславливает, таким образом, избирательное концентрирование РЗЭ в этих минералах. Из этих двух факторов предпочтение отдается второму. Удаление части европия из расплавов приводит к его дефициту в темноцветных породообразующих минералах и аксессуарах, кристаллизующихся одновременно или позже плагиоклазов. Очевидно, подобное влияние будет исключено, если темноцветный минерал начал кристаллизоваться раньше плагиоклаза или если масса сокристаллизующегося плагиоклаза невелика. Проиллюстрируем это данными, полученными недавно при исследовании плагиоклазов, актинолита и клинопироксенов из габбро океанических хребтов (табл. 16).

Для двух габбро расчет по РЗЭ дает баланс при составе 70%Pl+30%Срх и 75%Pl + 25%Amf, что соответствует началу кристаллизации с плагиоклаза. Именно в этих породах клинопироксен и амфибол характеризуются дефицитом европия. Напротив, для габбро

Таблица 16

Распределение РЗЭ в минералах из габбро Срединно-Атлантического хребта  
(в г/т) [657]

Элемент	Плагиоклаз			Клинопироксен		Актинолит
	T52	T14	T7	T52	T7	T14
La	—	0,538	—	—	1,65	—
Ce	1,70	1,06	1,14	5,09	3,76	—
Nd	1,12	0,627	0,652	7,70	2,99	3,13
Sm	0,263	0,145	0,151	3,53	1,17	1,60
Eu	0,48	0,429	0,294	0,885	0,514	0,569
Gd	0,285	0,154	0,165	5,98	1,87	2,37
Dy	0,205	0,101	0,133	6,57	2,23	3,29
Er	0,101	0,045	0,072	4,22	1,45	2,21
Yb	0,065	0,033	0,053	4,05	1,45	2,15
Lu	0,0076	0,0045	0,0007	0,509	0,211	0,307
Eu/Eu*	5,48	8,96	5,82	0,60	1,09	0,84

Eu\* — нормативное содержание европия, рассчитанное по соотношению Sm и Gd в породе по сравнению с хондритами.

состава 55% Pl + 45% Cpx следует ожидать более раннего выделения клинопироксена из расплава, обогащенного Mg по сравнению с предыдущими. Действительно, клинопироксен этого габбро оказался без дефицита европия (обр. T7).

Влияние температуры на  $K_{TR}$  минералов недавно показано при изучении распределения РЗЭ между твердыми фазами состава форстерита и диоксида и  $H_2O$  в интервале  $T=550-850^\circ C$  [417]. При этом обнаружено, что  $K_{TR}$  для форстерита падает, а для диоксида увеличивается (одновременно изменяется и степень дифференциации между лантаноидами) с ростом температуры (рис. 17), что соответствует экзотермическому эффекту при рассеивании РЗЭ в форстерите и эндотермическому — в диоксиде. Линейный характер зависимости  $\lg K_{TR}$  и  $\lg D_{TR}$  от  $1/T$ , где  $D_{TR}$  — отношение  $K_{TR}$  диоксида к форстериту, а  $T$  — абсолютная температура (рис. 18), послужили основанием для использования  $\lg D_{TR}$  обоих минералов как геотермометра. При подсчетах по  $\lg D_{Ce}$  и  $\lg D_{Gd}$  во многих случаях получено хорошее совпадение с иными оценками температуры кристаллизации ряда природных расплавов.

В предположении о ведущей роли изменений температуры на селективность составов РЗЭ аксессуарных минералов [282] еще раньше предприняты попытки разработать "редкоземельные термометры" природных процессов, используя изменение разделения (D) между парагенными минералами [345–349, 207, 213]. Оценки температур кристаллизации этим способом пока еще приблизительны и в ряде случаев ошибочны. Например, расчеты по паре апатит — сфен дают более высокие  $T$  кристаллизации гранитов и карбонатитов, чем

нефелиновых сиенитов [347, 349]. Это не согласуется с экспериментальными оценками, по которым для нефелиновых сиенитов  $T$  выше [112, 259].

Вероятно, главной причиной расхождений (с чем связана трудность оценки влияния  $T$  на распределение РЗЭ без экспериментальной проверки) является параллелизм влияния температуры и эффекта изменения химического состава в ходе кристаллизации расплавов.

Влияние изменений давления в пределах одного и того же парагенезиса на величины  $K_{TR}$ , по-видимому, очень невелико (относительное постоянство  $K_{TR}$ ). Но при значительных изменениях давления в пределах континентальной коры или в верхней мантии происходит перекристаллизация с образованием новых парагенезисов. Пожалуй, важнейшим моментом здесь надо считать появление гранатовых ассоциаций высоких давлений и температур. Не касаясь региональных метаморфических фаций, обратим внимание на смену парагенезисов в верхнемантийных условиях. Согласно экспериментальным данным [470–475, 527–529] с ростом давления происходит смена перидотитовых парагенезисов  $Pl - Crx - Opx - Ol$  на  $Sp - Crx - Opx - Ol$  и при высоких давлениях появляется  $Crx - Opx - Ol - Ga$  и  $Crx - Ol - Ga$ , соответствующие гранатовым перидотитам. Как уже указывалось, в плагиоклазовых парагенезисах  $Crx$ ,  $Opx$  и  $Ol$  характеризуются относительным обогащением тяжелыми и средними лантаноидами ( $K_{TR}$  базальтов, андезитов и т.д., см. рис. 7).

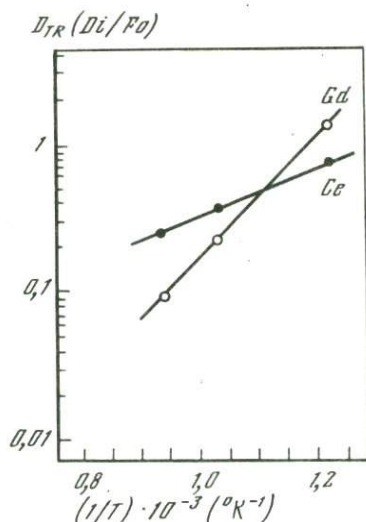
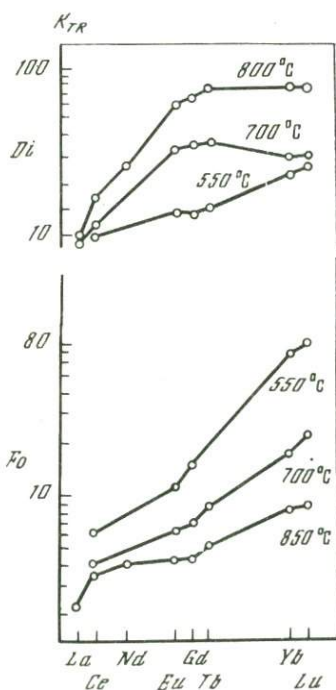


Рис. 17. Зависимость  $K_{TR}$  диопсида и форстерита от изменения температуры в системах с  $H_2O$  [417]

Рис. 18. Линейное изменение отношения  $K_{TR}$  диопсида к  $K_{TR}$  форстерита ( $D_{TR}$ ) от температуры [417]

Напротив, в гранатовых парагенезисах носителем тяжелых лантаноидов является гранат, а пироксены (и оливин) обогащены легкими РЗЭ (см. рис. 12). Шпинелевая ассоциация, очевидно, представляет промежуточную картину. В одних случаях *Spx* обогащен легкими РЗЭ, а *Opx* и *Ol* — тяжелыми (см. рис. 12), в других — во всех трех минералах преобладают тяжелые РЗЭ [443]. Ясно, что характер первичного распределения РЗЭ в породообразующих минералах мантийного вещества предопределяет возможности составов РЗЭ при парциальном или селективном плавлении. В этом смысле решающее значение давления очевидно.

Опираясь на набор факторов, регулирующих состав и концентрацию РЗЭ и их  $K_{TR}$  в минералах, попытаемся наметить схему стадийности фракционирования РЗЭ в магматических процессах.

Первый этап — выплавление магм. Очевидно, решающими здесь являются глубина зарождения и, следовательно, тип исходного парагенезиса минералов (зависимость от давления), а также коэффициенты распределения РЗЭ минералов, участвующих в парциальном или селективном плавлении и состав материала плавления.

Второй этап — фракционная кристаллизация магм. Поведение РЗЭ на этом этапе должно определяться порядком и массой кристаллизующихся породообразующих минералов и также  $K_{TR}$  этих минералов. При этом мы обязаны, по-видимому, учитывать влияние особенностей состава расплавов (щелочность и окислительно-восстановительный потенциал), регулирующих интенсивность разделения РЗЭ.

Так как в ходе кристаллизации наряду с изменением содержания РЗЭ происходит накопление летучих компонентов, то можно выделить и третий, заключительный этап, где на распределение РЗЭ, кроме  $K_{TR}$ , оказывают влияние и эти компоненты. Такая схематизация, подчеркивающая место и время преимущественного влияния того или иного фактора, облегчает анализ разделения РЗЭ в магматических процессах. Принципиальное обоснование ее в общности тенденций изменения  $K_{TR}$  между фемическими и салическими минералами для различных типов расплавов, а следовательно, в возможности в первом приближении рассматривать фракционирование РЗЭ в них с единых позиций. Перейдем к анализу отдельных этапов.

### Распространенность РЗЭ в мантии и метеоритах

В современных представлениях средний состав мантии Земли отождествляется с силикатной фазой каменных метеоритов [93–95, 622, 663, 470 и др.]. Поскольку главная масса каменных метеоритов, выпадающих на поверхность Земли, представлена хондритами, то принято рассматривать эту группу метеоритов в качестве аналога земной мантии. Среди хондритовых метеоритов по массе и числу падений и находок [217, 550] резко преобладают два класса: гиперстеновые и бронзитовые (более 90% от всех хондритов). Поэтому, вероятно, правильнее рассчитывать среднюю распространенность РЗЭ в мантии по данным для этих классов метеоритов, а не по

среднему арифметическому из всех хондритовых метеоритов. Подобный расчет, с учетом точности аналитических методов, приведен в табл. 17. Учитывая, что определение РЗЭ в этих хондритах проведено на общую массу (без отделения металлических фаз Fe—Ni и FeS), среднюю величину распространенности в гиперстеновых и бронзитовых хондритах следует увеличить еще на 20%, поскольку концентрация РЗЭ в железной фазе и сульфидах составляет вместе менее 1% от суммы РЗЭ этих хондритов [643, 651]. В этой связи интересно отметить, что среди хондритов энстатитовые отличаются минимальными концентрациями РЗЭ, но пересчет этих данных на силикатную основу (за вычетом Fe—Ni и сульфидов Fe, согласно Мейсону [217]) дает концентрацию РЗЭ в энстатитовых хондритах, близкую или тождественную их содержанию в силикатной фазе суммы бронзитовых и гиперстеновых хондритов (см. табл. 17). Аналогичный результат получен для РЗЭ в силикатной фазе бронзитового хондрита Lost City [651]. Таким образом, отнесение содержания РЗЭ к силикатной фазе действительно приближает оценку распространенности РЗЭ в них к единому среднему уровню.

Подобный анализ первых 20 анализов хондритов был сделан Хаскиным и др. [489]. Эти авторы отметили относительное постоянство соотношений РЗЭ в различных типах хондритов (вариации не превышают  $\pm 20$  относ.%) при несколько больших изменениях суммарной концентрации (примерно вдвое). Небольшое направленное фракционирование отмечено и в других работах [29, 569]. Близость составов РЗЭ хондритов и океанических толеитов, а также слабая дифференциация тяжелых лантаноидов и соответствие их соотношений хондритовым в большинстве других пород (осадки платформ, базальтово-ультрабазитов, ультрабазитов и т.д.) могут рассматриваться как геохимическое подтверждение идеи тождества хондритов веществу земной мантии. С другой стороны, близость изотопного состава отдельных лантаноидов в хондритах, ахондритах, лунных породах и земных базальтах указывает на единство происхождения в Солнечной системе [686, 584, 541, 549, 427, 629, 628, 428 и др.].

Аномалии в концентрации щелочных элементов в некоторых типах ультрабазитов и в океанических толеитах [447, 448, 485, 480, 304 и др.] позволили выдвинуть конкурирующую гипотезу о близости состава верхней мантии к ахондритам [447]. Близость состава РЗЭ наиболее распространенных ахондритов — эвкритов и говардитов — к среднему составу РЗЭ хондритов не противоречила подобному допущению [489, 649, 563, 580]. Однако не было основания распространять ахондритовую модель на всю мантию, тем более что для других типов ахондритов обнаружилось значительное фракционирование РЗЭ по составу и концентрации. Вторичный "базальтоидный" характер главных разновидностей ахондритов также противоречил модели мантии Земли. Поэтому в дальнейшем анализ перераспределения РЗЭ в мантийных процессах проводится на основе хондритовой модели.

Новые исследования РЗЭ метеоритов, особенно наметившийся в последние годы уклон к фазовому анализу, дали интересную инфор-

Таблица 17

Распространенность РЗЭ в хондритах по данным разных авторов (в г/т)

Элемент	[489]	[492]	[493]	[514]	[609]	[503]	[164]
	среднее для 20	среднее из 9	среднее из 9	средняя проба		среднее из 22	среднее из 7
La	0,3	0,33	0,331	0,325	—	0,32	0,44
Ce	0,84	0,88	0,86	0,798	0,787	0,94	0,82
Pr	0,12	0,112	—	—	—	0,12	0,12
Nd	0,58	0,60	0,67	0,567	0,652	0,60	0,54
Sm	0,21	0,181	0,184	0,186	0,208	0,20	0,19
Eu	0,074	0,069	0,068	0,069	0,071	0,073	0,075
Gd	0,32	0,249	0,255	0,255	0,256	0,31	0,30
Tb	0,049	0,047	—	—	—	0,05	0,08
Dy	0,31	—	0,317	0,305	0,303	0,31	0,31
Ho	0,073	0,070	0,072	—	—	0,073	0,079
Er	0,21	0,20	0,21	0,209	0,182	0,21	0,20
Tu	0,033	0,030	—	—	—	0,033	0,035
Yb	0,17	0,20	0,215	0,231	0,188	0,19	0,19
Y	1,8	1,96	—	—	—	1,96	—

Таблица 17 (окончание)

Элемент	Настоящая работа*				[489]			[651]
	среднее для 7 бр.—а	среднее для 12 гип.—б	среднее по а и б	среднее по а и б, силикатная фаза***	пересчет на силикатную основу			силикатная фаза Lost City
					Abee	Индарх	St. Marks	
La	0,324	0,352	0,34	0,425	0,24	0,355	0,415	—
Ce	0,86 (3**)	0,99 (9)	0,93	1,16	0,77	1,0	1,1	1,22
Pr	0,12 (4)	0,125 (6)	0,123	0,154	0,09	0,185	0,21	—
Nd	0,605	0,684 (12)	0,65	0,81	0,385	0,63	0,61	0,894
Sm	0,21	0,222	0,22	0,275	0,153	0,235	0,24	0,286
Eu	0,08	0,082	0,081	0,101	0,08	0,071	0,077	0,101
Gd	0,305	0,308	0,306	0,38	0,26	0,355	0,31	0,404
Tb	0,0524 (4)	0,0563 (6)	0,054	0,06	0,04	0,052	0,06	—
Dy	0,319 (6)	0,36 (13)	0,34	0,425	—	—	—	0,48
Ho	0,074 (4)	0,083 (6)	0,079	0,099	0,014	0,09	0,076	—
Er	0,221 (6)	0,242	0,233	0,29	0,21	0,255	0,24	0,308
Tm	0,034 (4)	0,0363 (6)	0,036	0,045	0,023	0,039	0,04	—
Yb	0,21 (4)	0,240 (7)	0,227	0,284	—	—	—	0,308
Y	2,15	2,15	2,15	2,7	1,65	2,54	—	—

\* Используются данные по анализу отдельных хондритов по [489, 492, 452, 568, 569].

\*\* При расчетах исключены данные [643, 644, 487] для церия и ряда других элементов, определенных с меньшей точностью. В скобках — число анализов.

\*\*\* Среднее для бронзитовых (бр.) и гиперстеновых (гип.) хондритов в пропорции — 44 и 55% согласно их распространенности [550].

мацию, которая может служить исходной для формулирования представлений о поведении РЗЭ в мантии.

Прежде всего переход от крупных навесок к анализу отдельных хондр или частей метеоритов показал значительную неоднородность в концентрации и составе РЗЭ [644, 645, 592, 593, 483]. Наиболее показательный пример — данные для фрагментов бронзитового хондрита Barwise (рис. 19). Накамюра и Масуда обнаружили в этом хондрите отчетливые вариации легких лантаноидов, а также Ce и Eu. Еще раньше дифференциальная подвижность Eu и легких лантаноидов отмечалась при анализе хондр Шмиттом и другими, которые связали этот процесс с интенсивностью метаморфизма в метеоритах. Накамюра и Масуда, напротив, нашли корреляцию La с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  с MgO и заключили, что степень концентрирования РЗЭ в силикатной фазе пропорциональна степени удаления (уменьшения) металлической фазы. Иначе говоря, металлическая фаза лишь разбавитель, а почти все РЗЭ сосредоточены в силикатной фракции. Таблица 18 иллюстрирует выводы этих авторов.

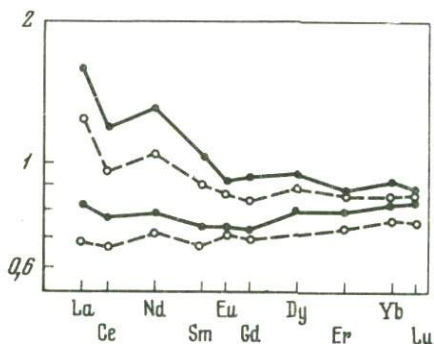


Рис. 19. Фракционирование РЗЭ во фрагментах хондрита Barwise [592]. Нормализация по средней концентрации РЗЭ в силикатной части хондритов (табл. 17). В дальнейшем на рисунках используется подобная нормализация за исключением специально оговоренных случаев

Еще большая степень разделения — 5–10-кратное накопления РЗЭ параллельно с 8–15-кратным обогащением европием — найдена во включениях углистого хондрита S3 Allende [482, 483, 627]. Наконец, в одной из последних работ [593] отмечены резкие аномалии церия (избыток в 3–4 раза), европия (дефицит около 0,4 от нормы для хондритов) и иттербия (избыток в 2 раза). Все вместе приведенные данные косвенно указывают на дифференциацию РЗЭ между отдельными фазами метеоритов. Первую попытку найти закономерности распределения РЗЭ по фазам путем избирательного выщелачивания предприняли Шима и Хонда [508]. Они нашли, что более половины РЗЭ хондритов сосредоточено в фосфатной части (преимущественно легкие РЗЭ), а европий концентрируется, по-видимому, в плагиоклазовой фракции. Близко к этим данным балансовое распределение РЗЭ между минеральными фазами бронзитового хондрита Lost City [651], для которого после сепарации удалось определить концентрацию РЗЭ в ряде минералов (табл. 19). Шнетцлер и Боттино нашли, что от 30 до 60%, по-видимому, сосредоточено в аксессуарных фазах фосфатов, а около 70% Eu связано в главных силикатных фазах.

Расчет по методу Филпотса [610] показал, что почти весь Eu находится в метеорите в  $\text{Eu}^{2+}$ .

Прямое определение РЗЭ в фосфатных фракциях хондритов и некоторых силикатных минералах выполнили Мэйсон и Грахам [551], которые обнаружили 560–740 г/т в фосфатах и значительно более низкие концентрации РЗЭ в остальных фазах (табл. 20). Учитывая, что в среднем концентрация РЗЭ в силикатных фазах хондритов 7–25 г/т, накопление РЗЭ в фосфатах соответствует 80–100-кратному обогащению. Весьма интересно, что при этом различия в составах РЗЭ в породообразующих минералах хондритов, судя по данным для метеорита Winona, ничем существенно не отличаются от таковых для земных базальтов и других пород с плагиоклазовым парагенезисом: в плагиоклазе преобладают легкие лантаноиды и европий, в энстатите – самые тяжелые РЗЭ, а в диопсиде – средние РЗЭ. Фосфатные акцессории хондритов характеризуются небольшим фракционированием РЗЭ с преимущественным накоплением легких (и средних) лантаноидов при резком дефиците европия.

Таблица 18

Изменение концентрации РЗЭ и соотношения отдельных фаз в фрагментах Bag-wise хондрита [592]

№ проб	Ic	I	II	III	Ib	Ia
Металлическое Fe, %	22,5	17,7	15,9	13,9	14,5	13,6
Силикатная, фракция, %	70,1	75,3	77,2	79,3	78,6	79,6
La, г/т	0,405	0,44	0,509	0,63	0,64	0,864
Ce, г/т	1,058	1,14	1,31	1,35	1,48	1,66
Nd, г/т	0,787	0,81	0,92	1,02	1,06	1,27
Eu, г/т	0,098	0,094	0,093	0,104	0,111	0,11

Таблица 19

Распределение РЗЭ (в г/т) по фазам метеорита Lost City [651]

Элемент	Плагио- клаз	Пироксен+ оливин	Оливин	Троилит	Силикатная фаза мете- орита	Среднее для ме- теорита с участи- ем Fe-Ni (18,4%) и FeS (5,6%)
Ce	2,57	0,703	0,47	0,13	1,22	0,934
Nd	1,74	0,37	0,20	0,06	0,894	0,683
Sm	0,523	0,086	0,058	0,011	0,286	0,218
Eu	0,284	0,015	0,013	0,005	0,101	0,077
Gd	–	–	–	–	0,404	0,308
Dy	0,832	0,158	0,068	0,02	0,480	0,366
Er	0,537	0,110	0,051	0,018	0,308	0,235
Yb	0,503	0,13	0,059	0,015	0,308	0,235
Lu	0,053	0,026	0,012	0,004	0,052	0,040

Таблица 20

Распределение РЗЭ (в г/т) в минеральных фазах хондритов [559]

Элемент	Modos, Ch	St Severin, Ch	Winowa, C		
	фосфаты		плагиоклаз	энстатит	диопсид
La	51	64	0,94	0,13	3,0
Ce	120	130	0,84	0,33	11
Pr	17	25	0,093	0,08	2,1
Nd	65	100	0,3	0,41	11
Sm	27	34	0,15	0,2	5,1
Eu	2,5	2,5	0,51	0,04	0,085
Gd	30	50	0,13	0,34	7,2
Tb	4,4	6,8	0,03	0,04	0,53
Dy	34	49	0,14	0,33	6,5
Ho	8,6	12	0,04	0,09	1,6
Er	19	26	0,10	0,24	3,1
Tu	2,4	33,2	0,02	0,04	0,32
Yb	18	25	0,1	0,33	2,4
Y	160	210	1	1,0	23

Не останавливаясь на генетической стороне дифференциации РЗЭ в хондритах, что не входит в задачу работы, суммируем наиболее важные результаты, существенные для дальнейшего анализа поведения РЗЭ в мантии, отождествляемой с хондритовыми метеоритами.

1. В балансе РЗЭ хондритов примерно половина РЗЭ сосредоточена в акцессорных минералах (фосфаты и, по-видимому, перовскит), преимущественно концентрирующих легкие, в меньшей степени средние РЗЭ.

2. Остальная часть распределена по породообразующим силикатным минералам в соответствии с коэффициентами кристаллизации РЗЭ плагиоклазов, пироксенов и оливина, примерно отвечающими соотношениям  $K_{ТВ}$  земных низкощелочных базальтов. Аналогично фракционирование РЗЭ между плагиоклазом и пироксенами и для ахондритов.

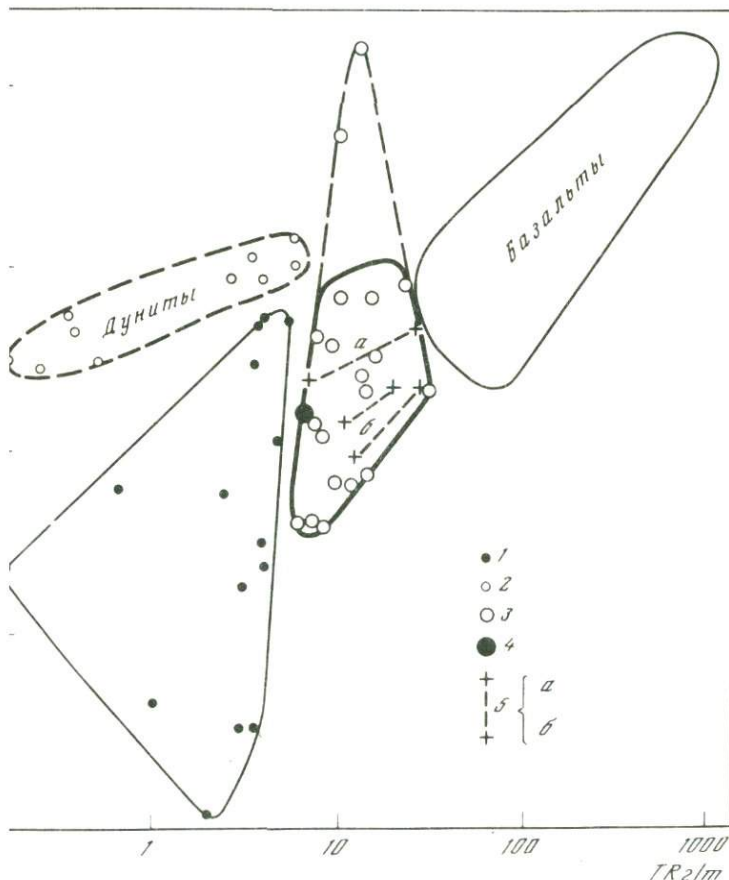
3. Европий — элемент, подверженный значительному фракционированию между минералами, причем, как и в земных базальтах, он концентрируется в плагиоклазах и дефицитен в апатитах и темноцветных породообразующих минералах (это справедливо и для породообразующих минералов ахондритов). В некоторых хондритах отмечается небольшой дефицит европия и для всей массы метеорита [593, 651]. Перераспределение Eu связано с резким преобладанием двухвалентной его формы. Высокое отношение  $Eu^{2+}/Eu^{3+}=33-79$  [610, 651] максимальное из известных. Оно свидетельствует о резко восстановительных условиях, что дает основание предполагать реальность фракционирования и иттербия в форме  $Yb^{2+}$ .

4. Аномалии в содержании церия, часто сопровождающиеся одновременным изменением и концентрации европия, скорее свидетельство первичной неоднородности, в то время как для европия — показатель метаморфогенного перераспределения.

оставим теперь распространенность РЗЭ в хондритах и породах, которые по данным современной петрологии и геологии являются кендами земной мантии. Таковыми считаются ультраосновные и складчатых поясов и срединных океанических хребтов, а также ксенолиты шпинелевых и гранатовых перидотитов, попадающие на поверхность при извержении базальтовых магм и образовании рлитовых трубок взрыва.

рис. 20 и 21 приведены данные о распределении РЗЭ в основных и основных породах в координатах "состав (отношение  $\text{La}/\text{Yb}$ ) – содержание РЗЭ" по всей доступной литературе.

$\text{La}/\text{Yb}$



2. Вариации отношения  $\text{La}/\text{Yb}$  и суммы РЗЭ в ультраосновных и основных породах континентов

1 – ультраосновные породы (богатые Mg разновидности ультрабазитов (гарцбургиты и пироксениты) и императорские перидотиты); 2 – дуниты; 3 – перидотиты (включая и ультраосновные перидотиты); 4 – силикатная фаза хондритов; 5 – пределы вариаций в ультрабазитах: а – Мончегорский плутон, б – массив Срик

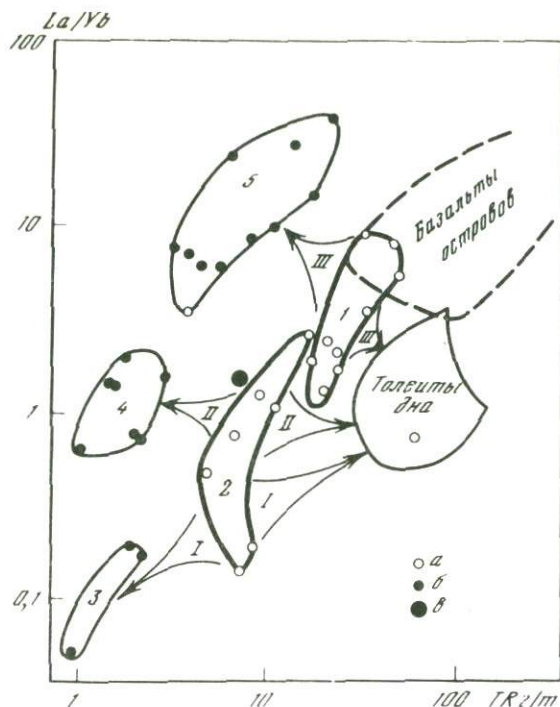


Рис. 21. Поля распространения РЗЭ в ультраосновных и основных породах океанических областей

1 – перцолиты и гранатовые пироксениты (включения) островов; 2 – перцолиты срединных океанических хребтов, 3 – гарцбургиты тех же хребтов, обогащенные тяжелыми лантаноидами; 4 – гарцбургиты тех же хребтов с V-образным составом РЗЭ; 5 – гарцбургиты островов; а – конкретные анализы перцолитов; б – то же для гарцбургитов; в – силикатная фаза кондритов; I, II и III – разные схемы разделения РЗЭ при плавлении перцолитов

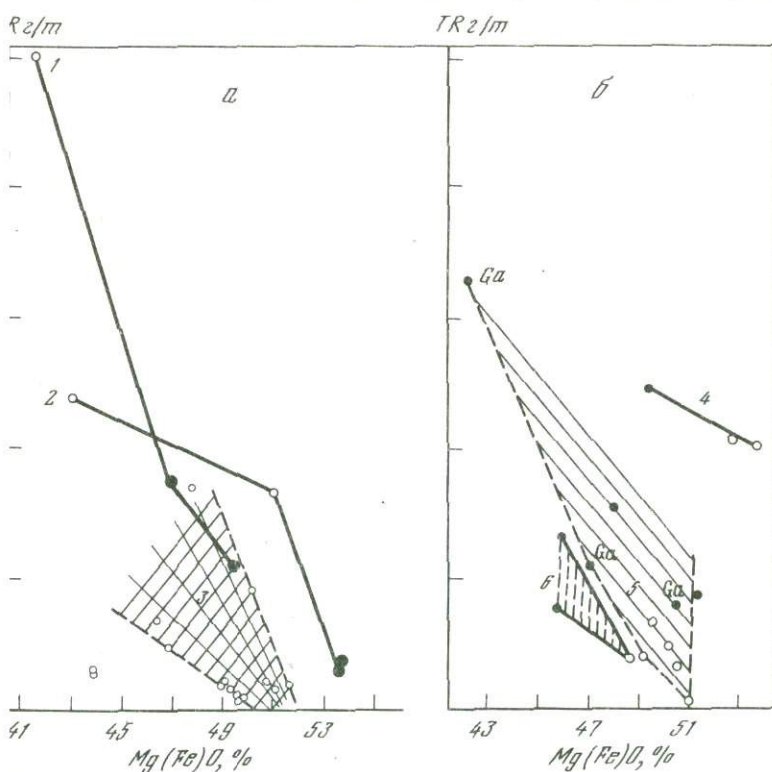
В частности, сведения по ультраосновным породам заимствованы из следующих работ: [23, 24, 489, 443, 444, 620, 445, 613, 11, 47, 437, 585, 616, 617, 31, 55, 57, 657, 678].

При этом данные Филпотса и других были учтены ориентировочным расчетом лантана по нормализованным графикам в предположении близости и степени накопления лантана и церия. Критический просмотр данных заставил исключить из рассмотрения ряд анализов по перидотитам океанических хребтов, приведенных в работах [47, 55] из-за завышения суммы РЗЭ, не контролируемой другими методами (колориметрия суммы РЗЭ, активационный анализ и др.). В дальнейшем эти результаты используются лишь для полуколичественной характеристики составов РЗЭ перидотитов.

Группирование ультрабазитов по полям редкоземельных диаграмм на обоих рисунках основано на взаимосвязи составов и содержания РЗЭ с петрохимическими особенностями этих пород. Как было показано [97, 128, 130, 683, 685], ультрабазиты океанических хреб-

разделяются по составу и петрохимическим характеристикам на группы: лерцолиты, представляющие наименее дифференцированное вещество верхней мантии, и гарцбургиты – наиболее магниально-остаточные продукты парциального плавления лерцолитов. Это изделение в дальнейшем было распространено и на континентальные ультраосновные породы [129]. В пределах океанических пород обе группы пород достаточно четко идентифицируются по соотношению  $MgO+FeO$ : для лерцолитов оно менее 49,5–50,5%, для гарцбургитов – больше этого значения. При исследовании РЗЭ в ультрабазитах была обнаружена взаимосвязь содержания РЗЭ с концентрацией  $MgO$  [130], что в принципе позволяло перейти к зависимости РЗЭ от суммы  $MgO+FeO$ .

На рис. 22 показано изменение содержания РЗЭ в зависимости от  $MgO+FeO$ . Как видно, среди океанических пород лерцолиты характе-



## 22. Корреляция содержания РЗЭ и $Mg(Fe)O$ в ультрабазитах

срединные океанические хребты и острова центральных частей океанов; породы континентальных областей и Коморских островов. Светлые значороды с относительным обогащением тяжелыми лантаноидами, закрашенс преобладанием легких лантаноидов в конкретной серии: 1 – Павла и Петра; 2 – Гавайские острова; 3 – срединные океанические; 4 – Коморские острова; 5 – континентальные перидотиты; 6 – Лизард; рнатовые перидотиты. Данные по  $Mg(Fe)O$  – [97, 437, 526, 613]

Таблица 21

Распределение РЗЭ в гарцбургитах срединных океанических хребтов и

Элемент	Атлантический океан				Индийский	
La	—	—	—	—	—	—
Ce	0,081	0,33	0,267	0,321	0,128	0,0817
Pr	—	—	—	—	—	—
Nd	0,209	0,0703	0,154	0,125	0,0595	0,0469
Sm	0,0573	0,0196	0,0408	0,0312	0,0153	0,0255
Eu	0,0181	0,0174	0,0661	0,0324	0,0161	0,0128
Gd	0,0942	0,0388	0,0694	0,0517	0,0350	0,0714
Tb	—	—	—	—	—	—
Dy	0,144	0,0724	0,107	0,0739	0,0498	0,146
Ho	—	—	—	—	—	—
Er	0,12	0,0629	0,100	0,0615	0,0521	0,127
Yb	0,175	0,0892	0,132	0,0859	0,0752	0,159
Lu	0,0276	0,0147	0,023	0,0142	0,0132	0,0255
Y	—	—	—	—	—	—
TR	2,2	1,46	2,0	1,53	1,0	1,95
Eu/Eu*	0,77	1,95	3,89	2,52	2,12	0,89
Mg(Fe)O, %	50,8	51,1	49,0	—	49,6	51,7

Источник

[657]

ризируются максимальными концентрациями РЗЭ, гарцбургиты минимальными. Такая же тенденция отмечается для ксенолитов лерцолитов и гарцбургитов Гавайских островов и Коморского архипелага. Кроме того, для перидотитов скал Св. Павла, континентальных областей содержание РЗЭ уменьшается с ростом Mg(Fe)O, хотя составы пород несколько смещены в лерцолитовую область по сравнению с границей разделения океанических пород.

Дополнительным контролем при группировании ультрабазитов на редкоземельных диаграммах служили данные об особенностях состава РЗЭ. Ранее было показано, что составы РЗЭ лерцолитов наименее дифференцированы по отношению к хондритам, а в гарцбургитах отмечается V-образный<sup>1</sup> тип соотношений РЗЭ [55, 130]. Такое же различие в составах РЗЭ обоих типов пород обнаружил Ши [657]. Кроме того, он отметил для V-образных соотношений избыточное содержание европия и нашел тип составов РЗЭ в некоторых гарцбургитах, подобный высокотемпературным перидотитам, т.е. с резким дефицитом легких лантаноидов (табл. 21). Все эти особенности использовались для выделения полей распространенности РЗЭ в ультрабазитах океанов. Те же принципы применены и для континен-

<sup>1</sup> Т.е. с дефицитом средних лантаноидов (Nd—Gd).

## островов (в г/т)

океан	Среднее	Включения в базальтовых лавах					
		Гавайские острова			Коморские острова		
—	—	0,53	0,49	—	0,925	0,73	0,49
0,0133	0,124	1,1	0,48	1,02	—	1,35	0,88
—	—	—	0,14	—	0,277	0,49	0,35
0,0153	0,097	—	0,85	0,611	1,36	1,93	1,51
0,0075	0,028	0,13	0,20	0,153	0,336	0,86	0,82
0,0059	0,024	0,048	0,067	0,049	0,103	0,35	0,25
0,0254	0,055	—	0,21	—	—	1,24	1,50
—	—	0,022	0,037	—	0,06	0,20	0,28
0,0598	0,093	—	—	0,104	0,318	1,33	1,86
—	—	—	0,038	—	0,048	0,28	0,37
0,0656	0,084	—	—	0,052	—	1,01	1,05
0,100	0,096	0,074	—	—	0,112	0,56	0,99
0,0176	0,0195	0,012	—	0,012	0,020	0,10	0,15
—	—	—	0,92	—	1,87	—	—
0,93	1,58	3,7	4,3	3,2	8,5	20	20,3
1,22	2,0	1,19	1,04	—	0,93	1,08	0,71
49,8	—	53,7	—	57,8	—	53,8	52,8
		[585]	[620]	[613]	[634]	[437]	

тальных гипербазитов. Совмещение обеих диаграмм рис. 20 и 21 позволяет наметить ряд особенностей в распределении РЗЭ ультраосновных и основных пород (рис. 23).

Прежде всего отмечается совпадение полей лерцолитов океанических хребтов и континентальных областей и близость их к хондритовому среднему, что дает основание считать эти породы наименее дифференцированными в отношении РЗЭ. Тот факт, что область распространенности РЗЭ лерцолитов окаймляется с одной стороны гарцбургитами или более магнезиальными разновидностями лерцолитов, а с другой — базальтами, позволяет говорить о схеме дифференциации РЗЭ по типу: лерцолит (исходное вещество верхней мантии) → базальт (легкоплавкая фаза) + гарцбургит (тугоплавкий остаток). Таким образом, распределение РЗЭ подтверждает главный петрологический вывод работы Л.В. Дмитриева и других [129] о близости состава вещества верхней мантии под океанами и континентами (на уровне шпинелевых парагенетических ассоциаций) и общности путей дифференциации. В этой связи заслуживают внимания значительные вариации состава РЗЭ в гранатовых перидотитах, что в какой-то степени сопоставимо с большими изменениями петрохимических характеристик этих пород по сравнению с остальными перидотитами. Так что, строго говоря, мантия континентов более изменчива по концентрации петрогенных элементов и распределению РЗЭ. Тем

Таблица 22

Расчет верхнемантийной "первичной" распространенности РЗЭ в лерцолитах (в г/т)

Элемент	Лерцолиты Срединно-Атлантического хребта						
La	—	—	—	—	—	—	—
Ce	1,493	0,738	6,06	1,45	0,307	0,255	0,329
Pr	—	—	—	—	—	—	—
Nd	1,025	0,587	6,73	1,34	0,568	0,873	0,463
Sm	0,318	0,231	2,48	0,458	0,247	0,299	0,697
Eu	0,139	0,116	0,467	0,158	0,0953	0,109	0,07
Gd	0,420	0,356	3,42	0,653	0,471	0,448	0,336
Tb	—	—	—	—	—	—	—
Dy	0,512	0,480	4,2	0,717	0,642	0,158	0,377
Ho	—	—	—	—	—	—	—
Er	0,368	0,334	2,92	0,485	0,505	0,396	0,247
Tu	—	—	—	—	—	—	—
Yb	0,445	0,358	3,04	0,520	0,568	0,441	0,254
Lu	0,068	0,053	0,42	0,076	0,086	0,066	0,037
Y	—	—	—	—	—	—	—
TR	9,2	6,9	61	11,4	8,5	7,5	4,9
Mg (FeO), %	50,3	46,5	47,5	—	—	—	46,8

Источник

[657]

не менее основная масса гранатовых перидотитов соответствует по составу лерцолитам и совмещение части поля РЗЭ гранатовых перидотитов с лерцолитами других генетических групп кажется закономерным (см. рис. 20). Группу гранатовых перидотитов и некоторые лерцолиты шпинелевой ассоциации, обогащенные легкими лантаноидами, по-видимому, также следует отнести к первичным образованиям в мантии, рассматривая их как возможный источник магм, несущих высокую концентрацию легких лантаноидов. Наконец, следует отметить близость распределения РЗЭ включений гранатовых пироксенитов, а также эклогитов к полю лерцолитов, что не исключает предположения о вероятном участии в генерации мантийных магм и этих пород [620], 256, 94, 299] (рис. 24).

Чтобы получить представление о "первичной" распространенности РЗЭ в верхней мантии, в табл. 22 суммированы данные анализов РЗЭ лерцолитов центрального поля диаграммы рис. 23. Можно заключить, что среднее содержание РЗЭ в верхней мантии в 2,5–3 раза более высокое, чем в силикатной фазе хондритов. Учитывая, что в гранатовых пироксенитах концентрация РЗЭ не уступает таковой лерцолитов, а в эклогитах в 1,5–2,0 и более раз выше (табл. 23),

Включения в лавах		Лерцолиты		Гранатовые лерцолиты из трубок		Среднее		
Гавайи	Коморы	Болгария	Урал	Р. Виктор	Обнаженная	для всех районов	для океанических хребтов	
1,2	0,63	1,38	1,3	1,8	—	3,2	1,05	—
3,5	2,7	2,61	1,7	3,3	2,14	7,0	2,4	1,51
—	—	0,76	—	0,60	—	0,8	0,4	—
—	—	2,75	1,5	2,4	1,18	3,9	2,0	1,66
0,84	0,97	1,05	0,20	0,88	0,263	1,2	0,53	0,605
0,30	0,36	0,44	—	—	0,089	0,33	0,20	0,165
1,2	1,5	1,51	0,25	0,90	0,32	1,9	0,76	0,87
0,19	0,20	0,39	—	0,19	—	0,29	—	—
—	—	1,31	0,15	0,95	0,423	1,6	1,0	1,07
—	—	0,37	—	0,24	—	0,4	—	—
—	—	1,07	—	0,47	0,204	1,1	0,68	0,75
—	—	0,12	—	—	—	0,16	—	—
0,57	0,34	0,81	0,55	0,57	—	0,95	0,68	0,80
0,088	0,050	0,15	—	—	—	0,11	—	0,11
—	—	—	6,3	4,8	—	—	—	—
24	17	24,5	14,2	17	8	32,8	17	—
43,2	51,1	49,4	35,07	—	49,6	42,5	—	—
[585]	[437]	[11]	[23]	[613]		Настоящая работа	—	—

можно думать, что распространенность РЗЭ в верхней мантии в 3–5 раз превышает хондритовый уровень. Это именно тот порядок величин, который предполагался как необходимое минимальное содержание РЗЭ в верхней мантии, чтобы процессы парциального плавления обеспечили наблюдаемые в базальтах концентрации РЗЭ. В таких расчетах исследователи опирались на известные значения коэффициентов распределения РЗЭ породообразующих минералов [450, 585]. Таким образом, анализ РЗЭ в ультрабазитах и оценки по  $K_{TR}$  в базальтах приводят к единому выводу о повышенной концентрации РЗЭ в верхней мантии. Подобное заключение предполагает, с одной стороны, наличие вертикальной зональности в распределении РЗЭ, с другой, — необходимость какого-то предшествующего процесса, обеспечившего концентрирование РЗЭ в верхней мантии.

В этой связи интересно, что поле состава и содержания РЗЭ океанических лерцолитов смещено в сторону относительного преобладания тяжелых лантаноидов и меньших сумм РЗЭ по сравнению с континентальными лерцолитами и ксенолитами лерцолитов океанических островов (см. рис. 23). Такое различие, очевидно, можно понять,

Таблица 23

Распределение РЗЭ в гранатовых пироксенитах и эклогитах (в г/т) (ксенолиты)

Элемент	Гранатовые пироксениты				Эклогиты		
	Сэлт Лайк Кратер, Гавайи			Обна- женная	Какануи	Робертс	Виктор
La	2,57	1,56	1,45	12	—	—	—
Ce	5,81	4,26	3,97	25,5	10,7	7,73	8,13
Pr	0,97	0,56	0,56	2,7	—	—	—
Nd	4,97	2,50	3,02	8,15	7,73	5,19	4,76
Sm	—	0,76	0,89	1,85	2,60	1,11	1,17
Eu	0,64	0,26	0,31	0,66	1,17	0,417	0,425
Gd	2,26	1,05	1,46	3,0	4,60	1,22	1,56
Tb	—	0,20	0,28	—	—	—	—
Dy	—	—	—	2,3	7,18	1,66	1,95
Ho	0,39	0,274	0,35	—	—	—	—
Er	1,0	0,87	0,80	1,4	5,14	1,50	1,33
Tu	0,14	0,089	0,12	—	—	—	—
Yb	0,73	0,65	0,74	1,5	5,08	1,95	1,31
Lu	—	—	0,96	—	—	0,363	—
Y	10,21	6,17	7,17	13,5	—	—	—
TR	33,6	20,7	23,7	55	100	39	38
Источник	[620]			Настоя- щая ра- бота	[613]		

если допустить, что океанические лерцолиты представляют вещество более глубинных частей верхней мантии по сравнению с континентальными аналогами. Это предположение хорошо согласуется с выводами геофизиков, тектонистов и петрологов, развивающими в последнее десятилетие концепцию "новой глобальной тектоники" и приводящими многочисленные аргументы в пользу подъема материала мантии

La/Yb

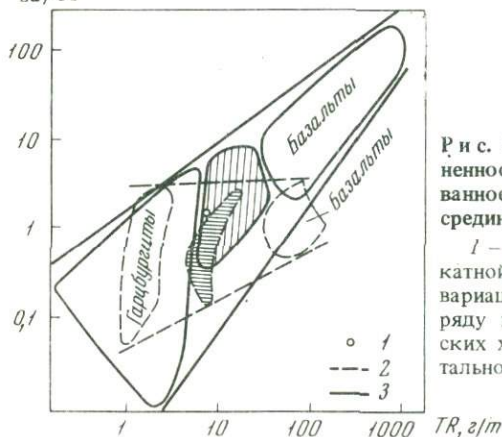


Рис. 23. Совпадение полей распространности РЗЭ в лерцолитах (заштрихованное) континентальных областей и срединных океанических хребтов

1 — распространность РЗЭ в силикатной фазе хондритов; 2 — пределы вариаций состава и содержания РЗЭ в ряду пород зоны срединных океанических хребтов; 3 — то же для континентальной зоны

в базальтовых лавах и кимберлитовых трубках)

Эклогиты							
Ягерс-фонген	Бесси	Сэлт Лайк	Делегейт	Робертс Виктор	Датоитс-пан	Япония	Обнаженная
—	—	—	3,6	4,2	7,4	1,8	6,1
10,9	14,1	6,25	14,1	9,7	37	9,5	14
—	—	—	2,5	1,6	5,4	0,7	2,1
6,37	8,13	4,18	11,7	5,6	20	3,4	7,7
1,08	2,17	1,22	3,8	1,49	4,9	1,45	1,96
0,353	0,827	0,475	1,25	0,46	1,44	0,70	0,53
0,893	2,41	1,61	5,2	1,7	4,7	2,1	2,1
—	—	—	0,75	0,25	0,75	0,32	0,3
0,568	1,97	1,82	5,7	—	—	—	1,4
—	—	—	1,0	0,45	1,33	0,39	—
0,256	0,808	0,955	2,8	1,6	2,9	1,11	1,05
—	—	—	0,41	0,22	0,46	0,14	—
0,193	0,721	0,885	2,0	1,6	2,3	1,13	1,1
0,031	0,101	—	0,32	0,26	—	0,16	—
—	—	—	27	8,8	23	9,2	5,4
28,7	46,6	30	82	40	116	34	44
[613]				[489]			Настоящая работа

под осевыми частями срединных океанических хребтов [681, 128, 129, 486, 683, 685 и др.].

Говоря более точно, разницу в составах РЗЭ лерцолитов океанических и континентальных областей следует рассматривать как результат расщепления мантийного (хондритового) состава РЗЭ в астеносфере. Есть основания предполагать существование вертикальной химической зональности в астеносфере, возникшей в ходе частичного выноса из ее нижних частей ряда легкоплавких и некогерентных элементов (Cs, Rb, K, Ba, Sr, U, Th, La . . . Sm, P, F, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и др.) и концентрирования их в верхних зонах астеносферы. Предположение основано на следующем.

1. Небольшая степень плавления в астеносфере признается как один из главных факторов возникновения зоны пониженных скоростей.

2. Значительная вертикальная мощность астеносферы (50–150 км) сопоставима с вертикальной протяженностью магматических очагов.

3. Расщепление состава РЗЭ, наблюдаемое в лерцолитах, наследуется и продуктами их парциального плавления: дефицит легких РЗЭ в океанических толеитах и избыток этих элементов в остальных базальтах.

4. Признаки дополнительного привноса легких РЗЭ и Rb в ряде континентальных лерцолитов и нарушение равновесия Sr<sup>87</sup>/Sr<sup>86</sup> между оливином и ортопироксеном в этих лерцолитах.

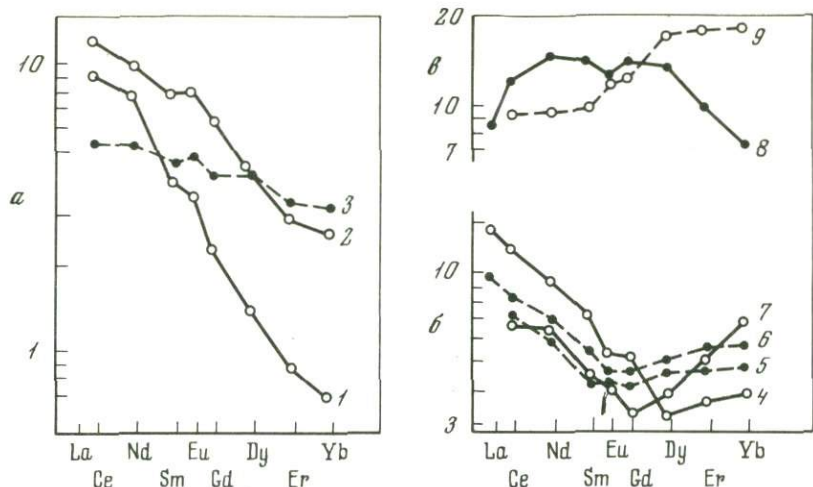


Рис. 24. Три типа составов РЗЭ в эклогитах

1 – Ягерсфонтен; 2 – Бесси (Япония); 3 – Сэлт Лайк (Гавайи); 4 – Обнаженная (Якутия); 5–7 – Роберт Виктор; 7 – Делегейт; 9 – Каканум

Допускается, что частичному плавлению в астеносфере подвержен прежде всего клинопироксен, коэффициенты распределения некогерентных элементов для которого наиболее точно отвечают эффекту перераспределения этих элементов в астеносфере. Основной механизм переноса элементов в астеносфере подобен зонному плавлению [93, 94, 684] в гравитационном поле ее вертикального разреза.

Верхние зоны астеносферы при малой степени парциального плавления являются источником для формирования натриевых и калиевых щелочных базальтов, ультраосновных – щелочных магм и кимберлитов, обогащенных в разной степени Cs, Rb, K, имеющих низкие K/Rb и более радиогенные значения  $Sr^{87}/Sr^{86}$ ,  $Pb^{207}/Pb^{206}$  и  $Pb^{208}/Pb^{206}$ . С более глубинными зонами астеносферы связана генерация толеитов океанических хребтов (дефицит Rb, K, Ba, La... Sm, низкие  $Sr^{87}/Sr^{86}$  и т.д.), а при малой степени плавления – редких типов щелочных базальтов (с пониженными  $Sr^{87}/Sr^{86}$  и  $\Sigma Ce/\Sigma Y$ ). Примером последних являются щелочные базальты юга Исландии и о-ва Вознесения. Между крайними типами магм возможны переходы в связи с наличием вертикальной зональности в астеносфере.

В связи с обсуждаемой проблемой следует напомнить, что изучение изменений термального режима Земли в геологическом времени привело Бирча к модели двухстадийной дифференциации мантии [385]. Особенности распределения щелочных элементов в базальтах и ультрабазитах океанического и континентального блока также предполагают необходимость подобной стадийности в развитии мантии [304 и др.]. Таким образом, ряд независимых данных свидетельствует о вероятности прохождения процесса первичного перераспределения редких элементов в мантии. Попытки исключить этот процесс

допущением значительного рассеивания щелочных элементов в сульфидной фазе ядра [536] должны учитывать отмеченное перераспределение РЗЭ.

Итак, суммируя данные по распространенности РЗЭ в верхней мантии, следует провести следующую градацию:

1. Наиболее обогащена суммой РЗЭ и легкими лантаноидами мантия под континентами (лерцолиты + гранатовые пироксениты + эклогиты).

2. Наименьшая концентрация РЗЭ при отчетливом дефиците легких РЗЭ характерна для лерцолитов срединных океанических хребтов.

3. Промежуточную группу между двумя отмеченными типами представляют лерцолитовые нодулы океанических островов, которые в среднем все же ближе по составу и содержанию РЗЭ к континентальной группе.

4. В целом различие в распространенности РЗЭ в ряду континентальные – островные – рифтовые лерцолиты отражает увеличение глубины источника вещества, т.е. вертикальную зональность в распределении РЗЭ в мантии (астеносфере).

### Поведение РЗЭ при парциальном плавлении в верхней мантии

Согласно экспериментальным данным для сухих систем и составов, примерно отвечающих лерцолитам [622,470–473], увеличение давления приводит к смене парагенезисов: плагиоклазовая ассоциация устойчива до глубин не более 30 км, шпинелевая – в интервале 30–60 км, гранатовая при еще больших глубинах. Вероятность плавления на глубинах более 30 км признается всеми петрологами. Наиболее спорной является возможность плавления на уровне плагиоклазовых ассоциаций. Кей и др. [519] допускают появление толеитовых магм на глубинах менее 30 км, Л.В. Дмитриев [128] считает это маловероятным. Суммируя результаты петрологического анализа, можно сделать следующие разграничения:

1. Для континентальных областей исключается возможность появления магм на уровне плагиоклазовых ассоциаций. Для них более вероятно говорить о плавлении гранатовых перидотитов и, быть может, о шпинелевых лерцолитах.

2. Для зоны океанических хребтов уверенно выделяется поле плавления шпинелевых ассоциаций и, вероятно, возможно предполагать плавление в пограничной области плагиоклазовых парагенезисов.

3. Для океанических островов, по-видимому, в целом условия близки к континентальным. Предполагается, например, зарождение толеитовых магм Гавайских островов на уровне глубин 60 км, т.е. в условиях шпинелевых парагенезисов.

4. Наконец, специфическую область представляет собой зона островных дуг, для которых вероятно плавление на уровне плагиоклазовых, шпинелевых и гранатовых ассоциаций.

Учитывая взаимосвязь глубин парциального плавления и типов парагенетических ассоциаций, можно сделать некоторые заключения о

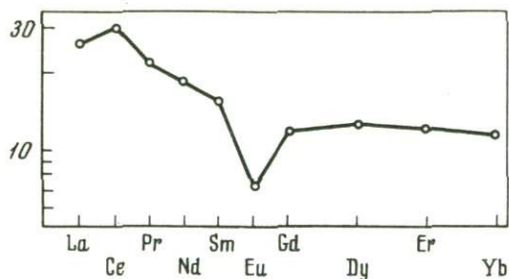


Рис. 25. Обогащенность легкими РЗЭ (при дефиците европия) в шпинели из перидотита срединных океанических хребтов в сравнении со средним составом РЗЭ хондритов

характере их влияния на перераспределение РЗЭ. Они сводятся к следующему. Как уже указывалось (рис. 12), трем типам парагенетических ассоциаций верхней мантии соответствуют свои, специфические для каждой глубины особенности составов РЗЭ в породообразующих минералах. А именно:

1. В плагиоклазовых ассоциациях, о которых можно судить по  $K_{TR}$  базальтовых и андезитовых магм, все темноцветные минералы — клинопироксены, амфиболы, ортопироксены и оливин — обогащены тяжелыми и средними лантаноидами, а легкие РЗЭ и европий концентрируются в плагиоклазах. Накопление легких РЗЭ отмечается и для фенокристаллов плагиоклаза океанических толеитов [657].

2. В шпинелевых парагенезисах для оливина и ортопироксена сохраняется та же тенденция, что и для фации меньших глубин, но в клинопироксене состав РЗЭ существенно изменяется в сторону увеличения доли легких лантаноидов (с максимумов на Ce—Sm). Шпинель из океанических перидотитов также обогащена легкими РЗЭ (рис. 25).

3. В гранатовых ассоциациях все три минерала — клинопироксен, ортопироксен и оливин — становятся носителями легких лантаноидов, а гранат — тяжелых РЗЭ.

Важно подчеркнуть, что реального распределения РЗЭ в минералах плагиоклазовых лерцолитов мы не знаем, а судим о них косвенно по минералам базальтов. Что касается сопоставления РЗЭ в шпинелевых и гранатовых ассоциациях лерцолитов, то они относятся либо к ксенолитам лав океанических островов, либо к обломкам в щелочных базальтах и кимберлитах континентальной зоны, и, следовательно, лишь в первом приближении эти закономерности можно распространить на мантию под срединными хребтами.

Допустив единство результата разделения РЗЭ в лерцолитах независимо от региональной их принадлежности, попробуем оценить влияние выплавления на характер РЗЭ в зависимости от глубины очагов в мантии. По величинам отношения  $K_{TR}$  пар минералов ( $D$ ) можно судить о порядке значений  $K_{TR}$  отдельных минералов. Напомним, что для всех уровней давлений сохраняется зависимость  $K_{TR}^{Cpx} > K_{TR}^{Opx} \sim K_{TR}^{Pl} > K_{TR}^{Ol}$ , т.е. главным носителем РЗЭ в мантии является клино-

пироксен (в обогащенных  $H_2O$  фациях к нему присоединяется амфибол). Подчиненное количество РЗЭ связано с ортопироксеном и плагиоклазом, а долю оливина при выплавлении можно не учитывать.

В соответствии с опытами по плавлению "пиролита" и результатами изучения порядка кристаллизации минералов в ликвидус-солидусной области базальтовых магм [123] изменение ликвидусных фаз с ростом давления отвечает ряду  $Ol-Opx-Cpx-Ga$ . Несмотря на то, что для разных базальтовых расплавов границы устойчивости минералов варьируют, качественный результат может быть интерпретирован так: при относительно низких давлениях, менее (9 кбар), в парциальном плавлении (или фракционной кристаллизации) участвуют два пироксена и плагиоклаз, при средних давлениях — два пироксена, при больших — главным образом, клинопироксен с подчиненным количеством других фаз. Для состава РЗЭ базальтового расплава это означает, что на уровне плагиоклазовых ассоциаций соотношение РЗЭ расплава определяется суммой легких РЗЭ плагиоклаза и средних и тяжелых РЗЭ обоих пироксенов. В итоге состав РЗЭ слабо дифференцирован в отношении исходного лерцолита. На уровне шпинелевых ассоциаций состав РЗЭ регулируется смесью легких РЗЭ клинопироксена и тяжелых РЗЭ ортопироксена и также поэтому сильно не отличается от исходного лерцолита. На больших глубинах в составе РЗЭ базальта должны преобладать легкие РЗЭ исходного клинопироксена. Таким образом, качественный итог увеличения глубины плавления сводится для РЗЭ к постепенному росту селективности составов РЗЭ выплавки в сторону преобладания легких лантаноидов. Этот эффект будет усиливаться за счет уменьшения степени плавления с ростом глубины очагов [449, 635].

Ниже на модели срединных океанических хребтов иллюстрируются сложность и дискуссионность вопроса о плавлении в мантии и одновременно индикаторные возможности РЗЭ.

Исходные данные суммированы в табл. 24. Лерцолиты океанических хребтов характеризуются суммой РЗЭ, близкой к среднему в хондритах. В составе РЗЭ отмечается небольшой дефицит легких лантаноидов. Гарцбургиты имеют более низкую сумму РЗЭ и разделяются на два типа, один из которых имеет V-образное соотношение РЗЭ [47, 55, 130, 657] и второй — с резким дефицитом легких лантаноидов [657]. Океанические толеиты и их разности с  $Al_2O_3 > 16\%$  и  $Al_2O_3 < 16\%$  отличаются повышенным содержанием РЗЭ при небольшом фракционировании состава РЗЭ с преобладанием легких РЗЭ в высокоглиноземистых базальтах.

При плавлении лерцолитов базальты должны обогащаться легкими РЗЭ, а гарцбургиты тяжелыми лантаноидами в сравнении с исходными лерцолитами. Этому отвечает лишь состав РЗЭ гарцбургитов второй группы (рис. 26). Резкий дефицит легких РЗЭ в гарцбургитах без каких-либо аномалий в соотношении европия и других РЗЭ свидетельствует в пользу среднеглубинного уровня формирования базальтового расплава в принятой модели, т.е. на уровне шпинелевых ассоциаций лерцолитов.

Вместе с тем приуроченность V-образных составов РЗЭ ряда гарцбургитов к рифтогенным структурам заставила искать объяснение и для них. Особенностью составов РЗЭ этих пород является резкая положительная аномалия европия, обнаруженная Ши, который и предложил модель их образования [657]. Сам факт фракционирования европия свидетельствует об участии плагиоклаза — единственной из известных кристаллических фаз, избирательно экстрагирующей этот элемент. Ши предположил, что плавление лерцолитов осуществляется на глубине 30 км, а остаточная фаза, в которой преобладают  $O1+Pl$  за счет плагиоклаза, приобретает избыток европия. Из-за сильной серпентинизации этих пород плагиоклаз обычно не идентифицируется петрографическими методами. В пироксенах и шпинели океанических перидотитов, однако, обнаружен дефицит европия (рис. 25), что указывает косвенно на вероятность участия плагиоклаза в исходном парагенезисе. Подтверждением схемы плавления Ши могла бы служить отрицательная аномалия европия в богатых глиноземом разностях толеитов, но она не обнаружена (см. табл. 24). Второе противоречие — в несоответствии отношений  $La/Yb$  или  $Ce/Yb$ : в лерцолитах эти отношения ниже, чем в толеитах и гарцбургитах. Таким образом, опираясь на средние составы РЗЭ лерцолитов и других пород, нельзя оценить реальность схемы плавления на малых глубинах, т.е. с участием плагиоклазовых парагенезисов.

Допустим, однако, что лерцолиты, наиболее обогащенные тяжелыми РЗЭ, относятся к шпинелевой фации глубин и являются исходными для модели плавления в первом варианте, а лерцолиты с относительным обогащением легкими РЗЭ служат исходными для плавления в плагиоклазовой ассоциации. Расчет показывает (см. рис. 21), что в таком случае из исходных лерцолитов получаются базальты с A-образным составом РЗЭ, а гарцбургиты с V-образным соотношением лантаноидов, т.е. разделение РЗЭ (за исключением Eu) вполне удовлетворяет второй модели. Эта взаимосвязь ультраосновных и основных пород схематически отражена на рис. 21.

Еще более сложный, не поддающийся интерпретации вариант представляет распределение РЗЭ в ультраосновных включениях лав Гавайских островов, где гарцбургиты и все типы лав более обогащены легкими лантаноидами по сравнению с лерцолитами. Возможно, это связано с тем, что данные для толеитов Гавайских вулканов, опубликованные Шиллингом и Винчестером [634, 637], относятся к средней серии стратифицированного разреза [545, 546] и более древние члены нижней серии окажутся аналогами океанических толеитов, т.е. с дефицитом легких лантаноидов. В подобной ситуации мы имели бы ряд по относительному увеличению легких лантаноидов в составе РЗЭ: толеиты — лерцолиты — гарцбургиты (эта гипотетическая взаимосвязь показана на рис. 21, модель III).

Разнообразие намеченных схем фракционирования РЗЭ и, в частности, противоположные тенденции в изменении состава РЗЭ в ультрабазитах между I и III моделями (см. рис. 21) указывают, что изучение поведения РЗЭ при парциальном плавлении в океанической

Таблица 24

Распространенность РЗЭ в ультраосновных и основных породах срединных океанических хребтов (в г/т)

Элемент	Среднее для толентов	Толенты с $Al_2O_3 < 16\%$	Богатые Al толентовые базальты	Лерцолиты			Гарцбургиты		
				среднее	среднее без образца АМЗ	обогащенные легкими РЗЭ	среднее	обогащенные европием	обогащенные тяжелыми РЗЭ
La	3,36	3,46	3,1	—	—	—	—	—	—
Ce	10,3	10,83	8,71	1,51	0,67	1,23	0,174	0,26	0,059
Pr	1,87	1,97	1,58	—	—	—	—	—	—
Nd	9,87	10,6	7,86	1,66	0,86	0,98	0,097	0,102	0,090
Sm	3,49	3,75	2,80	0,6054	0,29	0,335	0,028	0,0265	0,030
Eu	1,26	1,34	1,03	0,165	0,115	0,103	0,024	0,033	0,012
Gd	5,05	5,43	3,46	0,87	0,45	0,061	0,055	0,049	0,064
Tb	0,86	0,91	0,73	—	—	—	—	—	—
Dy	5,22	5,69	3,94	1,07	0,55	0,57	0,093	0,076	0,116
Ho	1,24	1,34	0,97	—	—	—	—	—	—
Er	3,48	3,72	2,82	0,75	0,39	0,40	0,084	0,069	0,104
Yb	3,20	3,49	2,43	0,80	0,43	0,44	0,096	0,095	0,145
Lu	0,49	0,55	0,39	0,115	0,064	0,066	0,095	0,016	0,0235
Y	31,7	34	24,5	—	—	—	—	—	—
TR	82	91,5	65,5	—	—	—	1,6	—	—
Ce/Yb	3,22	3,10	3,58	1,89	1,56	2,8	1,81	2,6	0,41
Число образцов	64	47	17	7	6	3	7	4	3

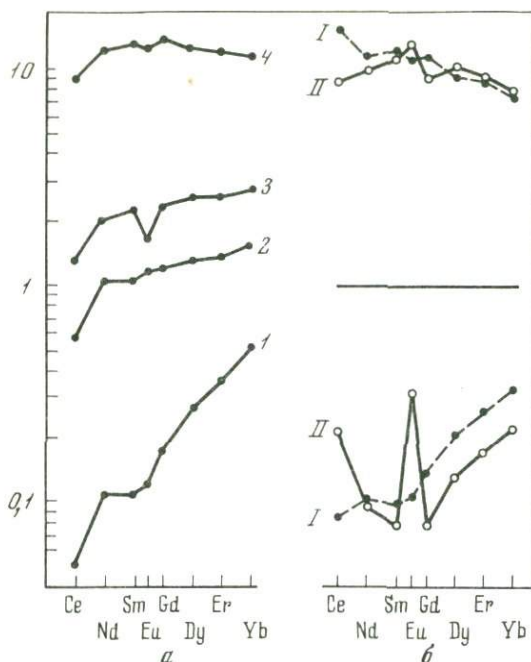


Рис. 26. Разделение РЗЭ при плавлении лерцолита в зоне срединных океанических хребтов

*a* – составы РЗЭ гарцбургита, обогащенного тяжелыми РЗЭ (1), среднего лерцолита (2 и 3) и среднего толеита (4) по отношению к составу РЗЭ силикатной фазы хондритов; *б* – составы РЗЭ гарцбургитов и толеитовых базальтов в сравнении с исходным лерцолитом: I – первая (шпинелевая) модель, II – вторая (плаггио-клазовая) модель

мантии еще далеко от завершения. Возможно, один путей – отказ от применения коэффициентов распределения РЗЭ минералов плаггио-клазовых ассоциаций к шпинелевым фациям пород, для которых можно предполагать меньшую степень контрастности коэффициентов распределения легких и тяжелых РЗЭ в клинопироксене.

### Распространенность РЗЭ в первичных магмах

Современная петрология среди базальтовых расплавов признает первичными толеитовые, высокоглиноземистые и щелочные магмы, что подтверждается как экспериментальными данными, так и статистикой распространения, взаимосвязью с геологическим строением, тектоникой и т.д. [472–474, 525 и др.]. Поскольку те же экспериментальные данные свидетельствуют о возможности появления базальтовых магм за счет глубинной фракционной кристаллизации, вопрос о выделении первичных магм более сложный и далеко не всегда разрешимый, что вносит определенную степень условности при попытках охарактеризовать распространенность РЗЭ в отдельных типах магм. Учитывая это обстоятельство, попытаемся опираться на конкретные районы магматизма и сравним распределение РЗЭ в однотипных в петрохимическом отношении породах.

Петрохимическое обоснование первичного характера океанических толеитов [47, 130 и др.] заключается в совпадении поля составов океанических базальтов с составами родоначальных магм вулканических провинций на диаграмме А.Н. Заварицкого (рис. 27). Обе

серии пород пересекают канонические линии фракционных базальтовых рядов, выделенных Заварицким (1950, рис. 28). Согласно петрохимической номенклатуре в пределах океанического сектора следует выделять первичные толеитовые магмы и высокоглиноземистые разновидности, очевидно, отвечающие вариациям в глубинах и условиях формирования очагов. Субщелочные и щелочные базальты почти целиком приурочены к океаническим островам. Три типа первичных магм выделены Куно и для островных дуг [525]. Аналогичные разновидности базальтов характерны и для различных районов континентов.

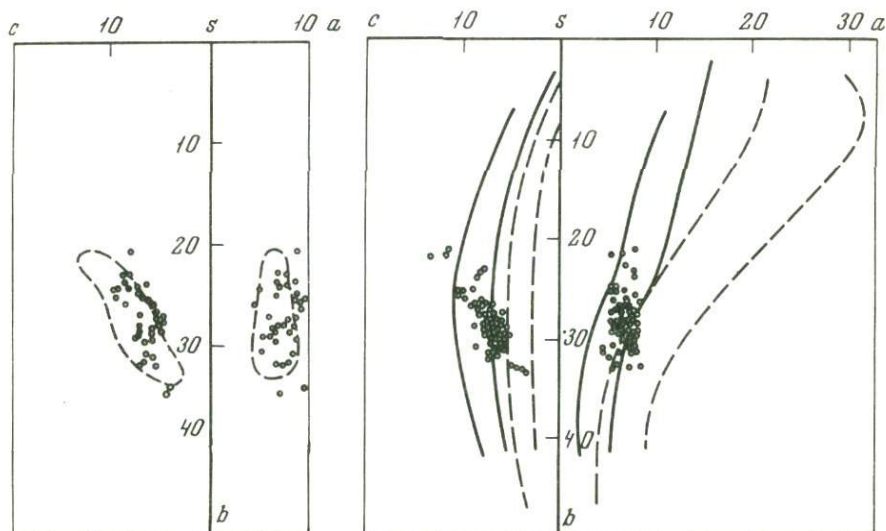


Рис. 27. Составы родоначальных магм различных вулканических провинций на диаграмме А.Н. Заварицкого. Пунктиром обведены поля точек океанических базальтов [130]

Рис. 28. Составы океанических базальтов на петрохимической диаграмме А.Н. Заварицкого [130]

Сплошные линии – известково-щелочные серии, пунктирные – щелочные серии

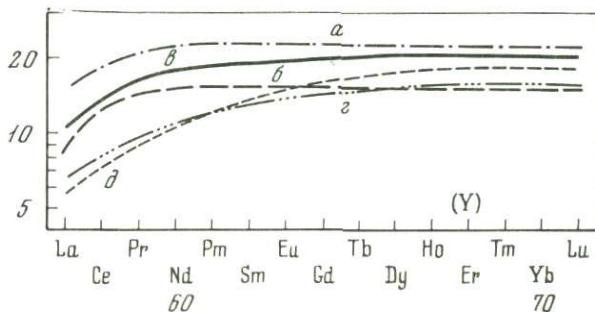


Рис. 29. Различия в среднем составе РЗЭ океанических толеитов Срединно-Атлантического хребта (а), Восточно-Тихоокеанского поднятия (б), хребта Карлсберг (в), Красного моря (г) и хребта Рейкьянис (д) [638]

Таблица 25  
Распределение РЗЭ в толентах островных дуг (в г/т)

Элемент	Соломоновы острова				Восточный Папуа				Маккуари	
La	3,3	5,2	10,8	2,3	3,5	4,0	6,6	4,2	5,3	
Ce	9,8	9,9	19,2	4,0	8,4	10,0	10,5	9,1	6,7	
Pr	1,4	1,9	3,5	0,92	0,92	1,4	1,4	1,6	1,9	
Nd	6,6	9,6	14,9	4,2	4,2	6,4	6,2	7,3	9,1	
Sm	3,1	3,2	—	1,2	1,2	2,4	2,4	2,7	2,8	
Eu	0,91	1,1	1,4	0,53	0,53	0,84	0,76	1,0	0,95	
Gd	4,2	4,2	4,0	1,6	1,6	3,4	3,2	4,8	3,8	
Tb	0,5	0,58	0,75	0,26	0,26	0,42	0,46,	0,48	0,65	
Dy	4,5	4,3	6,7	2,7	2,7	3,8	3,8	4,5	4,7	
Ho	1,1	0,91	1,3	0,55	0,55	0,8	0,87	1,0	0,98	
Er	2,4	2,0	3,2	1,25	1,25	2,1	2,0	2,5	2,3	
Tm	0,29	0,54	0,70	0,24	0,24	0,27	0,25	0,40	0,26	
Yb	2,5	2,2	3,6	1,5	1,5	2,2	2,1	2,7	2,3	
Lu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Y	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
TR	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Eu/Eu*	1,2	1,1	—	1,2	1,2	0,95	0,9	0,9	0,95	
Ce/Yb	3,9	4,5	5,3	2,7	5,6	4,5	5,0	3,4	2,9	

Источник

[515]

Таблица 25 (окончание)

Элемент	Новая Британия		Тонга	Япония					Среднее	Исландия	
La	1,1	2,5	0,74	—	—	1,46	3,3	4,32	3,74	2,97	—
Ce	2,6	5,8	2,2	3,8	7,43	3,74	6,63	11,42	7,72	7,90	6,30
Pr	0,44	0,81	0,36	—	—	—	—	—	1,44	—	—
Nd	2,3	4,2	1,9	4,03	6,47	4,35	7,21	14,6	6,92	6,30	5,58
Sm	1,0	1,6	0,87	1,48	—	1,53	2,46	5,36	2,40	2,17	1,96
Eu	0,43	0,59	0,40	0,592	0,847	0,58	0,786	1,66	0,845	0,861	0,77
Gd	1,9	1,6	1,2	—	—	2,12	3,28	7,23	3,31	2,98	2,55
Tb	0,22	0,34	0,23	—	—	—	—	—	0,48	—	—
Dy	1,9	2,5	1,6	2,70	3,99	2,58	4,03	8,70	3,79	3,56	3,84
Ho	0,40	0,55	0,42	—	—	—	—	—	0,91	—	—
Er	1,0	1,5	1,2	1,66	2,62	1,64	2,52	5,18	2,21	2,21	1,97
Tu	0,20	0,31	—	—	—	—	—	—	0,37	—	—
Yb	1,4	1,3	1,2	1,59	2,56	1,62	2,60	5,30	2,31	2,32	1,71
Lu	—	—	—	0,263	0,438	0,259	0,405	0,79	0,36	0,298	—
Y	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TR	—	—	—	—	—	—	—	—	57	—	—
Eu/Eu*	1,0	1,18	1,2	~1	~1	1,0	0,9	0,87	1,0	1,1	1,1
Ce/Yb	1,9	4,5	1,8	2,4	2,9	2,3	2,5	2,2	3,3	3,4	3,7
Источник	[429]		[611]	[560, 564]					[659]	[598, 599]	

Таблица 26

Распределение РЗЭ в континентальных толентах (в г/т)

Элемент	Сибирская платформа												
	базальты			недифференцированные траппы						дифференцированные траппы			
La	4,5	5,2	7,6	7,7	6,8	4,3	7,5	10,5	6,1	5,4	10,5	11	9,9
Ce	11	15	14	21	17	9,4	17	33	17	17	23	25	23,2
Pr	1,7	2,7	2,7	4,0	2,9	2,1	3,4	4,3	2,7	2,2	3,2	4,1	3,7
Nd	7,0	11	10	13	14	7,7	13	16	14	8,4	15,2	19	17,2
Sm	2,4	3,1	3,6	5,2	4,6	3,1	4,3	4,8	4,7	2,5	5,0	6,4	4,8
Eu	0,8	1,3	1,0	1,6	1,8	1,2	1,4	1,9	1,6	1,0	2,0	2,2	1,5
Gd	24	3,6	3,9	5,6	5,8	3,2	5,9	6,5	5,0	3,3	5,2	5,7	5,8
Tb	0,7	0,9	—	2,1	1,3	0,9	1,1	0,8	1,6	0,4	—	—	—
Dy	2,9	4,1	4,1	5,7	5,6	3,3	5,3	5,5	6,0	2,8	5,7	6,7	5,2
Ho	0,8	1,2	1,0	1,6	1,6	—	1,3	1,9	1,6	0,9	1,4	1,5	1,2
Er	1,9	3,0	2,0	3,7	3,3	2,0	3,2	3,6	2,9	1,8	2,9	3,9	3,2
Tu	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb	1,7	2,3	1,7	2,5	2,7	1,9	2,9	3,1	2,5	1,6	2,5	3,4	3,0
Lu	—	0,55	—	—	—	—	—	—	0,7	—	0,4	0,55	0,5
Y	18	26	19	35	34	29	26	40	29	22	28	35	30
TR	55	81	72	110	102	70	93	119	98	77	102	127	110
K, %	0,24	—	0,49	0,55	—	0,4	0,4	0,5	0,4	0,7	0,57	0,42	0,65

Источник

[33]

Таблица 26 (окончание)

Элемент	Нижняя Саксония, Гессен			Скаергаард*	W-1	Карро	Феррар	Ред Хил	Палисад	Исландия			Среднее
	базальты			габбро	диабазы						базальты		
La	6,8	9,0	10,6	5,6	9,8	-	-	-	-	-	-	-	7,7
Ce	22	28	31	12,1	23	19,6	25,8	25,4	24,4	20,17	19,92	14,68	20,3
Pr	3,5	3,9	3,3	1,88	3,4	-	-	-	-	-	-	-	3,1
Nd	17,7	23,0	16,7	9,2	15	13,1	15,0	14,6	15,4	13,64	13,44	10,91	13,7
Sm	5,6	5,9	4,5	2,51	3,6	3,41	3,48	3,38	3,74	4,03	3,95	3,16	4,1
Eu	1,2	1,0	1,0	1,04	1,11	-	0,98	0,83	1,12	1,28	1,16	0,069	1,30
Gd	4,7	6,4	5,0	2,88	4,0	-	-	3,38	3,54	6,07	4,72	4,04	4,65
Tb	-	0,9	-	0,44	0,65	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy	3,3	3,7	3,2	-	4,0	4,09	3,96	3,70	4,24	5,47	5,26	4,47	4,5
Ho	1,0	0,8	1,2	0,54	0,69	-	-	-	-	-	-	-	1,18
Er	1,7	2,4	2,3	1,45	2,4	2,38	2,36	2,22	2,35	3,44	3,05	2,81	2,45
Tu	0,6	0,4	0,6	0,20	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	1,4	1,9	2,0	1,2	2,1	2,34	2,35	2,33	2,16	-	2,74	2,35	2,45
Lu	0,5	0,5	0,6	0,19	0,35	-	-	-	-	-	-	-	0,4
Y	18	19	20	12,7	25	-	-	-	-	-	-	-	24
TR	88	107	102	55	-	-	-	-	-	-	-	-	91
K, %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Источник

\* Зона закалки.

[502]

[491]

[433]

[605, 606]

[598, 599]

-

Состав и содержание РЗЭ в толеитах (табл. 24–26) заметно варьируют. Детально изучены РЗЭ океанических толеитов [441, 442, 634, 636, 638, 640, 641, 519, 565, 47, 468, 607, 657, 408, 653, 591, 671 и др.]. Для большинства этих пород всеми авторами отмечается отчетливый дефицит легких лантаноидов, изменяющийся в соответствии с различиями петрохимических характеристик пород [47, 519]. Намечается тенденция перехода от пород с дефицитом легких РЗЭ к составам РЗЭ с некоторым обогащением этими элементами при удалении от зон срединных океанических хребтов. Обнаружено и влияние регионального фактора (рис. 29) [638, 671]. Толеиты островных дуг и низкокальциевые толеиты Исландии близки по соотношению РЗЭ к толеитам срединных океанических хребтов, хотя степень изменения состава РЗЭ по сравнению с хондритами в них меньше, чем в океанических разностях. Толеиты континентальных областей, имеющие повышенную концентрацию калия ( $K_2O = 0,3–1,2\%$ ), отличаются обогащением легкими лантаноидами. В целом для толеитовых пород независимо от формационной принадлежности существует довольно четкая корреляция состава РЗЭ и содержания калия (рис. 30). Исключение составляют лишь толеиты Гавайских островов и Исландии, характеризующиеся повышенным  $La/Yb$  и  $Ce/Yb$ .

Сведения по РЗЭ в высокоглиноземистых базальтах менее многочисленны (табл. 24 и 27). От океанических разновидностей к базальтам островных дуг и континентов постепенно увеличивается содержание РЗЭ и степень обогащения легкими РЗЭ. Изменения относительной концентрации европия не систематические, хотя в большинстве образцов отмечается небольшой дефицит этого элемента. Для высокоглиноземистых базальтов сохраняется корреляция состава РЗЭ с концентрацией калия, почти тождественная с наблюдаемой в толеитах нормальной серии (рис. 30).

Первичные щелочные базальтовые магмы характеризуются значительными вариациями щелочности. Так, например, эффузивные породы Великих Африканских разломов можно разделить [116, 571 и др.] на три серии, родоначальные магмы которых представлены оливин-базальтовыми расплавами умеренной щелочности (оливиновые базальты и пикритобазальты) и высокой натриевой (оливиновые и оливин-мелилитовые мелано-нефелиниты и базальты) и калиевой щелочности (мафуриты, катунгиты, угандиты и оливиновые меланонефелиниты). В отношении лав Гавайских островов мнения расходятся. Одни считают самостоятельными толеитовые, щелочно-базальтовые и мелилитовые группы пород [546, 637], другие полагают, что щелочные породы произошли при фракционной кристаллизации толеитовой магмы [534]. Щелочно-базальтовые серии острова Гоф, Коморского архипелага, имеющие сходство с гавайскими щелочными породами, рассматриваются как производные оливиновой щелочной магмы [437–440, 544, 694]. Петрологические и геохимические доказательства первичного характера магм разной щелочности находят подтверждение в экспериментальных исследованиях [475 и др.].

Элемент	Япония		Курильские острова, вулкан Ветровой	Камчатка		Стинс Маунтэн, Орегон		Среднее
				вулкан Карымский	вулкан Двор	серия В	серия Е	
La	9,05	5,86	8,0	8,9	11,7	13	15,8	10,3
Ce	19,2	10,2	15,6	16,6	22	30,7	41	22,2
Pr	—	—	2,5	2,8	3,6	—	—	—
Nd	16,3	9,05	12	12	18	22	29	16,9
Sm	4,16	2,56	3,7	3,7	5,4	4,28	6,19	4,29
Eu	1,28	0,93	1,2	1,1	1,1	1,57	1,57	1,36
Gd	4,34	3,07	4,8	4,7	5,4	7,35	6,2	5,13
Tb	—	—	0,8	—	1,0	0,76	1,05	—
Du	4,24	3,49	4,6	4,5	4,9	4,5	6,05	4,62
Ho	—	—	0,9	—	1,2	0,87	1,3	—
Er	2,36	2,14	2,14	2,2	2,8	2,9	2,5	2,6
Tu	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb	2,14	2,19	1,9	2,1	2,2	2,2	3,12	2,25
Lu	—	0,333	—	—	0,4	0,325	0,45	—
Y	—	—	22	24	29	—	—	—
ΣTR	~91	~63	80	85	110	~157	~152	100
La/Yb	4,2	2,7	4,2	4,2	5,3	5,9	5,1	4,6
Источник	[564]		Настоящая работа			[499]		—

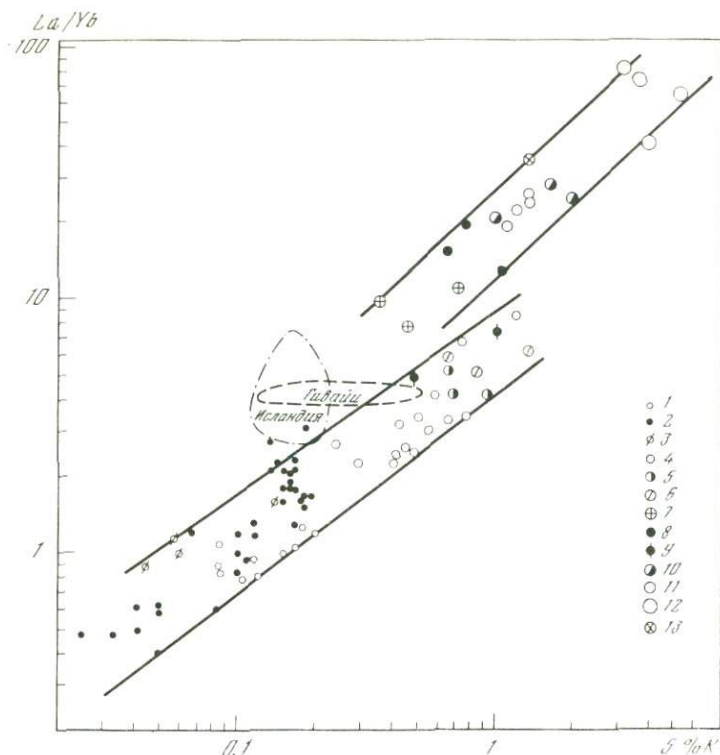


Рис. 30. Корреляция отношения  $La/Yb$  с концентрацией  $K$  в первичных магмах: толеитах, высокоглиноземистых и щелочных базальтах различных провинций

1 – толеиты океанического дна [519]; 2 – толеиты хребта Рейкьянис [641]; 3 – высокоглиноземистые разности толеитов океанических хребтов [519]; 4 – континентальные толеиты – траппы Сибирской платформы [33]; 5 – высокоглиноземистые базальты Курильских островов и Камчатки (табл. 27, 35); 6 – высокоглиноземистые и нормальные субщелочные базальты Стинс Маунтэн [499]; 7 – щелочные базальты Гавайских островов [634, 637]; 8 – пикриты и базальты серии умеренной щелочности Восточно-Африканского и Западно-Африканского рифтов и Коморских островов [114, 437]; 9 – субщелочные базальты Коморского архипелага и о-ва Сен-Поль [51, 437]; 10 – пикритовые базальты о-ва Гоф [694]; 11 – меллититовые базальты серии повышенной щелочности Восточно-Африканского рифта [144]; 12 – меланократовые разности калиевой щелочной серии Западного Африканского рифта [114]; 13 – оливиниовые мельтейгит-порфиры Тузьего полуострова [31]. Дополнительные сведения о содержании  $K$  заимствованы из работ [185, 220, 116, 544, 399 и др.]

Рассмотрим распределение РЗЭ в щелочных базальтоидных породах, особо обратив внимание на меланократовые разности, которые согласно петрологическим концепциям [123] являются более вероятными представителями первичных магм. В табл. 28 суммированы данные о РЗЭ в некоторых родоначальных щелочных базальтах.

Отмечается отчетливая корреляция состава РЗЭ с концентрацией калия. Однако тренд для щелочных магм иной, отличный от толеитовых пород и высокоглиноземных базальтов (рис. 30). Так же как и в других сериях первичных магм, увеличение роли легких лантаноидов параллелизуется с ростом суммы РЗЭ.

Трактовка отмеченных вариаций в распределении РЗЭ родоначальных магм должна учитывать по крайней мере влияние трех факторов, относительное значение которых, однако, трудно оценить. Во-первых, в соответствии с предположением о зональном распределении РЗЭ в верхней мантии (см. рис. 23) можно ожидать, что резкое разграничение полей корреляции  $La/Yb - K$  между океаническими и континентальными породами в толеитовой серии (рис. 30) отражает первичную обогащенность тяжелыми лантаноидами лерцолитом океанического сектора по сравнению с относительным преобладанием легких РЗЭ в их континентальных аналогах. Последнее справедливо и для щелочных родоначальных магм, обогащенных легкими РЗЭ.

Во-вторых, необходимо учитывать изменение в глубинности заложения очагов плавления, с чем связана степень плавления и селективности составов РЗЭ исходных магм. Различие трендов корреляции  $La/Yb - K$  континентальных толеитов и щелочно-базальтовых магм, очевидно, показатель влияния именно этого фактора. Последнее подчеркивается и увеличением наклона графика  $La/Yb - K$  в щелочной серии, свидетельствующим о более резком изменении состава РЗЭ в расплавах этой серии.

Таким образом, корреляция состава (и содержания) РЗЭ с концентрацией калия служит эмпирическим подтверждением зависимости распределения РЗЭ в базальтовых выплавках от щелочности возникающего расплава.

Наконец нельзя исключать влияние эффекта глубинной фракционной кристаллизации расплавов, роль которой признается важной, например, для вариаций состава трапповых магм [220]. Отмечается также изменение состава и содержания РЗЭ между толеитовыми и высокоглиноземистыми базальтами как результат фракционной кристаллизации [519]. Поэтому можно считать, что в пределах океанической и континентальной групп толеитовых и щелочных магм какая-то степень вариаций распространенности РЗЭ обусловлена процессами кристаллизации.

Поскольку эффекты парциального плавления и фракционной кристаллизации взаимно связаны, более определенно можно судить об их влиянии при введении дополнительных критериев. Одним из таких критериев среди РЗЭ может рассматриваться относительная концентрация европия.

Расчет показывает, что для всех мантийных магм и для первичного материала верхней мантии относительное содержание европия в пределах  $\pm 20\%$  (интервала сходимости данных разных методов) тождественно с концентрацией этого элемента в хондритах. Отклонение отношения  $Eu/Eu^*$  на большую величину следует рассматривать как

Таблица 28

Распределение РЗЭ в первичных щелочных базальтах (в г/т)

Элемент	Пикри- товый базальт	Базальт	Мелили- товый пикрит	Оливино- вый ме- ллитит	Пикри- товый ба- зальт	Катун- гиты	Уган- диты
	Восточно- Африканский рифт				Западно- Африканский рифт		
La	36,4	31,2	46	63	43	202	100
Ce	75,8	61	97	145	94	440	220
Pr	7,9	8,4	10	13,3	11	41	21
Nd	33,2	30	40	53,5	43	170	80
Sm	6,7	6,3	6,5	10,5	8,1	23	12,4
Eu	1,9	1,7	1,7	2,5	2,0	6,0	2,9
Gd	6,4	6,7	6,0	8,0	7,3	13	8,8
Tb	1,1	1,2	—	—	—	—	—
Dy	4,2	4,9	4,0	5,9	4,7	5,9	6,2
Ho	0,8	1,2	—	—	—	—	—
Er	2,56	2,8	2,6	2,7	3,0	4,0	3,3
Tu	—	—	—	—	—	—	—
Yb	1,8	2,0	2,2	2,3	2,0	2,45	2,4
Lu	—	—	—	—	—	—	—
Y	26	26	28	29	30	38	28
TR	206	185	250	340	250	955	483
K, %	0,76	0,65	1,07	1,55	1,1	3,15	3,9
La/Yb	20	15,6	21	27,4	21,5	79	42
Eu/Eu*	0,91	0,83	0,91	0,83	0,81	1,03	0,82
Источник	[114]						

признак участия данной породы в процессах фракционной кристаллизации (с участием полевых шпатов; не исключено, что подобный эффект возникает и при кристаллизации меллита или лейцита).

Как видно из табл. 28, подавляющая масса базальтов и их пикри-  
товых разностей имеет мангийное соотношение  $Eu/Eu^*$ .

Вместе с тем среди базальтов встречены аномалии состава РЗЭ: обогащение легкими лантаноидами при пониженных суммарных концентрациях РЗЭ в толеитах Гавайских островов, Исландии и района Афар, которые фиксируются и на графике рис. 30 [634, 640, 641]. Шиллинг связывает их с особенностями состава РЗЭ источников, предполагая смешение материала плавления астеносферы и горячих пятен мантии. Идеи гибридизированных магм противопоставляются соображения о возможности неравновесного плавления, неоднородности состава источников [534, 598, 599].

Оценка первичной распространенности РЗЭ в масси-

Пикрит	Оливиновый базальт	Оливиновые базальты	Анкаромит	Оливиновые пикритовые базальты		Оливиновые мельтейгит-порфиры	
о-в Гоф		Гавайские острова		Коморские острова		Кольский п-в	
13,8	24	13,3	17,8	13,9	12,0	27,06	57,5
21,2	37,8	—	—	—	23,76	42,81	110
—	—	4,9	4,6	5,7	4,54	7,91	12
15,9	32,3	21,5	20,7	25,8	16,92	26,67	49
2,92	5,13	4,8	4,4	5,3	5,73	7,14	9,2
1,19	1,78	1,55	1,48	1,8	1,82	2,14	2,1
2,5	5,25	—	—	—	6,47	9,38	6,9
0,23	0,59	0,69	0,66	0,79	1,21	1,50	—
2,37	3,65	3,8	4,0	4,6	5,64	5,89	3,9
—	—	0,68	0,64	1,64	1,38	1,17	—
—	—	—	—	—	3,64	2,95	2,0
—	—	—	0,27	0,20	0,61	0,50	—
0,65	0,84	1,7	1,63	1,40	2,46	2,11	1,6
0,20	0,36	0,28	0,24	0,20	0,45	0,41	—
—	—	19,3	18,8	18,5	25	32,3	23
76	138	117	130	127	112	170	280
0,98	1,62	0,45	0,70	0,35	0,48	1,04	1,37
21	28,5	7,8	11	10	4,9	13	36
1,18	1,09	1,07	1,1	1,11	0,96	0,84	0,81
[694]		[634, 637]		[437, 439]		[31]	

вах ультраосновных щелочных пород и карбонатов основана на близости их среднего химического состава к наименее дифференцированному типу пород жильной серии этих массивов — оливиновым мельтейгит-порфирам [223], которые в свою очередь сильно не отличаются от среднего состава мелилитового базальта по Дэли [185]. По составу и концентрации РЗЭ оливиновые мельтейгит-порфиры аналогичны мелилитовым породам повышенной щелочности Восточно-Африканского рифта (табл. 28). Относительное содержание европия близко к мантийному ( $Eu/Eu^*=0,81$ ). На диаграмме La/Yb — К они также попадают в поле родоначальных мелилитовых магм (рис. 30).

Кимберлиты (табл. 29) характеризуются резкими колебаниями концентрации (52–910 г/т) и состава РЗЭ (La/Yb — 27–166), что свидетельствует о зависимости от щелочности расплавов и затрудняет оценку первичной распространенности РЗЭ в этих магмах. Изменения

Таблица 29

Распределение РЗЭ в кимберлитах различных трубок (в г/т)

Элемент	Обнажен- ная	Удачная	Великан	Банан- Коро, Гвинея	Млахаи	Муадун	Дьюит- спан	Премьер	Де Бирс		Робертс Виктор	
	Якутия											
La	143	64	190	13,5	106	43	26	200	26	—	—	—
Ce	240	120	345	16	196	66	72	510	—	147	68,1	207
Pr	26	13	32	3,0	22	8,3	6,6	36	9,0	—	—	—
Nd	85,5	45	125	9,3	78	31	40	134	24	85,6	110	91,8
Sm	17,1	8,2	18	2,1	10,6	3,76	5,6	11,6	7,0	12,5	15,6	13,5
Eu	5,1	1,9	—	—	2,8	0,86	1,39	0,28	2,0	3,67	3,92	3,61
Gd	12,3	6,5	15	1,3	7,7	2,34	8,9	5,3	5,2	—	9,48	—
Tb	—	—	—	—	0,83	0,185	—	—	0,58	—	—	—
Dy	6,8	4,1	10	1,1	—	—	—	—	—	3,77	4,51	4,27
Ho	—	—	—	—	0,503	0,322	—	0,63	0,67	—	—	—
Er	3,4	2,5	5,5	0,4	1,34	2,05	—	1,38	0,87	1,15	1,45	1,36
Tu	—	—	—	—	0,14	0,327	0,22	0,22	—	—	—	—
Yb	2,6	1,8	4,1	0,5	0,71	3,75	1,18	1,20	0,96	0,707	0,874	0,842
Lu	—	—	—	—	0,087	0,545	0,19	0,16	—	0,148	0,124	0,146
Y	26	20	50	4,6	13,1	12	7,3	12,9	4,9	—	—	—
TR	570	290	800	52	442	176	180	910	136	—	—	—
La/Yb	55	36	46,5	30	149	11,5	22	166	27	—	—	—
Источник	Настоящая работа				[442]			[489]		[613]		

состава РЗЭ в аксессуарных минералах кимберлитов при вариациях щелочности в них косвенно указывают на зависимость от петрохимических особенностей кимберлитов [144]. В.В. Бурков и Е.К. Подпороина [75] предполагают, что среднее содержание РЗЭ в "цементе" кимберлитовых брекчий близко к 400–700 г/т. Из рис. 31 видно, что в большинстве кимберлитов распространенность РЗЭ соответствует области составов и содержаний РЗЭ первичных щелочно-базальтовых магм.

Заканчивая обзор распределения РЗЭ в родоначальных мантийных магмах, следует отметить, что в соответствии с изменением щелочности исходных расплавов все они выстраиваются по РЗЭ в единый достаточно однородный ряд, непосредственным продолжением которого является поле распространенности РЗЭ континентальных и островных лерцолитов и гранатовых пироксенитов (рис. 31). Особо выделяются лишь океанические толеиты, что коррелируется с аналогичным смещением поля РЗЭ лерцолитов океанических хребтов. Различие в концентрации РЗЭ щелочно-базальтовых и толеитовых расплавов отражает две главные особенности геохимии РЗЭ, которые будут отмечаться и во всех остальных типах природных процессов.

1. Экспериментально подтвержденные экстрагирующие свойства щелочных систем в отношении РЗЭ, что обусловлено понижением коэффициентов распределения РЗЭ породообразующих минералов и большей устойчивостью РЗЭ в самих щелочных расплавах.

2. Максимальное накопление РЗЭ в существенно калиевых щелочных магмах по сравнению с остальными базальтовыми расплавами, свидетельствующие о более разном изменении  $K_{TR}$  и гораздо большем экстрагирующем действии калия по сравнению с натрием. Как следует из рис. 26 и 31, в среднем контрастность в содержании РЗЭ между лерцолитами и базальтами соответствует примерно 10-кратному накоплению РЗЭ в последних.

Андезитовые расплавы островных дуг и других районов в настоящее время выделяются как самостоятельный тип первичных магм [475, 527 и др.]. Геохимические данные по изотопам стронция и свинца противоречивы [494 и др.]. Ряд авторов настаивают на производном от базальтов генезисе андезитов, опираясь на стратификацию вулканов [410 и др.].

Критерий водонасыщения магм, определяющий тип выплавки, не влияет существенно на распределение РЗЭ (согласно экспериментальным оценкам степень сродства РЗЭ к  $H_2O$  весьма мала). Это позволяет применять индикаторные возможности РЗЭ для расшифровки генезиса андезитов. По составу РЗЭ андезиты разделяются на две группы [515], комплементарные толеитам и высокотитаноносным базальтам (рис. 39). Первичный или вторичный характер андезитов в обоих случаях определяется по "европиевому" критерию. При тождестве отношения  $Eu/Eu^*$  базальтам и хондритам андезиты, очевидно, следует относить к первичным выплавкам. В ряде случаев в андезитах и близких к ним породах (андезито-базальтах и андезито-дацитах)

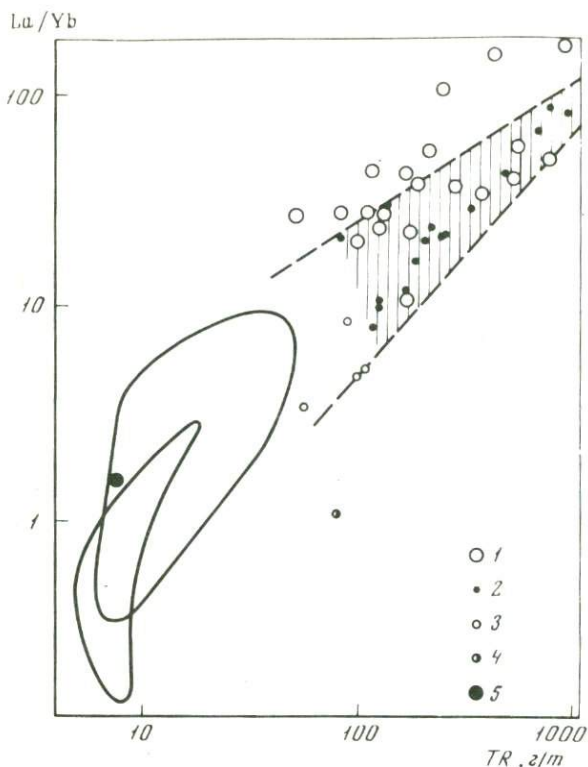


Рис. 31. Распределение РЗЭ в первичных базальтовых магмах и кимберлитах в сравнении с полями распространенности РЗЭ в лерцолитах

1 — кимберлиты; 2 — щелочно-базальтовые пикритовые магмы континентальных областей и океанических островов; 3 — толеиты и высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг; 4 — толеиты океанического дна; 5 — силикатная фаза хондритов

обнаруживается избыток или дефицит европия, что указывает на образование этих пород за счет фракционной кристаллизации. Например, отчетливый дефицит европия встречен в исландитах — породах андезитовой группы.

### Поведение РЗЭ при фракционной кристаллизации расплавов

Эмпирически эффект разделения РЗЭ при фракционной кристаллизации магматических расплавов установлен еще в начале 60-х годов [18, 21, 22, 25, 142, 189, 6, 674 и др.]. Более строгое доказательство он получил при анализе РЗЭ в однофазных стратифицированных массивах [33, 491 и др.].

Первоначально объяснение фракционирования РЗЭ в комагматических сериях пород основывалось на предположении о значительном рассеивании РЗЭ в породообразующих минералах и о вероятности преимущественного накопления тяжелых лантаноидов в темноветных минералах — Fe и Mg [24]. Реальное подтверждение это нашло лишь после анализа РЗЭ в породообразующих минералах и расчета баланса РЗЭ в интрузивных породах [6, 30, 674, 675 и др.]. Так, Алексиев с сотрудниками нашел, что в гранитоидах Витошского плутона на породообразующие минералы приходится от 71 до 95% суммы РЗЭ

породы. Алексиев и Тоуэлл отметили также различие составов РЗЭ в породообразующих светлоцветных и темноцветных минералах и изменение распределения РЗЭ в одноименных минералах между интрузивными фазами. Тоуэлл впервые обнаружил избирательное фракционирование европия в минералах Южно-Калифорнийского батолита, его накопление в плагиоклазах и калиевом полевом шпате и дефицит в других минералах. Аналогичный эффект был найден для минералов Зекарской габбро-диоритовой интрузии [30].

Количественную трактовку разделение РЗЭ получило, однако, позже, после оценки величин коэффициентов распределения РЗЭ в породообразующих минералах, впервые определенных Шнетцлером и Филлотсом [648] и Онюма и другими [600]. На основе  $K_{TR}$  породообразующих минералов удалось объяснить специфику распределения РЗЭ в некоторых интрузивных [49, 491] и эффузивных [114, 694, 437] сериях пород. А в начале 70-х годов были намечены контуры общей теории разделения РЗЭ при фракционной кристаллизации магматических расплавов [53]. Базируясь на величинах  $K_{TR}$  и изменении масс кристаллизующихся породообразующих минералов, можно было выделить два этапа дифференциации: ранний, на котором распределение РЗЭ всецело регулируется  $K_{TR}$  породообразующих минералов, и поздний, на котором содержание РЗЭ становится избыточным и перераспределение РЗЭ определяется аксессуарными фазами. Дальнейшая конкретизация стала возможной, когда выяснилось, что на заключительных этапах кристаллизации расплавов поведение РЗЭ существенно корректируется режимом летучих компонентов [60].

Главные тенденции в разделение РЗЭ при фракционной кристаллизации магматических расплавов определяются следующими факторами:

1. Для подавляющей массы мантийных магм базальтового или ультраосновного состава на глубинах менее 50–60 км главным ликвидным минералом является оливин [123, 672]. Это экспериментальное положение подтверждается постоянным присутствием фенокристаллов оливина в щелочно-базальтовых лавах, во многих толеитовых базальтах и в кимберлитах, аккумуляцией оливина в нижних частях расслоенных основных и ультраосновных интрузий [545, 97, 440, 220, 617 и др.]. Поскольку величины  $K_{TR}$  для всех лантаноидов в оливине составляют около 0,01 (см. табл. 14), кристаллизация и гравитационное отделение оливина означает существенное накопление РЗЭ в остаточном расплаве. Различия в величинах  $K_{TR}$  легких, средних и тяжелых РЗЭ невелики, так что дифференциация РЗЭ по составу слабая, хотя и направлена в сторону относительного преобладания легких лантаноидов в расплаве. Итак, за счет кристаллизации оливина прежде всего изменяется общая концентрация РЗЭ в комагматических сериях.

2. Вторую группу минералов, кристаллизующих вместе с оливином или несколько позже него, составляют орто- и клинопироксены. В зависимости от состава магм последние могут быть и самостоятельными ранними фазами кристаллизации базальтовых расплавов. Например, некоторые типы базальтовых лав Исландии [641] содержат фенокристаллы клинопироксена. Коэффициенты распределения РЗЭ

обоих пироксенов в 10–100 раз выше, чем для оливина ( $K_{TR} = n \cdot 10^{-1}$ ), значит, влияния кристаллизации обоих минералов менее существенны для изменений массы РЗЭ в расплаве. Спецификой обоих пироксенов является резкое различие в величинах  $K_{TR}$  легких и тяжелых лантаноидов ( $K_{La} \ll K_{Gd} \ll K_{Yb}$ ). Таким образом, за счет фракционной кристаллизации пироксенов достигается прежде всего разделение лантаноидов с преимущественной фиксацией тяжелых лантаноидов в твердых фазах и накоплением легких РЗЭ в остаточном расплаве.

3. Третью группу минералов, кристаллизующихся совместно с оливином или пироксенами, составляют плагиоклазы. Для всех магм  $K_{TR}$  плагиоклазов заметно ниже единицы ( $K_{TR} = n \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$ ) и в большинстве случаев для легких лантаноидов значения  $K$  больше, чем для тяжелых. Это означает, что фракционная кристаллизация плагиоклазов способствует накоплению суммы РЗЭ в расплаве и рассеиванию легких лантаноидов в твердой фазе.

Таблица 30  
Величины  $D_{Eu}$  плагиоклазов

Тип эффузива	Океанический толеит	Андезитобазальт	Андезит	Дациит	Щелочной базальт	Калиевый шпат из риодацита
$D_{Eu}$	5,6	2,3	7,4	13,3	8,5–9,7	78

Исключительное значение кристаллизация плагиоклазов имеет для перераспределения европия. Как видно из табл. 30, величины  $K_{Eu}$  в несколько раз превышают значения  $K_{Sm}$  и  $K_{Gd}$ , возрастая с 2,3 до 13,3–8,5 с понижением температур кристаллизации расплавов. Максимум наблюдается в калиевых полевых шпатах, где  $D_{Eu} = K_{Eu}/0,5(K_{Sm} + K_{Gd}) = K_{Eu}/K_{Eu}^*$  достигает 78.

При кристаллизации плагиоклазов европий избирательно накапливается в породах ранних этапов кристаллизации. Вследствие этого относительное содержание этого элемента в расплаве существенно сокращается. В итоге поздние фазы и фации пород должны иметь пониженное значение отношений  $Eu/Eu^*$ . Этот признак (дефицит  $Eu$ ) – характерная особенность серий фракционной кристаллизации, в которых участвуют полевые шпаты. Постепенное падение относительной концентрации европия к конечным продуктам кристаллизации расплавов доказано как для кислых комагматических серий пород [675], так и для базальтоидных – разной щелочности, включая и агпайтовые щелочные массивы [228, 33, 114, 113, 437, 694]. Разница в относительной концентрации европия может служить в качестве фундаментального классификационного признака генетического подразделения пород: в первичных мантийных магмах и сериях пород, формировавшихся в ходе фракционной кристаллизации только темноцветных породообразующих минералов, нормативное содержание ев-

ропия близко или тождественно хондритовому ( $Eu/Eu^* \approx 1$ ); в породах, образовавшихся при фракционной кристаллизации породообразующих минералов с участием плагиоклазов, должны существовать аномалии относительного содержания европия. Этот признак в сочетании с данными по составу и содержанию РЗЭ позволяет надежно разделять близкие по петрографическим характеристикам типы пород. Например, в ряде массивов нефелиновых сиенитов отношение  $Eu/Eu^*$  близко к единице: Контозерский ( $Eu/Eu^* = 0,94$ ), Хибинский ( $Eu/Eu^* = 1,1$ ), Ловозерский ( $Eu/Eu^* = 0,94$ ); в других отношении  $Eu/Eu^*$  заметно ниже: Сахарийокский [ $Eu/Eu^* = 0,55$ ], Илимауссакский ( $Eu/Eu^* = 0,44$ ). Далее, если в габброидах ранней фазы массива Гремяха-Вырмес отношение  $Eu/Eu^* = 2,2$  (признак ранней кристаллизации с участием плагиоклазов), то в более молодых нефелиновых сиенитах и ийолитах этого же массива отношение  $Eu/Eu^*$  падает до 0,74, что типично для остаточных дифференциатов. Избыток европия отмечается также в авгитовых сиенитах Илимауссак ( $Eu/Eu^* = 1,55$ ), в габбро-норитах Мончегорского плутона ( $Eu/Eu^* = 1,28$ ), дефицит европия встречен в щелочных гранитах Кейв ( $Eu/Eu^* = 0,38$ ) и др.

Суммируя итог совместной кристаллизации плагиоклазов и темноцветных минералов на ранних этапах фракционной кристаллизации магм, можно заключить, что:

а) эффективное значение коэффициентов кристаллизации РЗЭ между твердыми фазами и расплавом будет меньше единицы и все РЗЭ должны накапливаться в остаточном расплаве;

б) поскольку плагиоклазы на ранних этапах фракционной кристаллизации магм являются единственными минералами, относительно обогащенными легкими лантаноидами, то из-за низких  $K_{TR}$  они лишь частично компенсируют рассеивание тяжелых лантаноидов в клино- и ортопироксенах. А в целом состав расплава изменяется в пользу относительного обогащения легкими РЗЭ, в то время как в продуктах кристаллизации должны преобладать более тяжелые лантаноиды.

Таким образом, ранний этап кристаллизации различных магм сопровождается накоплением легких РЗЭ и суммы РЗЭ в остаточных расплавах. Это означает, что содержание РЗЭ в одноименных породообразующих минералах должно увеличиваться от ранних к более поздним фациям или фазам, одновременно будет возрастать концентрация РЗЭ и в самих породах, что в действительности и наблюдается (табл. 31). С другой стороны, вследствие более интенсивного роста концентрации легких РЗЭ в остаточных расплавах содержание РЗЭ в светлоцветных минералах, рассеивающих легкие лантаноиды, должно увеличиваться быстрее, чем в темноцветных, в составе которых преобладают тяжелые РЗЭ. Данные по изменению содержания РЗЭ породообразующих минералов в последовательных интрузивных фазах разных массивов подтверждают это (табл. 32).

Итак, общей тенденцией перераспределения РЗЭ в ходе начальных этапов фракционной кристаллизации является последовательное накопление суммы РЗЭ, и легких лантаноидов особенно, в каждой

Таблица 31

Возрастание концентрации РЗЭ в минералах и породах от ранних к поздним фазам и фациям (в г/т)

Порода, фаза	Содержание РЗЭ			
	в породе	в клинопироксене	в амфиболе	в плагиоклазе
Витошский плутон [8]				
Габбро, I фаза	72	—	60	79
Моноцит, II фаза	142	—	232	94
Сиенит, III фаза	161	—	364	108
Граносиенит, IV фаза	163	—	—	153
Южно-Калифорнийский батолит [675]				
Габбро, I фаза	58	—	—	10,5
Гранит, IV фаза	175	—	—	60,5
Квиранская интрузия [49]				
Габбро, I фаза	110	170	—	30
То же	102	—	192	45
Габбро, II фаза	115	187	—	81
Габбро-монокит, II фаза	170	220	—	107

последующей фазе или фации. Это справедливо для магм мантийного и корового происхождения, для серий интрузивных и эффузивных пород (рис. 32–36).

Из подобного перераспределения РЗЭ закономерен ряд следствий.

1. По мере кристаллизации первыми избыточными компонентами расплавов становятся легкие лантаноиды, которые должны выделяться в виде аксессуарных минералов в твердую фазу. Это означает, что в балансе РЗЭ последовательно кристаллизующихся пород будет происходить изменение в сторону увеличения роли РЗЭ, не связанных с породообразующими минералами. Данные, суммированные в табл. 33, подтверждают это.

2. Вследствие удаления главной массы компонентов, входящих в состав темноцветных минералов, на ранних этапах кристаллизации, в породах более поздних этапов должна увеличиваться доля РЗЭ, рассеянных в светлоцветных минералах. Действительно, в балансе РЗЭ пород более поздних фаз и фаций среди породообразующих минералов возрастает роль калиевых минералов (табл. 33).

3. Максимальное удаление легких лантаноидов в твердые фазы аксессуарных минералов и плагиоклазов на промежуточных этапах фракционной кристаллизации способствует относительному обогащению остаточных расплавов тяжелыми лантаноидами, т.е. проявляется инверсия состава РЗЭ (рис. 35, 36).

Таким образом, полный цикл фракционной кристаллизации состоит из инверсионного (схематически трехэтапного) перераспределения РЗЭ

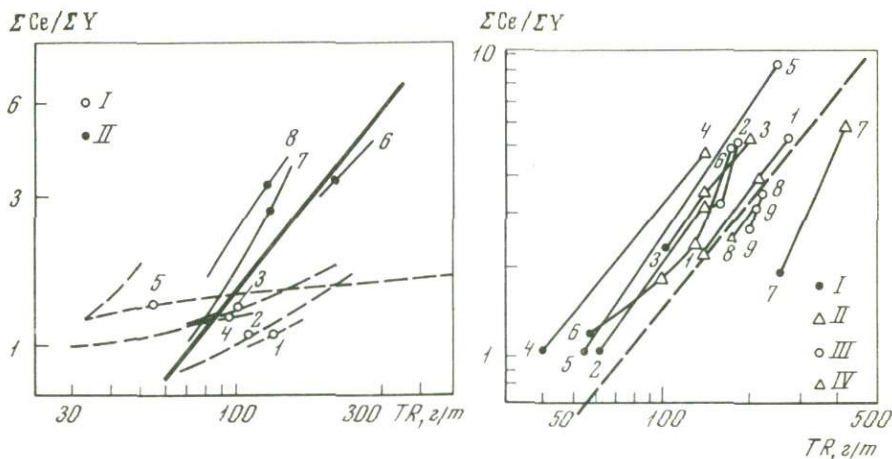


Рис. 32. Три типа фракционирования РЗЭ в комагматических сериях пород внутри отдельных фаз или однофазных массивов, производных толеитовой континентальной (I) и щелочно-базальтовой (II) магм

Кружками показаны средние значения отношения и суммы РЗЭ для фазы или массива; I тип – слабое изменение  $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$  при больших вариациях суммы РЗЭ: 1 – Падунская, 2 – Аламджахская, 3 – Норильская, дифференцированные трапповые интрузии [33], II – инверсионное распределение суммы РЗЭ почти без изменения состава РЗЭ; 4 – первая фаза Квиранской интрузии [49], 5 – Скаергаардская интрузия [491], III тип – резкое увеличение  $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$  и суммы РЗЭ в щелочных сериях: 6 – первая фаза массива Сандык [142], 7 – первая фаза массива Гремяха-Вырмес, 8 – габброиды Елетьюзерского массива на Кольском полуострове [52]

Рис. 33. Распределение РЗЭ в ранних и промежуточных интрузивных фазах гранитоидов

1 – Россенский; 2 – Витошский; 3 – Планский; 4 – Монастырский; 5 – Елишко-Бошульский плутоны; 6 – Южно-Калифорнийский батолит; 7 – Сусамырский батолит; 8 – массивы Коккудуктебе, 9 – Сары-Адыр. I – габбро, габбродиориты первой фазы; II – гранодиориты, танолиты, монцодиориты, монциты; III – граниты, граносиениты; IV – адамеллиты. Данные заимствованы из работ [8, 24, 25, 39, 189, 675]

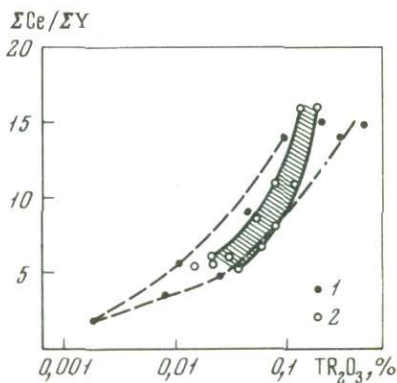


Рис. 34. Дифференциация РЗЭ в массивах ультраосновных щелочных пород [31]

1 – оливиниты и пироксениты; 2 – нефелиновые пироксениты, мельтейгиты, ийолиты, ийолит-уртиты, сиениты

Таблица 32

Различие в интенсивности накопления РЗЭ в салических и фемических минералах интрузивных пород

Массив	Отношение фаз	Плагиоклазы	Амфиболы	Пироксены
Витонский плутон	$\frac{2}{1}$	1,19	3,87	—
	$\frac{3}{2}$	1,15	1,57	—
	$\frac{4}{3}$	1,41	—	—
Южно-Калифорнийский батолит	$\frac{4}{1}$	5,76	—	—
Квиранская интрузия*	$\frac{2}{1}$	2,67–3,56	—	0,92–1,29

\* Сопоставлены щелочные габброиды и габбро.

Таблица 33

Изменение доли порообразующих минералов в балансе РЗЭ магматических пород

Порода	% РЗЭ в порообразующих минералах	% РЗЭ	
		фемические	салические
Хондриты	3–17	—	—
Перидотиты	97	97	—
Базальтоидные серии			
Габбро	90–99	68–77	13–30
Эссексит-порфирит	88	75	13
Биотитовые габбро	69–90	41–54	28–36
Габбро-монзонит	79	44	35
Габбро-диорит	73	31	42
Диориты	84–87	35–36	48–52
Агпайтовые нефелиновые сиениты	4–54	—	—
Гранитоидные и другие серии			
Амфиболовое габбро	70–95	—	—
Тоналиты	95	—	—
Монцодиориты	72	27	45
Монзониты	64–71	27	28
Гранодиориты	63–74	—	—
Граносиениты	80	—	—
Сиениты	84	—	—
Граниты	38–43	9–25	17–29
Щелочной гранит	1	0,2	0,8

с максимумом суммы РЗЭ и легких лантаноидов на промежуточных этапах кристаллизации.

Анализ РЗЭ в различных комагматических сериях пород, производных процесса фракционной кристаллизации, позволяет конкретизировать намеченную схему.

Океанические толеиты затронуты лишь частично фракционной кристаллизацией. Отмечается закономерное изменение относительного

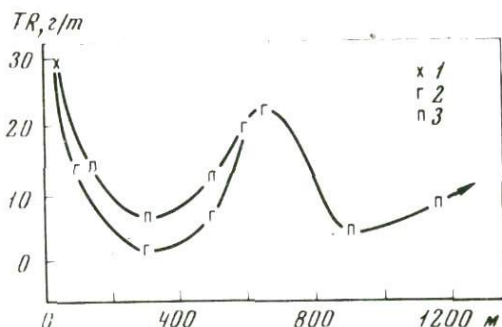


Рис. 35. Инверсия концентрации РЗЭ в разрезе Мончегорского ультраосновного массива [57]

1 — габбро-нориты нижней приконтактной зоны; 2 — перидотиты; 3 — пироксениты

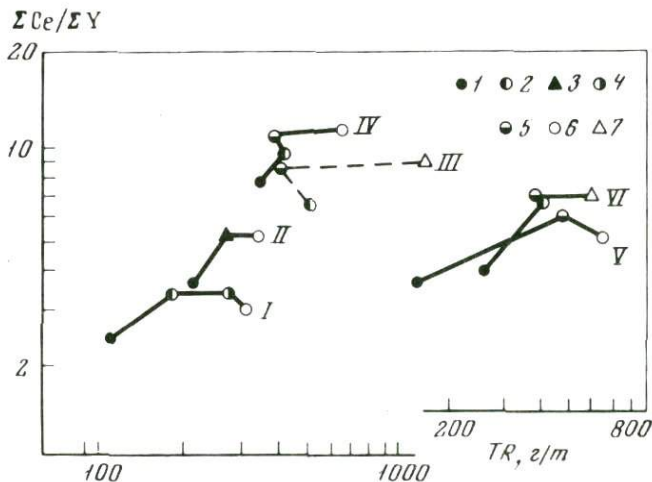


Рис. 36. Инверсия в составе РЗЭ эффузивных и интрузивной (III) щелочных сериях

I — гавайская серия [634, 637]; II — серия умеренной щелочности Восточно-Африканского рифта [114]; III — интрузивная серия повышенной щелочности Восточно-Африканского рифта [114]; IV — геосинклинальная серия [500, 502]; V — о-в Гоф [694]; VI — эффузивная серия повышенной щелочности Восточно-Африканского рифта [114]. 1 — щелочные базальты; 2 — нефелиниты, ийолиты; 3 — андезиты-базальты, андезиты, трахиандезиты; 4 — гавайиты, муджериты; 5 — фонолиты, нефелиновые сиениты; 6 — трахиты; 7 — карбонаты

Таблица 34

Распределение РЗЭ в дифференцированных трапových интрузиях Сибири (в г/т) [33]

№ проб	Порода	La	Ce	Nd	Sm
Черногорская интрузия					
1	Габбро-диорит зоны верхнего контакта	19,5	41	24	6,8
2	Диорит-пегматит	24	53	36	12
3	Габбро-диорит	14	30	21	6,7
4	Безоливиновый габбро-долерит	12	24	17	6,0
5	Оливиновый габбро-долерит	10	24	17	5,2
6	Оливин-биотитовый габбро-долерит	8,7	22	13	4,0
7	Пикритовый габбро-долерит	5,8	14	8,1	2,6
8	Такситовый габбро-долерит	4,6	12	8,3	2,8
9	Габбро-долерит зоны нижнего контакта	25	6,7	5,0	1,8
Аламджакская интрузия					
1	Долериты эндоконтакта кровли	9,5	23	17,5	5,2
41	Долериты с биотитом и кварцем	11,5	24	15	4,9
69	Гранофир	21	60	48	14,5
2086	Щелочное габбро	24	55	35	7,9
115	Ферро-габбро	13,5	32	22	7,1
87	"	13	36	22	7,0
76	Нормальные габбро-долериты	4,9	13	9,3	2,8
65	Троктолитовые долериты	4,7	9,4	7,1	1,8
Падунская интрузия					
4	Микродолериты кровли	9,0	20	15	3,9
5	Габбро-пегматит	10,4	22,5	19	4,7
6	"	15	34	28	7,5
7	Офитовые габбро-долериты	14	34	25	8,5
8	Такситовые габбро-долериты	7,5	22	19	7,5
9	Троктолитовые габбро-долериты	9,5	21,5	16	6,0
10	Микродолериты подошвы	8,7	21,5	14,5	4,3

содержания европия и состава РЗЭ между высокоглиноземистыми базальтами и нормальными оливиновыми толеитами [47, 519]. Избыток европия в высокоглиноземистых базальтах и обратная корреляция между Sr и Yb (рис. 37) свидетельствуют об участии плагиоклаза в процессах фракционной кристаллизации. Продуктом более глубокой дифференциации толеитовых расплавов являются некоторые габбро океанических хребтов [567, 657, 570 и др.]. Низкие концентрации РЗЭ (30–50 г/т), резкая обогащенность евро-

Eu	Cd	Dy	Er	Lu	Yb	Y	TR
----	----	----	----	----	----	---	----

Черногорская интрузия

2,3	6,2	6,0	2,7	2,1	0,29	24	144
4,0	8,9	11,0	4,8	3,6	—	47	220
2,7	6,5	7,7	3,6	2,3	—	35	136
1,9	5,8	6,2	3,0	2,5	—	27	110
2,6	6,8	7,2	4,3	4,3	0,4	39	127
1,5	4,4	4,9	2,5	2,3	—	24	93
—	2,8	3,0	—	—	—	—	55
1,2	3,0	3,5	1,7	1,5	—	16	59
0,5	1,9	2,2	1,1	0,8	—	8,5	30

Аламджакская интрузия

1,2	6,6	5,8	3,0	2,5	—	30	110
1,5	5,3	5,7	3,7	2,8	—	38	119
3,5	17	11,7	7,5	4,8	0,7	48	245
1,7	7,9	2,9	1,2	0,5	—	12	195
2,1	8,3	7,5	5,1	8,4	1,6	35	153
2,1	9,6	7,3	4,5	3,1	—	38	153
1,1	3,7	3,9	2,4	2,2	—	23	68
0,95	2,7	3,2	2,0	1,4	—	22	59

Падунская интрузия

0,8	4,1	5,2	2,6	2,4	0,4	25	93
—	4,9	6,2	3,2	2,8	—	29	110
—	8,4	9,1	4,8	4,3	—	45	170
3,0	7,5	9,2	5,0	4,3	0,6	45	160
—	5,3	5,3	4,1	3,6	—	38	119
2,2	5,9	5,5	3,5	3,1	—	31	110
2,3	4,8	0,5	3,7	3,3	0,6	34	110

прием и отчетливый дефицит легких РЗЭ по сравнению со средним составом РЗЭ океанических толеитов — показатели принадлежности габбро к продуктам раннего этапа кристаллизационной дифференциации толеитовых расплавов.

Континентальные толеиты характеризуются как внутрикамерной, так и глубинной фракционной кристаллизацией. Примером первого являются дифференцированные трапшвые интрузии Сибирской платформы (табл. 34) или Скаергаардская интрузия [491], в которых

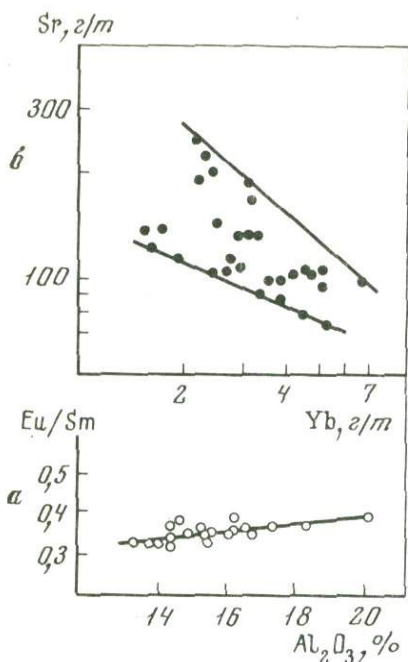


Рис. 37. Изменение содержания Eu (а) и соотношения Sr/Yb (б) в океанических толеитах [519]

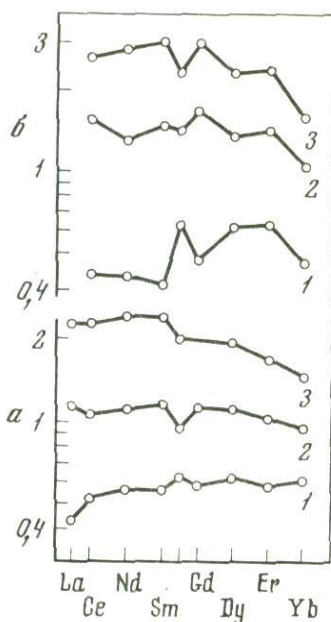


Рис. 38. Дифференциация РЗЭ в Черногорской (а) и Аламджахской (б) трапových интрузиях

1 – нижние, обогащенные оливином зоны; 2 – габбро-долериты промежуточных серий; 3 – гранофиры или диорит-пегматиты. Составы пород сопоставлены со средним соотношением РЗЭ в интрузиях [33]

хорошо проявлен ранний этап фракционной кристаллизации от такситовых, или троктолитовых, габбро до гранофириров или диорит-пегматитов (рис. 38). Кристаллизация оливина в этих интрузиях способствует преимущественному изменению концентрации РЗЭ при сравнительно слабых вариациях состава РЗЭ. Отмечается отчетливое перераспределение европия между ранними и поздними продуктами кристаллизации. Примером глубинной дифференциации могут служить субщелочные разности базальтов траповой формации Норильского района, обогащенные суммой РЗЭ и легкими лантаноидами при дефиците европия ( $Eu/Eu^* = 0,78-0,81$ ) по сравнению с нормальными траппами.

Толетовая серия островных дуг представлена рядом пород базальты – андезито-базальты – андезиты с составами РЗЭ, близкими к среднему в хондритах (рис. 39). Дифференциация РЗЭ по составу и содержанию невелика. Дацинты штата Вашингтон (крайний северо-запад США), обогащенные тяжелыми лантаноидами, оказались компле-

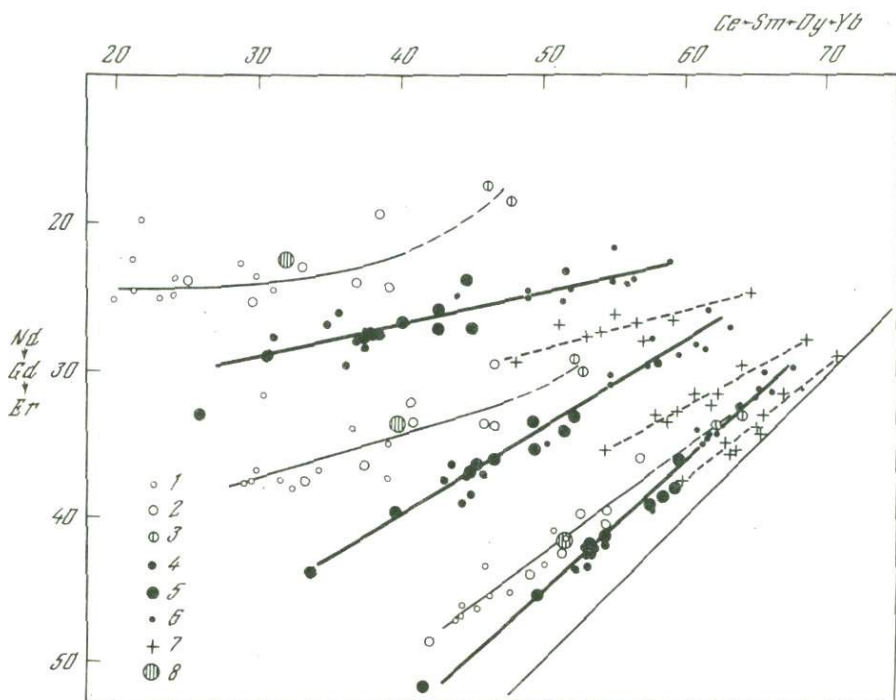


Рис. 39. Три типа комплементарных соотношений в трех комагматических сериях пород островных дуг, сопоставленные на семикомпонентной диаграмме по методу [34]

1 – толеиты; 2 – андезиты и андезито-базальты толеитовой группы; 3 – дациты штата Вашингтон (США); 4 – высокоглиноземистые базальты; 5 – андезиты; 6 – дациты и липариты; 7 – щелочные базальты, муджериты, трахиандезиты; 8 – хондриты. Исходные данные [587, 421, 560, 564, 611, 665–667, 515, 429, 430] и данные автора (табл. 35)

ментарными по составу РЗЭ с толеитовой серией островных дуг (рис. 39). Не ясно, однако, оправдано ли геологически подобное сопоставление.

Континентальные и островные щелочно-базальтовые серии, данные по РЗЭ для которых суммированы на рис. 32 и 36, отличаются значительной дифференциацией состава и содержания РЗЭ. Во всех случаях отмечена инверсия в соотношении РЗЭ. В резко щелочных натриевых сериях она отражается переломом графиков пропорциональности состава ( $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$  или  $\text{La}/\text{Yb}$ ) и концентрации РЗЭ. Тяжелыми лантаноидами обогащены лишь самые поздние дифференциаты (трахиты или карбонатиты), занимающие резко подчиненное место в объеме эффузивных или интрузивных серий.

Сопоставление разделения РЗЭ в толеитовых и щелочно-базальтовых комагматических сериях (рис. 32) позволяет отметить более контрастное изменение состава РЗЭ в щелочно-базальтовых эффузивных и интрузивных сериях, с чем, очевидно, и связана возможность

появления инверсии состава РЗЭ в конечных дифференциатах этих серий. Единственно возможное объяснение различия в интенсивности разделения РЗЭ толеитовых и щелочно-базальтовых серий – влияние щелочности на величины  $K_{TR}$  породообразующих минералов (см. табл. 13 и 14). Оптимальная разница в коэффициентах распределения легких и тяжелых РЗЭ в темноцветных минералах щелочных пород реализуется в большей интенсивности фракционирования РЗЭ. В этом состоит уточнение принятой схемы дифференциации РЗЭ при фракционной кристаллизации, касающееся базальтовых магм.

Еще более резкое разделение РЗЭ отмечается в интрузивных фазах гранитных батолитов (рис. 40 и 41). Новое здесь заключается в том, что инверсия состава и содержания РЗЭ обычно приурочена к промежуточным фазам, а не только к остаточным расплавам. Поскольку  $K_{TR}$  минералов кислых расплавов менее контрастны, чем щелочно-базальтовых магм, решающее значение, по-видимому, приобретает другой фактор – подчиненная масса темноцветных минералов, кристаллизующихся из этих расплавов. В этом случае возможности для рассеивания тяжелых лантаноидов в породообразующих

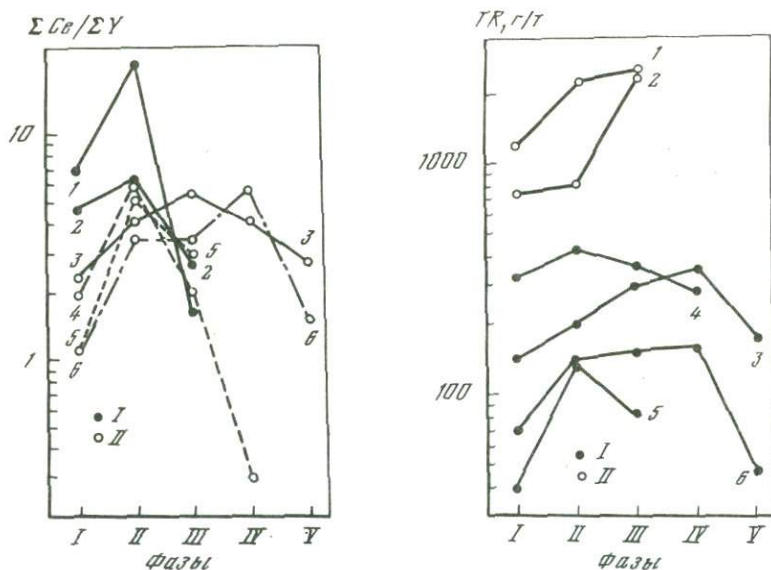


Рис. 40. Относительное обогащение тяжелыми РЗЭ (инверсия) в заключительных фазах щелочных (I) и кислых (II) интрузий

1 – Ловозерский щелочной массив; 2 – серия щелочные сиениты – граносиениты – щелочные граниты северо-восточной Тувы; дифференцированные гранитные интрузии; 3 – Росенский плутон; 4 – Сусамырский батолит; 5 – Монастырские высоты; 6 – Витошский плутон. Исходные данные заимствованы из работ [25, 112, 8, 189 и др.]

Рис. 41. Изменение содержания РЗЭ по интрузивным фазам некоторых гранитоидных (I) и щелочных (II) массивов. Нумерацию массивов см. на рис. 40

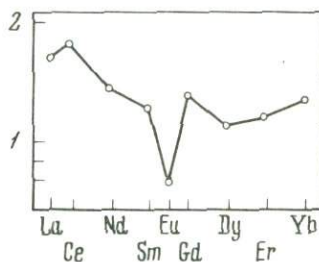
минералах ограничены. Напротив, легкие РЗЭ захватываются в плагиоклазы и выделяются в виде аксессуарных минералов. Все это и приводит к более резкому относительному накоплению тяжелых лантаноидов в расплаве.

Интересно, что инверсия в составе РЗЭ наблюдается и в эффузивных сериях, включающих кислые породы. Из рис. 39 видно, что серия высокоглиноземистых базальтов островных дуг, включающая, кроме базальтов, андезиты, дациты и липариты со своими специфическими соотношениями РЗЭ (табл. 35), отличается от толеитовой или щелочной серий значительной дифференциацией. При этом для дацитов и липаритов высокоглиноземистой серии характерен V-образный тип соотношений РЗЭ в сочетании с дефицитом европия (рис. 42). Подобный состав РЗЭ — результат обогащения тяжелыми лантаноидами при фракционной кристаллизации высокоглиноземистого расплава.

Таким образом, исходя из величин  $K_{TR}$  породообразующих минералов и изменения соотношения последних в ходе кристаллизации расплавов, закономерен инверсионный тип эволюции состава РЗЭ. Однако реализация подобного распределения РЗЭ в комагматических сериях пород проявлена по-разному.

Почти все исходные магмы являются недосыщенными в отношении РЗЭ. Минимальная концентрация РЗЭ отмечается в толеитовых расплавах (80–100 г/т). Так как различие в  $K_{TR}$  легких и тяжелых РЗЭ также минимально для темноцветных минералов, кристаллизующихся из толеитовых расплавов, изменение состава РЗЭ в самом расплаве в ходе фракционирования невелико и при низких исходных концентрациях РЗЭ пересыщения легкими РЗЭ не достигается; собственно редкоземельные аксессуарные минералы отсутствуют.

Р и с. 42. Обогащение тяжелыми РЗЭ и дефицит европия в андезито-даците по сравнению с базальтом Карымского вулкана (по данным табл. 35)



Резкая обогащенность суммой РЗЭ щелочных базальтовых расплавов (200–400 г/т) при большем относительном преобладании легких РЗЭ и при большей степени фракционирования РЗЭ в ходе кристаллизации обеспечивает накопление легких РЗЭ в остаточных расплавах до пересыщения — образования аксессуарных цериевых минералов (в нефелиновых сиенитах, фонолитах и т. д.). Инверсия состава РЗЭ приурочена поэтому к остаточным расплавам, производным щелочно-базальтовой магмы, и реализуется при их фракционной кристаллизации или в пегматитах. По существу аналогичная картина наблюдается

Таблица 35  
Распределение РЗЭ (в г/т), SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O (в вес. %) в эффузивах Курило-Камчатской зоны

Серия	№ пробы	Порода	Место взятия, вулкан	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Восточно-Камчатская активная зона													
Высокоглиноземистая	1021	Базальт	Карымский	50,72	3,26	1,0	8,9	14,5	2,8	12	3,7	1,1	4,7
	724	Андезито-дацит, лава 1964 г.	"	61,30	—	—	12,8	23,5	4,5	17,5	4,7	1,2	5,6
	726	То же, лава 1965 г.	"	61,81	4,70	2,01	16,5	28	5,2	15	4,2	0,5	6,4
	790	Андезито-базальт	Двор	53,52	3,14	0,80	11,7	22	3,6	18	5,4	1,5	5,4
	66070°	Липарит	Сопка Гейзерная	70,6	4,90	2,45	13,8	31	3,3	17,5	4,5	0,7	7,3
О-в Парамушир													
	220	Базальт	Островой	46,04	1,76	0,82	8,4	15,6	2,5	12	3,7	1,2	4,8
	226	Андезит	Неожиданный	57,68	3,20	2,10	11,7	25	3,8	18	4,5	1,4	5,6
	228	"	Крашенникова	59,26	3,07	2,57	13	19,5	5,3	18,5	5,8	1,4	6,7
	232	"	Богдановича	57,86	2,36	2,90	12,5	25	3,5	16,5	4,0	1,2	5,6
О-в Симушир													
Толито-вая	63025	Андезито-базальт	Заварицкого, центральный конус	54,53	3,17	0,54	4,7	9,6	1,7	6,8	2,3	0,7	2,9
	63068	"	То же, I Сомма	52,15	3,03	0,57	4,9	9,8	1,3	6,1	1,7	0,4	2,3
	63123	"	То же	52,59	3,01	0,58	3,2	7,4	1,1	4,8	1,5	0,6	1,9
О-в Кунашир													
Высокоглиноземистая	62	Дацит	Экструзия Горячего мыса	65,40	3,96	0,78	7,8	14	3,0	13	4,2	0,75	7,5

Таблица 35 (окончание)

Серия	№ пробы	Порода	Место взятия, вулкан	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y	ΣCe/ΣY	Eu/Eu*	TR
Восточно-Камчатская активная зона													
Высокоглиноземистая	1021	Базальт	Карымский	—	4,5	—	2,8	2,1	—	24	1,0	0,85	85
	724	Андезито-дацит, лава 1964 г.	"	1,1	5,4	1,2	3,4	2,9	0,5	35	1,1	0,74	120
	726	То же, лава 1965 г.	"	—	4,2	0,8	2,9	2,3	—	28	1,5	0,31	118
	790	Андезито-базальт	Двор	1,0	4,9	1,2	2,9	2,2	0,5	30	1,3	0,89	110
	66070°	Липарит	Сопка Гейзерная	1,0	5,2	1,1	3,3	1,8	—	26	1,5	0,39	117
О-в Парамушир													
	220	Базальт	Островой	0,8	4,6	0,9	2,2	1,9	—	22	1,1	0,92	80
	226	Андезит	Неожиданный	0,8	5,0	1,0	3,4	3,6	0,55	31	1,3	0,90	115
	228	"	Крашенникова	1,4	6,3	—	3,7	3,1	—	37	1,1	0,73	125
	232	"	Богдановича	0,8	4,8	1,0	3,2	2,8	0,5	29	1,3	0,82	110
О-в Симушир													
Толито-вая	63025	Андезито-базальт	Заварицкого, центральный конус	0,6	3,0	0,7	2,6	1,8	0,3	19	0,8	0,88	57
	63068	"	То же, I Сомма	0,3	2,2	0,6	1,5	1,4	0,3	14	0,95	0,7	46
	63123	"	То же	—	1,6	—	1,4	1,4	—	17	0,76	1,15	43
О-в Кунашир													
Высокоглиноземистая	62	Дацит	Экструзия Горячего мыса	—	6,5	—	4,4	3,2	—	39	0,7	0,43	105

и в магматической серии пород ультраосновных щелочных массивов, где лишь карбонатиты заключительного этапа фракционной кристаллизации показывают относительное обогащение тяжелыми РЗЭ [53]. Общей особенностью перечисленных комагматических серий является отсутствие иттриевых акцессорных минералов, что связано с высокой степенью рассеяния тяжелых РЗЭ в темноцветных минералах (большие  $K_{TR}$  тяжелых лантаноидов) и преобладанием темноцветных минералов в породах этих серий.

В отличие от базальтоидных серий в гранитных и сиенитовых сериях пород инверсия состава РЗЭ наступает гораздо раньше, обычно уже на средних этапах фракционной кристаллизации, что обусловлено, с одной стороны, высокой исходной концентрацией РЗЭ с преобладанием легких лантаноидов, с другой, — низкими  $K_{TR}$  светлых минералов, преобладающих в составе пород. Последнее является причиной ограниченной степени рассеяния тяжелых РЗЭ в породообразующих минералах в отличие от базальтоидных серий, что способствует накоплению тяжелых лантаноидов в расплаве в ходе кристаллизации вплоть до появления собственно акцессорных иттриевых минералов в породах заключительных интрузивных фаз и в пегматитах.

Из общего анализа эволюции состава и содержания РЗЭ в комагматических сериях пород в соответствии с данными табл. 33 достаточно очевидным становится факт прямой корреляции распределения РЗЭ с изменением соотношения петрогенных элементов с их петрохимическими параметрами для области эволюции магматических расплавов от начала кристаллизации до максимума накопления РЗЭ, предшествующего инверсии состава РЗЭ комагматических серий, т.е. для пород, в балансе которых породообразующие минералы как носители РЗЭ преобладают над акцессорными минералами. Напротив, в породах, обогащенных акцессорными минералами (инверсионные типы распределения РЗЭ), кристаллизовавшимися из остаточных расплавов, корреляция, как правило, отсутствует или имеет противоположный характер.

Таким образом, оценка распределения РЗЭ с помощью эффективных коэффициентов распределения позволяет понять основные тенденции в эволюции состава и содержания РЗЭ при фракционной кристаллизации магматических расплавов и объяснить ряд особенностей в распределении РЗЭ по минералам комагматических серий пород.

### **Влияние щелочности и летучих компонентов на разделение РЗЭ в магматических системах**

При фракционной кристаллизации интенсивность разделения РЗЭ регулируется щелочностью, определяющей коэффициенты распределения РЗЭ твердых фаз и экстрагирующие свойства высокощелочных расплавов в отношении РЗЭ. С другой стороны, для ликвидационных систем важна роль концентрации летучих компонентов в расплавах и

степень их сродства к РЗЭ. Поэтому анализ поведения РЗЭ в расплавах с учетом влияния щелочей и летучих можно разделить на две противоположные задачи: а) в отсутствие или при резком дефиците этих компонентов в расплавах и б) при резком обогащении ими.

Первому варианту соответствует распределение РЗЭ в стратифицированных ультраосновных массивах Мончегорском\* и Причер-Крик [57, 616]. В рамках модели фракционной кристаллизации, принятой для формирования пород стратифицированных ультраосновных интрузий [132 и др.], специфика распределения РЗЭ в этих массивах заключается в появлении инверсии содержания РЗЭ на промежуточных этапах кристаллизации (см. рис. 35), чего не должно быть, если исходить из низкого исходного содержания РЗЭ (15–25 г/т) и участия оливина на ранних и промежуточных этапах кристаллизации.

Появление максимума концентрации РЗЭ в средней части заставляет предполагать, что РЗЭ не могут долго удерживаться в ультраосновном расплаве и периодически их избыток сбрасывается. В этом формальная специфика распределения РЗЭ и отличие от основных, кислых и щелочных дифференцированных массивов (например, дифференцированных трапповых интрузий Сибири).

Можно допустить, что основная причина — низкая щелочность и обедненность летучими компонентами ультраосновного расплава. Иначе говоря, в подобном расплаве отсутствуют или играют резко подчиненную роль элементы, способные удерживать РЗЭ в расплаве. Реальность этого предположения подтверждается контрастностью в распределении РЗЭ стратифицированных интрузий и массивов ультраосновных щелочных пород и карбонатитов, для которых типично обогащение щелочами и летучими. Если в разрезе первых отмечается лишь 5–6-кратное накопление РЗЭ, то в ультраосновных — щелочных массивах в ходе фракционной кристаллизации происходит накопление РЗЭ почти в 100 раз.

Вариант с избытком летучих компонентов и щелочей представляет калиевая серия Западно-Африканского рифта [114, 115]. Первичный расплав резко обогащен легкими лантаноидами и суммой РЗЭ (до 950 г/т). По мнению В.И. Герасимовского и А.И. Полякова [116], схема фракционной кристаллизации калиевой щелочной магмы включает ряд от исходных катунгитов и других меланократовых типов пород до нефелиновых лейцитов и лейцитовых базанитов. С ранним этапом кристаллизации связано и ликвационное отделение от силикатного расплава карбонатитов, экстрагирующих часть РЗЭ из силикатного расплава. Хотя некоторое количество РЗЭ утрачивается калиевой магмой, значительный исходный избыток РЗЭ, очевидно, не компенсируется этим процессом. Избыточные легкие РЗЭ начинают кристаллизоваться в аксессуарных фазах (первоскит), обогащая породы раннего этапа кристаллизации. В итоге в породах более поздних фаз относительно накапливаются тяжелые лантаноиды.

Однако более обычным является накопление щелочей и летучих компонентов при фракционной кристаллизации в остаточных распла-

вах. Эти условия максимально реализованы в агпаитовых щелочных массивах [112 и др.]. Здесь наряду с резким обогащением щелочами и летучими компонентами отмечаются и максимальные концентрации РЗЭ [98, 22, 112, 113 и др.]. Для поведения РЗЭ в агпаитовых магмах подобная ситуация важна в двух аспектах.

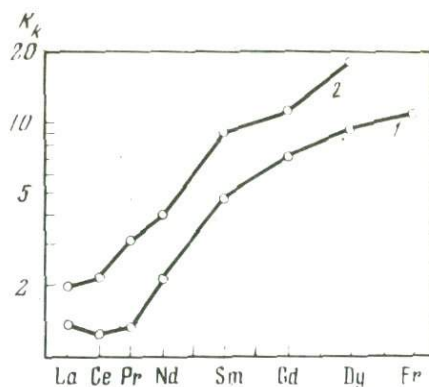
Во-первых, высокая щелочность расплавов должна расширять поле кристаллизации наиболее основных лантаноидов. К тому же содержание легких лантаноидов, т.е. наиболее основных, заметно выше, чем остальных РЗЭ. Однако реализация этих условий, по-видимому, зависит не только от щелочности и состава РЗЭ в расплаве. Так, в Илимаусском агпаитовом массиве эволюция состава РЗЭ от ранних пород к продуктам более поздней кристаллизации соответствует последовательному накоплению легких РЗЭ к конечным этапам [113]. Напротив, в Ловозерском агпаитовом массиве более ранняя фаза ("дифференцированный" комплекс) резко обогащена легкими РЗЭ по сравнению с более поздним комплексом. В этом последнем случае и существует соответствие с принципом кислотности — щелочности среды минералообразования. Пример Илимаусского массива показывает, однако, условность приложимости этого принципа к РЗЭ в агпаитовых массивах. Необходима дополнительная коррекция.

Первоначально попытка разрешить упомянутое противоречие была связана с предположением о влиянии различия состава агпаитовых магм обоих массивов: избыток титана в Ловозерском массиве рассматривался как причина кристаллизации обогащенных титаном минералов-концентраторов РЗЭ в породах ранних этапов кристаллизации этого массива по сравнению с Илимаусским [113]. Иначе говоря, кристаллохимические особенности твердых фаз в этом варианте выступали как фактор различия эволюции состава РЗЭ в сравниваемых массивах. Однако в Ловозерском массиве акцессорные титановые минералы далеко не всегда могут быть отнесены к минералам ранней кристаллизации, что в принципе противоречит сделанному допущению.

С другой стороны, для агпаитовых магм допускается существование РЗЭ в форме комплексных соединений в расплаве. Согласно термодинамическому анализу [163] при этом маловероятно взаимодействие РЗЭ с летучими компонентами агпаитовых магм и должны преобладать кислородные комплексы. Это не дает объяснения различия распределения РЗЭ в обоих агпаитовых массивах. Если же предположить взаимодействие РЗЭ с таким сильным комплексобразователем как фтор (учитывая большое сродство РЗЭ к этому элементу), то обнаруживается четкая корреляция: при формировании агпаитовых пород Илимаусского массива главная масса фтора удаляется в ранние фазы (какортokitы содержат — 0,33% F, науйиты — 0,29%F), а более поздние луявриты обеднены этим элементом (в зеленых луявритах — 0,06%, в черных — 0,20%); напротив, в Ловозерском массиве более поздняя фаза эвдиалитовых луявритов обогащена фтором (0,18%) по сравнению с дифференцированным комплексом (0,12%). Иначе говоря, в первом случае остаточный (луявритовый)

Рис. 43. Разделение РЗЭ между пойкилитовыми содалитовыми сиенитами и эвдиалитовыми луювритами Ловозерского щелочного массива [21, 22, 112]

$K_K$  — отношение содержания РЗЭ эвдиалитовых луювритов к содержанию РЗЭ в пойкилитовых содалитовых сиенитах (1) и тавитах (2)



расплав лишен условий для связывания РЗЭ в комплексные соединения, во втором случае эти условиях становятся оптимальными. Так как среди РЗЭ эффект комплексобразования максимален для наиболее тяжелых лантаноидов, то именно они должны накапливаться в остаточном расплаве. Это наблюдается в Ловозерском массиве. Можно добавить, что разделение РЗЭ усиливается еще и за счет разницы в распределении фосфора: в Илимаусском массиве он накапливается к концу процесса, в Ловозерском — преобладает в дифференцированном комплексе.

Таблица 36

Распределение РЗЭ в некоторых природных ликвационных системах [112–114]

Элемент	Илимауссак		Ловозеро		Восточно-Африканский рифт		Западно-Африканский рифт	
	1	2	3	4	5	6	7	8
La	166	330	250	335	251	93,5	353	202
Ce	305	550	500	610	434	163	700	440
Nd	140	250	190	400	140	54,3	248	170
Sm	28	48	25	117	25,5	10	35	23
Eu	6,3	6,7	—	—	4,2	1,7	7,8	6,0
Gd	21	43	14	97	21,5	7,9	26	13
Dy	16,5	35	10	90	13,7	5,4	17,5	5,9
Er	9,3	24	6	64	8,8	3,1	10,5	4,0
Yb	7,0	19,5	—	47	6,1	2,2	8,0	2,5
Y	95	225	—	640	75	28,5	96	38
TR	820	1550	1300	3000	1035	390	1590	955
$\Sigma Ce/\Sigma Y$	4,2	3,4	10	1,7	7,0	7,3	8,6	12,3

Примечание: 1 — науэит; 2 — какорткиты; 3 — пойкилитовые содалитовые сиениты; 4 — эвдиалитовые луювриты; 5 — карбонатиты; 6 — фенолиты; 7 — карбонатиты; 8 — катунгиты.

Итак, можно заключить, что на фоне высокой щелочности расплавов, способствующей накоплению суммы РЗЭ в аптаитовых магмах, детали распределения РЗЭ при фракционной кристаллизации регулируются, вероятно, режимом летучих компонент, к которыми РЗЭ имеют большое сродство в расплаве.

Вторая особенность аптаитовых массивов — перераспределение РЗЭ при ликвации отдельных порций расплавов, обогащенных хлором или фтором [112]. К ним относятся в частности, обогащенные содалитом разности пород — науяиты, тавиты и др. [243]. Распределение РЗЭ в этих породах по сравнению с вмещающими их луявритами или какортокитами хорошо соответствует экспериментам по разделению РЗЭ между галоидными и силикатными фазами (рис. 43 и табл. 36).

Другую группу пород, генезис которых связан с ликвацией, представляют карбонатиты [53, 259, 451 и др.], экстрагирующие РЗЭ из сингенетичных им силикатных расплавов (табл. 36).

Если уже на заключительных стадиях магматического процесса поведение РЗЭ определялось режимом летучих компонентов и щелочей, то еще большее значение имеют эти компоненты в постмагматических процессах. В этом отношении все разнообразие постмагматических процессов (пневматолитовый, гидротермальный, метасоматический, сюда же условно отнесем и пегматитовый) может рассматриваться с единых позиций: увеличение степени комплексобразования РЗЭ, преимущественно тяжелых лантаноидов, определяет большую подвижность РЗЭ и значительно более резкую их дифференциацию [205]. Объективным показателем этого являются детально изученные метасоматические гранитоиды (апограниты). Они отличаются от интрузивных гранитоидов отчетливым накоплением тяжелых РЗЭ, перераспределение которых и составляет специфику метасоматических процессов в апогранитах.

Другим примером могут служить пегматиты. Для дифференцированных пегматитов характерна зональность в распределении РЗЭ и их минералов. Наблюдаемый порядок кристаллизации — раннее выделение аксессуарных минералов, обогащенных легкими РЗЭ, позже — тяжелыми лантаноидами [145, 147, 148, 279, 282, 283 и др.]. Это объясняется также большей устойчивостью в расплаве — растворе комплексных соединений тяжелых РЗЭ.

Теоретическое и экспериментальное обоснование этого положения основано на доказательстве преимущественной растворимости, а, следовательно, и большей миграционной способности тяжелых лантаноидов и особенно иттрия в гидротермальных и надкритических условиях в щелочно-карбонатных и щелочно-фторидных средах [322, 324, 293, 208, 169, 61, 226, 4, 180 и др.].

Все постмагматические процессы многостадийные. Главным фактором стадийности является постепенное падение температуры. Для РЗЭ это означает увеличение прочности комплексных соединений и степени разделения легких и тяжелых лантаноидов (рис. 44) за счет удаления последних. Распределение РЗЭ по температурным стадиям карбонатитов (табл. 37) в щелочных ультраосновных массивах демонстрирует влияние этого фактора: с понижением  $T$  увеличивает относительное содержание легких лантаноидов.

Кроме того, в этом же направлении увеличивается степень разделения РЗЭ между породообразующим кальцитом и апатитом, с одной стороны, и аксессуарными пироксеном, с другой (табл. 38).

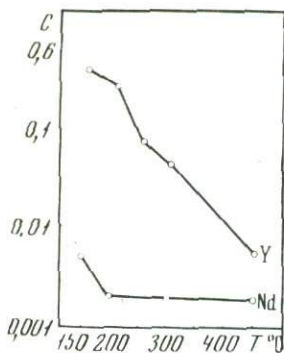


Рис. 44. Изменение растворимости Y и Nd в 0,5N растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в зависимости от температуры при  $P=500$  [4]

$C$  – концентрация в растворе (в г/л)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{Nd}_2\text{O}_3$

В то время, как в кальците и апатите от первой к третьей стадии увеличивается доля тяжелых лантаноидов (рис. 45), в пирохлоре переход от II к III стадии сопровождается увеличением концентрации легких РЗЭ.

Вторым фактором, усиливающим или ослабляющим фракционирование РЗЭ, является режим кислотности – щелочности среды минералообразования. В большинстве исследований по метасоматическим процессам этот фактор рассматривается как решающий для разделения РЗЭ [226, 70, 71, 72, 253, 254, 231, 106, 209, 229, 358 и др.]. В общем случае предполагается, что зоны с относительным обогащением легкими РЗЭ соответствуют фациям повышенной щелочности и наоборот. В действительности подобное соответствие далеко не всегда обязательно.

На реальность влияния щелочности указывает зависимость интенсивности разделения РЗЭ от типа щелочности. Калиевый метасоматоз

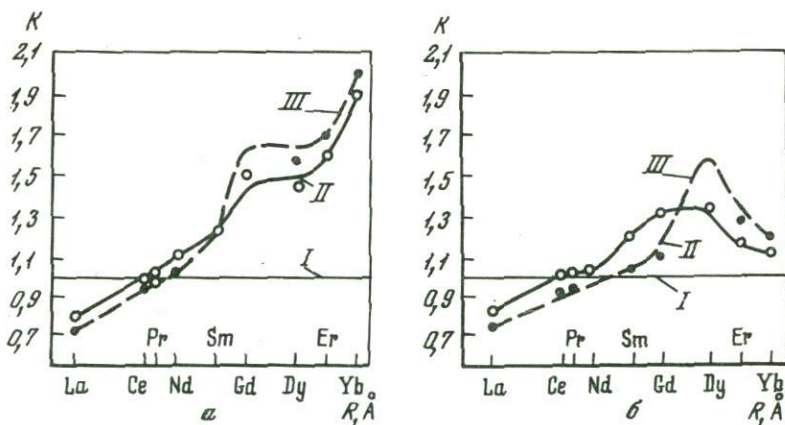


Рис. 45. Изменение состава РЗЭ в кальците (а) и апатите (б) по стадиям карбонатитового процесса [40]

I, II и III – стадии;  $K$  – коэффициенты концентрации каждого лантаноида подсчитаны по методу Д.А. Минеева и др. [204], т.е. содержание РЗЭ выражено

в относ. % от  $\Sigma\text{TR}$  (без Y) = 100.  $K = \frac{\% \text{La во II стадии}}{\% \text{La в I стадии}}; \frac{\% \text{Ce во II стадии}}{\% \text{Ce в I стадии}}$  и т.д.

Таблица 37

Распределение РЗЭ в карбонатах разных стадий Сибири и Кольского полуострова (в г/т) [40, 149]

Стадия	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	TR	Nd/La
Сибирь											
1	190	404	200	42	9,5	36	23	12	10	1100	1,05
2	185	380	165	31	7,0	25	18	9,5	7,5	1000	0,89
3	210	420	175	34	7,0	23	16	8,0	5,5	1000	0,83
4	1450	2230	840	115	-	-	-	-	-	5400	0,58
Кольский полуостров*											
1	1	2,55	0,97	0,17	0,018	0,104	0,057	0,026	0,010	430- 1300	0,97
2	1	1,85	0,67	0,12	0,017	0,068	0,040	0,012	0,004	840- 2100	0,67
4-A	1	1,68	0,40	0,033	-	0,022	0,015	0,010	-	-	0,40
4-Б	1	1,57	0,31	0,044	-	0,028	0,019	0,009	0,003	-	0,31

\* В относительных величинах к La = 1.

является более "щелочным" по сравнению с натриевым, способствует более резкому отделению средних и тяжелых лантаноидов от легких [226]. Экспериментально подтверждено [293], что калиевые карбонатные комплексы более прочные, чем натриевые в гидротермальных условиях. Поэтому обычной ситуацией является относительное обога-

Таблица 38

Изменение в распределении РЗЭ в кальцитах, апатитах и пирохлорах карбонатов Сибири (в г/т) [40]

Стадия	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	TR
Кальцит										
1	170	305	127	21	6,5	17,5	10,5	7,0	4,6	800
2	135	285	125	25	6,0	22	14,3	9,7	8,3	790
3	170	325	145	26	7,0	20	15	8,0	6,5	840
Апатит										
1	1450	2950	1400	230	-	165	90	57	42	6400
2	840	2100	1000	195	38	145	82	45	36	5500
3	880	2180	1020	190	45	107	77	33	22	5270
Пирохлор*										
2	1	4,3	1,34	0,23	0,05	0,13	0,085	0,036	0,02	-
3	1	2,4	1,03	0,17	0,035	0,10	0,04	-	-	-

\* В относительных величинах к La = 1.

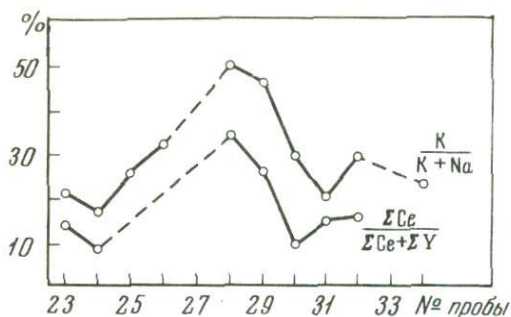


Рис. 46. Обогащение калием и легкими лантаноидами центральной части метасоматического тела [209]

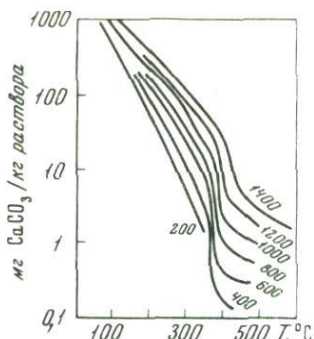


Рис. 47. Растворимость  $\text{CaCO}_3$  в водных растворах, содержащих 0,4 вес.%  $\text{CO}_2$  при изменении температуры и давления (бар) [658]

щение легкими РЗЭ при микроклинизации, а тяжелыми РЗЭ – при альбитизации [136, 313 и др.]. В качестве примера подобного разделения РЗЭ может рассматриваться распределение РЗЭ в разрезе через жильное тело метасоматитов Казахстана (рис. 46) [209].

Теперь и зональность состава РЗЭ в пегматитах связывают с режимом щелочности [117, 148, 122, 358 и др.]. Инверсия состава РЗЭ в пегматитах и метасоматитах объясняется изменением режима кислотности–щелочности в различных массивах [254, 209, 231, 325, и др.].

Третьим фактором, регулирующим распределение РЗЭ в минералах постмагматических образований, являются кристаллохимические особенности минералов. Так, например, в карбонатитах одного из массивов Сибири отмечается последовательное увеличение степени обогащения легкими РЗЭ в ряду кальцит-апатит-пироксид-дизаналит, отвечающем увеличению координационного числа от 6 до 12 в этой серии минералов [40]. Аналогичные зависимости найдены А.П. Хомяковым и Е.И. Семеновым [348] для минералов гидротермального месторождения и ранее описаны А.С. Павленко и др. [226] для метасоматитов Тувы.

Степень концентрирования РЗЭ в постмагматических процессах определяется не только подвижностью самих РЗЭ, но и относительной растворимостью других, особенно петрогенных компонентов по сравнению с РЗЭ. Влияние этого фактора демонстрирует распределение РЗЭ по стадиям карбонатитового процесса [40]. Экспериментально доказано, что растворимость  $\text{CaCO}_3$  резко возрастает (скачком) при падении температуры в интервале 350–400°C (рис. 47). Поэтому карбонатиты более высокотемпературных стадий (I и II) мало различаются по содержанию РЗЭ (табл. 41). Но низкотемпературные стадии карбонатитов (доломит-анкеритовые) вследствие интенсивного растворения кальцита и его замещения Mg–Fe карбонатами в несколько раз обогащаются РЗЭ.

Для локализации РЗЭ при метасоматических процессах исключительное значение имеет контрастность химического состава вмещающих пород. Если накопление легких РЗЭ в центральных частях метасоматических тел можно связывать с меньшей подвижностью (растворимостью) их соединений в условиях повышенной щелочности, то для всех выносимых РЗЭ обычно барьером, фиксирующим эти элементы, являются экзоконтактные зоны. Многочисленные данные по РЗЭ свидетельствуют о резком накоплении их в контактово-метасоматических процессах. Естественно, что тип вмещающих пород влияет при этом на характер минерализации и интенсивность обогащения РЗЭ [314, 315, 287, 171, 105, 229 и др.]. Например, редкоземельная минерализация в апогранитах Казахстана приурочена к апикальной фации гранитных массивов, нередко несущих следы кровли в виде роговиков [209].

Перечисленные факторы, вероятно, не исчерпывают всех возможных причин разделения РЗЭ в постмагматических процессах, но их совместное рассмотрение все же описывает главные тенденции поведения РЗЭ в том или ином процессе. К сожалению, более серьезная оценка условий фракционирования РЗЭ с позиций физико-химического анализа пока отсутствует. Экспериментальные работы ограничены лишь модельными опытами, поэтому суждения о форме переноса, составе растворов, условиях  $P$  и  $T$  носят абстрактный характер. Большинство работ ограничивается доказательством зависимости состава РЗЭ постмагматических образований от кислотности — щелочности среды. Подобная обобщенная оценка явно недостаточна, и сегодня она может считаться тривиальной. Однако признаков перехода к более конкретным характеристикам, опирающимся на неиспользованные еще возможности эксперимента, пока нет. И в этом, пожалуй, можно увидеть контраст с исследованиями РЗЭ в магматических процессах, для которых такой переход уже наметился.

По сравнению с магматическими процессами осадочная геохимия РЗЭ более доступна для понимания и экспериментального обоснования. Во-первых, по тому, что фракционирование РЗЭ при осадкообразовании осуществляется в водных растворах, а следовательно, для расшифровки поведения РЗЭ при литогенезе могут быть использованы фундаментальные данные, полученные неорганической и аналитической химией. Во-вторых, изучение современного осадкообразования позволяет оценить не только конечные результаты, но и проследить динамику перераспределения РЗЭ на различных этапах осадочного цикла. Тем самым геохимик имеет в распоряжении еще и прекрасную природную экспериментальную лабораторию, данные которой являются существенным дополнением, а часто и основой для понимания литогенеза прошлых эпох. Существует два главных направления в исследовании поведения РЗЭ в осадочном процессе. Эффект смешения, усреднения состава осадочных пород и связанная с ними оценка средней распространенности РЗЭ в осадочном чехле, исследование ее эволюции во времени — основная задача группы Хаскина (США). Этому вопросу посвящен цикл работ по сопоставлению РЗЭ в палеозойских и докембрийских осадках [487, 490, 492, 652, 690–692].

Иное направление — изучение процессов фракционирования РЗЭ при литогенезе — было развито автором совместно с лабораториями ГЕОХИ АН СССР и Института океанологии АН СССР. На примере современного и древнего осадкообразования рассматривалось поведение РЗЭ в полном осадочном цикле, начиная с кор выветривания и кончая диагенезом. Оценка факторов дифференциации и гомогенизации, вопрос об эволюции распространенности РЗЭ осадочного чехла во времени и другие проблемы также включены были в программу исследований. Все это нашло отражение в серии публикаций [19, 27, 28, 32, 35, 37, 265, 267, 41, 42, 43, 45, 120, 51, 311, 54, 270, 56, 326, 58, 59].

В первой половине 60-х годов изучение распределения РЗЭ в процессах современного осадкообразования было начато в Массачусетском технологическом институте [682, 424, 454]. Затем систематические работы по этой проблеме стали проводиться в Институте океанологии АН СССР [334–336, 100, 101] и Центральном институте промышленных исследований в Норвегии [509–514]. Большие работы выполнили ГИН АН ССР, ИМГРЭ и ВИМС. С перечисленными

научными центрами связаны главные достижения в развитии теоретической и прикладной сторон осадочной геохимии РЗЭ.

Интересный фактический материал содержится в ряде эпизодических публикаций [225, 297, 328, 91, 92, 623, 624, 625, 131, 76, 77, 281, 282, 233, 411, 414, 382, 88, 521, 660 и др.]. Большое количество работ посвящено исследованию распределения РЗЭ в фосфоритах [7, 280, 172, 66–68, 340–343 и др.].

Первая попытка дать теоретическое и экспериментальное обоснование и наметить схему фракционирования РЗЭ в осадочном цикле [43] базировалась на весьма ограниченном материале, опубликованном к 1965 г. Тем не менее уже тогда стало очевидным, что первостепенное значение для познания осадочной геохимии РЗЭ имеет анализ механизма миграции и форм переноса РЗЭ пресными и морскими водами. Новые данные, полученные в последние годы, позволили разработать модель дифференциации РЗЭ при современном осадкообразовании в континентальных бассейнах и в океане [58, 59].

Принципы, заложенные в схему современного осадкообразования, оказались справедливыми и для литогенеза других эпох. Сущность механизма дифференциации РЗЭ в осадочном процессе – в изменении состава и масс РЗЭ при их переносе пресными и морскими водами в растворенном, сорбированном состояниях и в составе обломочного комплекса. Возникновение, интенсивность миграции в этих трех формах и перераспределение РЗЭ между ними регулируются химическими свойствами РЗЭ и литологическими факторами, относительная роль которых изменяется в зависимости от климатических и тектонических условий, значений рН и Eh и составов растворов и твердых фаз, участвующих в осадкообразовании.

### Разделение РЗЭ в корах выветривания

Начальный этап химического разделения РЗЭ связан с процессами выветривания, охватывающими области сноса терригенного материала. Наиболее контрастно дифференциация РЗЭ проявлена в корах выветривания магматических и метаморфических пород.

Первые сведения относятся к гипергенному замещению редкоземельных минералов [282, 28, 204, 348 и др.]. Отмечается обогащение легкими лантаноидами при выносе тяжелых РЗЭ в этом процессе. Реже встречаются замещения с преимущественным выносом легких или накоплением тяжелых РЗЭ. Подобные сведения явно недостаточны, чтобы представить картину перераспределения РЗЭ в ходе выветривания.

Изучение распределения РЗЭ по профилям кор выветривания [35, 265, 76 и др.] позволило подметить стадийность дифференциации РЗЭ. В табл. 39 и 40 приведены результаты более детальных работ, выполненных совместно с А.А. Мигдисовым и А.Б. Роновым. Как следует из этих данных, в распределении РЗЭ по профилям кор выветривания магматических пород отмечается инверсия.

## Распределение РЗЭ в разрезах по корам выветривания магматических пород (в г/т)

№ пробы	Характеристика зоны коры выветривания	Интервал, м	La	Ce
По пироксениту				
585	Пироксенит	48,3-43,8	1,7	3,4
587	Зона дезинтеграции	43,8-42,7	2,9	5,7
596		36,2-34,0	14	25
599	Зона гетита и каолинита	29,7-24,3	12	22
603		16,5-15,5	22	18
605		15,5-13,2	9,5	13
Среднее для коры выветривания		43,8-13,2	13,5	21
По амфиболиту				
2-4	Амфиболит слабовыветренный	131-130	2,0	4,5
7	Зона дезинтеграции	125,9-122,7	2,0	3,8
10		122,7-116,6	2,7	9,5
14	Зона каолинита и гетита	116,6-113,3	3,9	20
20		113,3-102,5	4,0	11
26		100,9-98,9	3,5	8
87		Зона латерита (гиббсита и гетита)	98,9-97,9	5,2
29	96,3-95,5		1,4	3,8
Среднее для коры выветривания		133-95,5	3,1	10
По гранодиориту				
26	Гранодиорит	123-121,4	15	41
27	Зона дезинтеграции	114,3-110,9	20	46
32			19	40
42	Зона каолинита (с кварцем и гидрослюдами)	104-102	7,5	16
44			12	58
47			33	63
Среднее для коры выветривания			20	45
По габбро-лабрадориту				
2559	Габбро-лабрадорит	55,8	24	48
2557	Зона дезинтеграции	45,4-41,4	44	109
2554			54	107
2569			61	125
Среднее для коры выветривания		25,4-22,0	95	170
			64	126

Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Y	TR
По пироксениту									
0,65	2,7	1,0	0,3	1,1	1,2	0,8	0,7	8,0	22
0,5	4,1	1,3	-	1,5	1,6	1,2	1,0	11	32
5,1	21	5,0	1,2	4,2	2,7	1,7	1,0	13,1	96
4,1	17	3,8	1,0	3,3	2,2	1,9	1,3	15	85
4,0	16	3,5	0,8	3,1	2,1	1,3	1,1	13	86
2,1	9,1	2,8	0,8	2,7	2,6	1,9	1,5	13	61
2,4	17	2,3	1,0	2,0	2,0	1,3	1,1	14	81
По амфиболиту									
0,9	4,6	1,5	-	1,6	1,75	1,2	1,0	9,5	29
0,55	2,9	1,4	-	1,4	1,5	1,0	0,9	8	25
0,8	3,9	1,6	-	1,5	1,4	1,0	0,9	13	34
1,1	4,9	1,8	0,65	1,7	1,4	1,4	1,3	12	51
1,4	5,0	1,8	0,6	1,7	1,2	0,9	0,8	9	38
1,2	4,0	1,4	0,5	1,4	1,1	0,8	0,7	8	32
1,3	5,8	1,8	0,7	3,0	2,8	2,3	2,0	20	53
0,4	2,2	0,7	-	1,1	1,0	0,8	0,8	7,0	21
0,95	4,0	1,5	0,6	1,4	1,3	1,0	0,8	9,5	39
По гранодиориту									
5	22	5	1,1	5	4	3,1	2,8	29	134
5	23	4,6	1,0	5	3,5	2,8	1,9	26	140
4,5	19	4,5	-	3,8	3,0	1,6	1,4	20	118
1,9	91	2,2	-	2,7	2,3	1,9	1,6	14	60
3,1	13	4,0	0,9	3,4	2,7	2,1	1,9	18	120
7,7	33	7,6	1,9	4,6	4,0	3,0	2,3	25	187
5	23	5	1,1	4,2	3,2	2,2	1,7	20	143
По габбро-лабрадориту									
6	31	8,4	1,9	7,7	5,6	3,4	3,2	34	176
11,5	61	11,2	2,7	10,6	7,6	4,5	4,0	40	310
13	67	18	4,7	15	8,0	4,7	4,0	41	340
11	49	10	3,2	9,3	7,4	3,9	3,0	32	318
19	59	11	-	10	8,0	3,5	2,9	30	415
13	59	14	4,1	12	7,9	4,5	3,5	37	355

Таблица 40

Распределение РЗЭ (в г/т) по фракциям в коре выветривания нефелинового

№ пробы	Зона коры, минеральный состав, %	Фракция		Концентрация РЗЭ, г/т				Ce
		тип	%	во фракции	доля от породы	общая в породе	La	
Кора по нефелиновому сиениту (фойяиту)								
1	Полевой шпат-66; нефелин-17; амфибол-10; биотит-7					200	36	87
13		*					455	115
17	Полевой шпат-67; биотит-45; гетит-5; хлорит; монтмориллонит; гидрослюда-20	p-p	13,4	30000	400		61	170
		H.o.	86,6	310	270		35	110
		Общее, по сумме фракций				670	96	280
		Общее, из отдельной навески				610	110	230
22	Полевой шпат-35; сидерит-3; монтмориллонит; хлорит; каолинит; гидрослюда-60	P-p	20,1	2820	570		190	77
		H.o.	79,9	255	200		49	26
		Общее, по сумме фракций				770	239	103
		Общее, из отдельной навески				790	225	123
25	Полевой шпат-28; сидерит-10; каолинит; гидрослюда; хлорит; монтмориллонит-60	p-p	22,5	8850	2000		230	1310
		H.o.	77,5	410	320		100	75
		Общее, по сумме фракций				2320	330	1385
		Общее, из отдельной навески				2500	325	1440

\* В пробе 13 полевого шпата 69%, биотита – 3%, хлорита, монтмориллонита, гидрослюды – 25%.

сиенита и габбро-лабрадорита

Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Y
Кора по нефелиновому сиениту (фойяиту)										
7,5	30	5,7	1,3	4,2	–	3,0	–	2,1	1,7	19
20	103	15	3,4	11	–	5,0	–	3,1	2,1	30
12	66	7,4	2,4	6,5	1,1	5,2	–	1,9	1,4	24
13	50	8,6	1,9	7,3	1,5	3,8	0,9	2,5	2,1	27
25	116	16	4,3	13,7	2,6	9,0	–	4,4	3,5	61
27	115	22	–	17,5	–	11,0	–	5,5	3,9	44
40	140	24	8,5	23	–	11	–	6,3	3,6	47
11	60	10	2,7	7,5	1,2	4,4	–	3,0	2,8	16
51	200	34	11,2	30,5	–	15,4	–	9,3	6,4	63
43	205	37	8,5	29	–	15,3	–	9,4	7,2	80
61	190	40	9,0	24	–	20	–	8,9	7,8	105
20	83	13	3,2	9	–	3,9	–	2,1	1,7	11
81	273	53	12,2	33	–	23,9	–	11	9,5	116
77	295	65	14,4	50	–	35	–	16	10,8	130

Таблица 40 (окончание)

№ пробы	Зона коры, минеральный состав %	Фракция		Концентрация РЗЭ, г/т				
		тип	%	во фракции	доля от породы	общая в породе	La	Ce
26	Зона каолинита Каолинит-56; сидерит-33; лейкоксен-7	R-p	18,3	880	161		22	113
		H.o.	81,7	305	249		108	77
		Общее, по сумме фракций				400	130	190
		Общее, из отдельной навески				410	104	190
29	Зона каолинита Каолинит-99,5	R-p	42,3	422	179		14,8	109
		H.o.	57,7	110	64		16,5	28,5
		Общее, по сумме фракций				243	31,3	137,5
		Общее, из отдельной навески				255	27	140
Кора по габбро-лабрадориту								
2557	Полевой шпат-59; амфибол-10; хлорит-2,0; ильменит-4,0; гетит и монтмориллонит-25	R-p	6,8	2760	187		28,4	74
		H.o.	93,2	132	113		15,8	35,4
		Общее, по сумме фракций				310	44,2	109,4
2544	Кварц и халцедон-11; ильменит-4,0; каолинит с примесью монтмориллонита-85	R-p	13,5	2500	336		98,5	123
		H.o.	86,5	144	124		24	53,5
		Общее, по сумме фракций				460	122,5	176,5
		Общее, из отдельной навески				415	95	170

1. В раннюю щелочную стадию РЗЭ накапливаются в коре выветривания, причем это происходит главным образом за счет легких лантаноидов (рис. 48). Изменение состава РЗЭ свидетельствует о частичном выносе тяжелых лантаноидов и иттрия. Важнейшим моментом при этом является изменение положения иттрия в ряду подвижности средних и тяжелых лантаноидов. Как следует из табл. 41, в которой приведены коэффициенты относительного накоп-

Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Y
6	12	2,9	-	2,9	-	1,8	-	-	-	-
12	34,5	8,0	-	3,2	-	1,9	-	0,7	0,4	3,5
18	46,5	10,9	-	6,1	-	3,8	-	-	-	-
13	48	8,7	-	7,7	-	6,4	-	2,4	1,7	21
9,9	24,8	6,5	-	7,4	-	3,6	-	2,2	-	-
4,8	11,9	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-
14,7	36,7	7,7	-	-	-	-	-	-	-	-
6,7	27	6,7	-	5,0	-	3,6	-	1,9	1,2	21
Кора по габбро-лабрадориту										
7,5	40	6,1	0,81	5,4	-	2,84	-	1,83	1,62	16,9
4,0	21	5,1	1,86	5,2	1,0	4,76	0,84	2,7	2,33	23,3
11,5	61	11,2	2,67	10,6	-	7,6	-	4,5	3,95	40,2
12,3	45,5	7,8	2,7	6,3	-	5,3	-	3,1	2,6	28,5
6,6	20,5	3,9	0,4	2,6	-	1,8	-	1,0	0,9	8,5
18,9	66	11,7	3,1	8,9	-	7,1	-	4,0	3,5	37
19	59	11	-	10	-	8,0	-	3,5	2,9	30

ления РЗЭ и иттрия по профилям, по мере перемещения вверх по разрезу все более резко нарастает потеря иттрия по сравнению с тяжелыми лантаноидами. Иначе говоря, в щелочную стадию выносятся с дренирующими водами в первую очередь иттрий и в меньшей степени самые тяжелые лантаноиды.

2. В позднюю кислую стадию выветривания подвижность РЗЭ меняется в противоположную сторону — максимально выносятся лан-

тан, а средние, тяжелые лантаноиды и иттрий фиксируются в коре. Особенно четко реагирует на изменение состава РЗЭ сорбированный комплекс (рис. 49). Для всех разрезов, в которых сохранилась каолининовая кора кислой стадии, отмечается подобный эффект (табл. 42). Аналогичные результаты получены В.В. Бурковым и Е.К. Подпориной [76, 77] для кор выветривания по гранитоидам.

3. В резко щелочных условиях на начальной стадии выветривания отмечается избирательное перемещение церия, который или совместно выносится с тяжелыми лантаноидами и иттрием, или отделяется от них, образуя зоны резкого накопления. Например, две волны перемещения и фиксации церия видны на профиле фойяитовой коры (см. рис. 49). Избирательное движение церия отмечается также изменениями коэффициента накопления (см. табл. 42).

4. Вследствие преобладания массы щелочной стадии над кислой общий баланс в корях выветривания сдвинут в сторону обогащения суммой РЗЭ, преимущественно за счет легких РЗЭ (рис. 48). Как показал фракционный анализ (см. табл. 40), количество сорбированных РЗЭ резко нарастает в щелочную стадию выветривания: отношение сорбированных РЗЭ к прочносвязанным увеличивается в коре по габбро-лабрадориту с 1,65 до 2,7. Преобладание сорбированных РЗЭ отмечается и для кислой стадии. Однако, если в составе РЗЭ щелочной стадии господствуют легкие РЗЭ (включая более резкий избыток церия), то в кислой стадии в составе РЗЭ преобладают средние лантаноиды, часто с избытком церия (рис. 49).

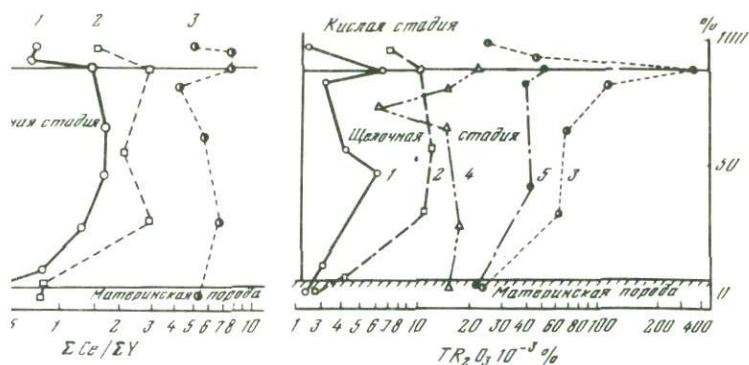
Таким образом, при формировании кор выветривания дренирующие воды сначала обогащаются тяжелыми лантаноидами (и иттрием при дефиците церия), а затем — преимущественно лантаном. Остаточный субстрат, превращенный в глины, характеризуется накоплением легких или средних РЗЭ.

Нетрудно видеть, что растворенные РЗЭ, попадающие с грунтовыми водами в реки, могут иметь три типа составов РЗЭ:

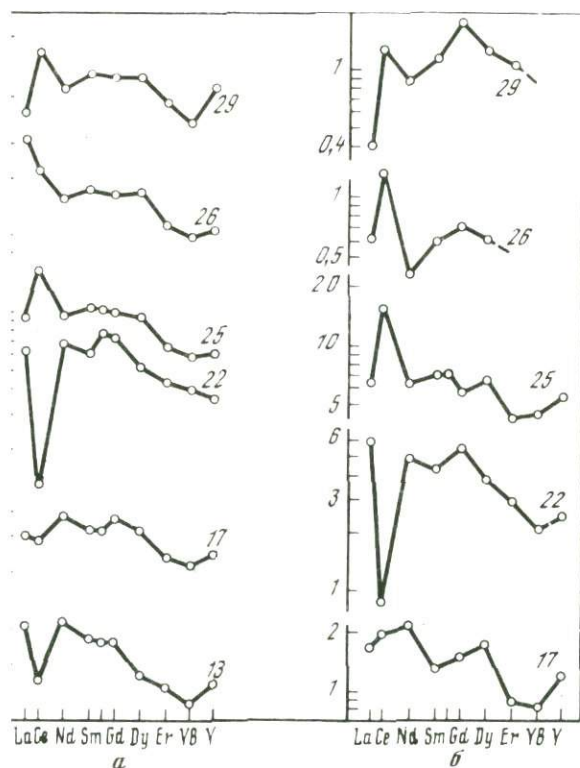
- 1) обогащенные иттрием и тяжелыми лантаноидами — "иттриевые" воды;
- 2) обогащенные легкими РЗЭ — "лантановые" воды;
- 3) в результате смешения "иттриевых" и "лантановых" вод — усредненные соотношения V-образного типа (с относительным максимумом на La и Y—Yb).

Для всех типов вод обычно отмечается и дефицит церия, который задерживается в корях выветривания благодаря гидролизу.

Реальные оценки состава РЗЭ грунтовых вод и вод верховьев бассейна Волги и бассейна Жиронды, суммированные в табл. 43 и на рис. 50, полностью подтверждают представления о типах РЗЭ пресных вод, вытекающие из анализа распределения РЗЭ в корях выветривания. В этой связи интересны данные по РЗЭ в листьях и древесине. Как видно из рис. 51, типы составов РЗЭ деревьев полностью отвечают особенностям соотношений РЗЭ фильтрующихся пресных вод: резкий "лантановый" эффект в древесине пихты соответствует подзолистым почвам, развитым по кислой стадии кор выветривания;



Изменение состава (а) и содержания (б) РЗЭ по профилям амфиболита (1), пироксенита (2), фойяита (3), гранита (4) и (5). По оси ординат – процент от общей мощности коры вы-



Изменение относительной концентрации церия по профилю коры фойяита (а) и состав РЗЭ пород; б – состав сорбированных РЗЭ каждой

Таблица 41

Коэффициенты относительного накопления лантаноидов и иттрия в корях выветривания магматических пород

Проба	Кора по габбро-лабрадориту				Кора по фойяиту			Кора по гранодиориту			
	<u>2557</u>	<u>2554</u>	<u>2549</u>	<u>2544</u>	<u>13</u>	<u>17</u>	<u>22</u>	<u>27</u>	<u>32</u>	<u>42</u>	<u>44*</u>
	2559	2559	2559	2559	1	1	1	26	26	26	26
Dy	1,35	1,43	1,32	1,43	1,67	3,3	5,1	0,88	0,75	0,58	0,68
Er	1,31	1,38	1,15	1,03	1,48	2,4	4,4	0,90	0,52	0,61	0,68
Yb	1,25	1,25	0,94	0,91	1,23	2,2	4,0	0,68	0,50	0,57	0,68
Y	1,17	1,20	0,94	0,88	1,58	2,5	3,7	0,90	0,68	0,48	0,62

\* Отношение концентраций РЗЭ в образце профиля (числитель) к исходной породе (знаменатель).

Таблица 42

Изменение в величинах коэффициентов накопления РЗЭ при переходе от щелочной к кислой стадии выветривания

Тип коры	Проба*	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Y
По фойяиту	29/22	0,12	1,13	0,13	0,18	0,17	0,23	0,20	0,17	0,26
По пироксениту	605/596	0,68	0,52	0,43	0,56	0,64	0,96	1,1	1,5	1,0
По амфиболиту	29/10	0,52	0,40	0,47	0,44	0,73	0,72	0,8	0,89	0,54

\* Отношение концентраций РЗЭ в коре кислой стадии (числитель) к предшествующей щелочной (знаменатель).

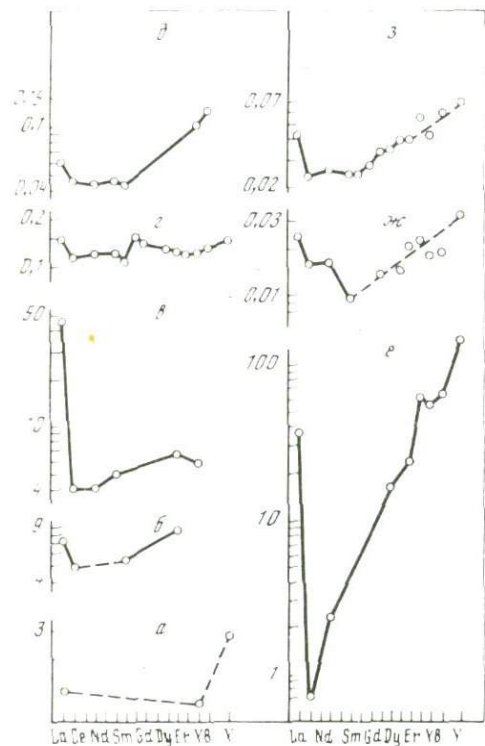


Рис. 50.

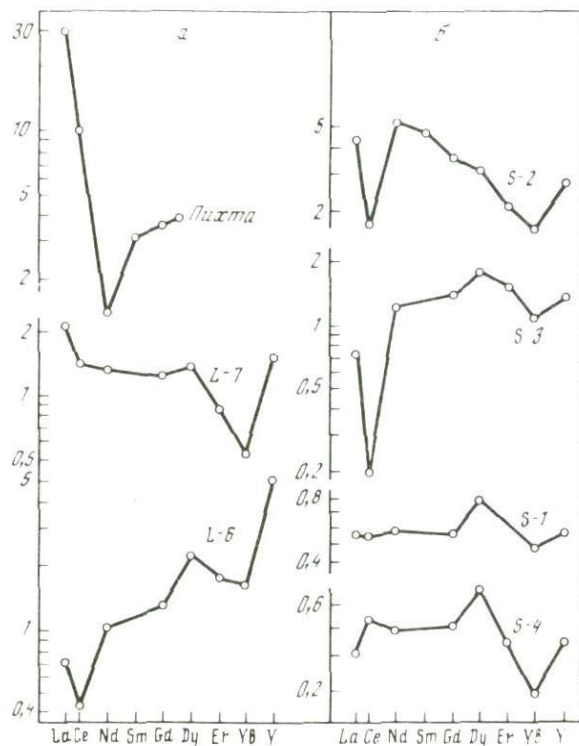


Рис. 51.

Рис. 50. Три типа составов РЗЭ грунто-вых и речных вод

а — скважина Фолс-Черч, Колумбия; б — Волга, верховья; в — Ока; г — Дордонь; д — Гаронна; е — скважина Клифтон; ж — Жиронда; з — прибрежные воды (среднее)

Рис. 51. Вариации состава РЗЭ в листьях и древесине (а) и в почвах (б) [625, 348]

L=6 и L=7 — листья хикори; пихта-древесина; S=1, S=3 и S=4 — сорбированные РЗЭ почв; S=2 подстиляющий горизонт глины

Таблица 43

Концентрация растворенных РЗЭ пресных и морских вод (в  $10^{-5}$  мг/л)

Элемент	Грунтовые воды из скважин			Ока, близ Драино	Дордонь, выше Либурна	Гаронна		Жиронда	
	Клиф- тон	Фолс- черч	Верхняя Волга			выше Бордо	ниже Бордо	среднее течение	мыс Гран
La	1200	40	213	1470	4,83	4,71	1,97	0,55	0,78
Ce	50	—	33	26	7,65	8,10	3,20	1,13	1,10
Pr	—	—	—	—	1,05	0,52	0,36	0,15	0,09
Nd	70	—	190	123	3,74	3,84	1,39	0,98	0,51
Sm	—	—	19,0	—	0,73	0,82	0,30	0,12	—
Eu	—	—	7,0	—	0,13	0,16	0,06	0,037	0,0131
Gd	—	—	—	—	0,81	0,88	—	0,18	0,0980
Tb	—	—	—	—	0,13	0,12	—	0,026	0,0126
Dy	—	70	—	—	—	—	—	—	—
Ho	—	—	—	—	0,12	0,16	—	0,036	0,016
Er	80	—	28	22	0,43	0,41	—	—	0,071
Tu	30	—	—	—	0,06	0,062	—	—	0,0121
Yb	160	3	11	17	0,37	0,36	0,32	0,15	0,053
Lu	30	—	—	—	0,069	0,06	0,0062	0,029	0,085
Y	4100	80	—	—	—	4,31	—	1,5	0,93
TR	6000	200	1300	2500	25	25	12	5,2	3,8
La/Sm	—	—	11,2	—	6,6	5,7	6,6	4,6	—
Ce/Sm	—	—	1,73	—	10,5	9,9	10,7	9,4	—
Yb/Sm	—	—	0,58	—	0,51	0,44	1,07	1,25	—
Y/Sm	—	—	—	—	—	5,3	—	12,5	—
Источник	[625]			[88]		[513]			

Таблица 43 (окончание)

Элемент	Шельф Атлантики, Гибралтар		Мекси- канский залив, 0 м	Баренцево море, близ Новой Земли			Шельф Ат- лантики, Вене- суэла, 1280 м	Среднее прибрежные морские воды, 0-7500 м
	10-15 м	350 м		50 м	100 м	225 м		
La	0,51	0,77	—	1,52	1,54	1,68	0,64	1,38
Ce	0,68	0,86	—	3,20	4,89	4,95	0,92	1,60
Pr	0,08	0,13	0,31	0,31	0,30	0,33	0,11	0,193
Nd	0,26	0,60	—	0,92	0,85	1,01	0,58	0,765
Sm	0,068	0,12	0,22	0,19	—	—	0,072	0,159
Eu	0,0165	0,039	0,04	0,036	0,01	0,028	0,022	0,033
Gd	0,11	0,14	—	0,18	0,15	0,19	0,13	0,151
Tb	0,015	0,035	—	—	0,024	0,014	—	0,031
Dy	0,105	0,16	0,53	0,18	0,14	0,13	0,11	0,149
Ho	0,032	0,037	0,15	0,038	0,031	0,031	0,022	0,041
Er	0,084	0,10	—	0,12	0,12	0,11	0,066	0,133
Tu	0,011	0,034	—	0,02	0,018	0,025	0,027	0,029
Yb	0,062	0,14	0,27	0,093	0,11	0,084	0,050	0,128
Lu	0,014	—	0,05	0,019	0,007	0,017	0,010	0,027
Y	1,33	2,42	—	1,96	1,68	1,74	1,23	1,99
TR	3,38	5,60	9,5	8,82	10,0	10,5	4,0	6,83
La/Sm	7,5	6,4	—	8,0	—	—	8,9	8,7
Ce/Sm	10,0	7,2	—	16,8	—	—	12,8	10,0
Yb/Sm	0,91	1,16	1,23	0,49	—	—	0,7	0,81
Y/Sm	19,5	20,0	—	10,3	—	—	17,1	13,6
Источник	[509]		[489]		[510]			

наоборот, избыток иттрия и V-образный тип состава РЗЭ в листьях хикори говорит об извлечении растворенных РЗЭ из грунтовых вод в почвах более щелочного характера. Соотношения РЗЭ, сорбированных почвами и подстилающими глинами при этом иные: наблюдается относительное обогащение средними РЗЭ (Nd–Dy).

Следует подчеркнуть, что образование специфических соотношений РЗЭ в пресных водах – явление вполне закономерное, вытекающее из природы химических свойств РЗЭ. Напомним, что оптимальные значения рН пресных вод 5,5–8,0. Различия в рН гидролиза редкоземельных соединений лежат по обе стороны от нейтральной границы (рН=7), укладываясь в узкий интервал рН от 6,3 до 8,0. При этом для всех лантаноидов от Lu до Ce (включая и иттрий) изменение рН гидролиза почти такое же, как разница между церием и лантаном. Иначе говоря, лантан, обладающий наибольшей основностью (гидролиз при рН~8,0), более резко отличается от остальных РЗЭ по условиям гидролиза. В этом и заложены возможности его избирательного отделения от других РЗЭ, если рН раствора меньше 7,7–8,0. С другой стороны, при рН≥7 начинается образование растворимых в пресных и морских водах карбонатных и бикарбонатных комплексных соединений [43, 295], среди которых максимальной растворимостью обладают наиболее тяжелые РЗЭ, иттрий и церий в четырехвалентной форме (рис. 52).

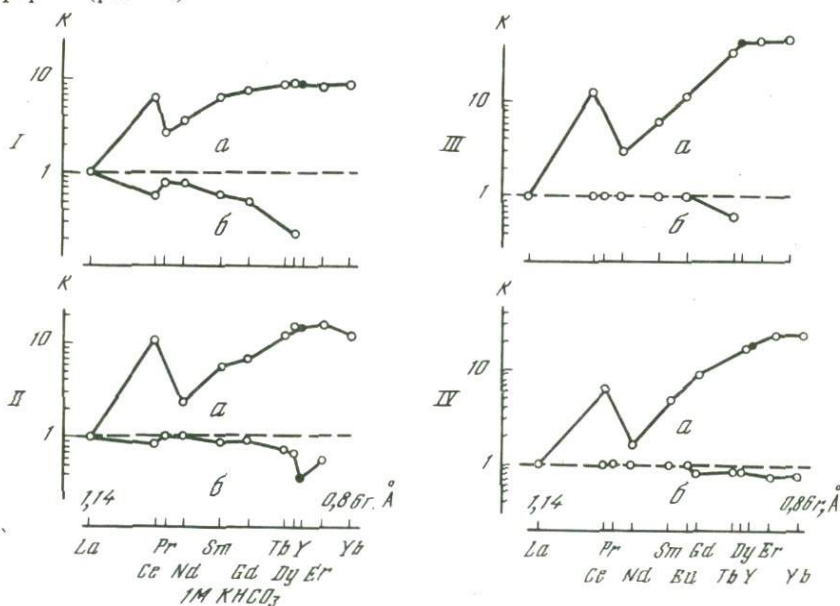


Рис. 52. Относительная растворимость РЗЭ в 1 М растворах  $K_2CO_3$  (I),  $KHCO_3$  (II),  $Na_2CO_3$  (III),  $NaHCO_3$  (IV) [43]

a – для раствора; б – для осадка  
 Концентрация  $Me^{3+}$  в растворе (осадке)  
 $K = \frac{\text{Концентрация } Me^{3+} \text{ в растворе (осадке)}}{\text{Концентрация } Me^{3+} \text{ в исходной смеси}}$

Таблица 44

## Средний минералогический состав осадочных пород

Минерал	Нормативный минералогический состав континентальных осадков, %	Минеральный состав осадочных пород (по Коренсу), %	Средний минералогический состав песчаных пород Русской платформы (Kz-Sn <sub>2</sub> )		
			минералы легкой фракции*, %	минералы тяжелой фракции*, 10 <sup>-2</sup> %	в целом на песчаные породы, %
Кварц	27,9	30	69,71	—	67
Опал	—	—	0,35	—	0,34
Халцедон	—	—	0,01	—	0,01
Полевые шпаты	32,5	9	15,34	—	14,8
Мусковит	—	11	—	—	—
Биотит	—	—	2,93	18,29	2,83
Глауконит	—	8	2,47	4,33	2,38
Парагонит	—	4	—	—	—
Хлорит	6,1	2	0,04	0,34	0,04
Фосфорит	—	—	0,11	20,61	0,107
Каолинит	20	—	—	—	—
Галлуазит	—	12	—	—	—
Монтмориллонит	—	5,5	—	—	—
Кальцит	5,9	6,0	1,83	136,30	1,80
Доломит	—	2,5			
Окислы Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,2	5,5	—	26,53	0,0096
Гидроокислы Fe	—	—	0,13	35,21	0,126
Пирит и другие	—	—	0,02	45,78	0,026
Растительные					
остатки	—	—	0,83	—	0,82
Обломки пород	—	—	2,62	0,25	2,5
Циркон	—	Включения остальных минералов и H <sub>2</sub> O—4,5	—	11,12	0,004
Монацит	—		—	0,03	0,00001
Шпинель	—		—	0,07	0,000025
Гранат	—		—	3,37	0,0012
Апатит	—		—	0,97	0,00036
Эпидот	—		—	4,01	0,0014
Амфибол	—		—	1,36	0,0049
Пироксен	—	—	0,67	0,00024	
Сфен	—	—	—	0,44	0,00016
Источник	[446]	—		[262]	

\* Содержание легкой фракции — 96,39%, тяжелой — 3,61%.

Легко угадать, что процессы выветривания кристаллических пород, протекающие со сменой щелочной стадии кислой, способствуют избирательному выносу в щелочную стадию тяжелых РЗЭ, иттрия и при подходящих окислительно-восстановительных условиях церия; в кислую стадию должен извлекаться преимущественно лантан. Отсюда и появление грунтовых вод со специфическими соотношениями РЗЭ.

Перейдем к анализу распределения РЗЭ, фиксированных в составе обломочного комплекса и сорбированных на продуктах разложения кристаллических пород.

Состав обломочного комплекса определяется устойчивостью феррических, салических и акцессорных минералов к выветриванию. Наиболее легко разлагаются первые, максимально устойчивы последние [263]. При этом среди темноцветных первыми гидролизуются оливин, пироксены и амфиболы, а среди светлоцветных – основные плагиоклазы, нефелин [465]. Из балансов РЗЭ в магматических породах известно, что главная масса средних и тяжелых лантаноидов сосредоточена в темноцветных минералах. Поэтому общий эффект от выветривания породообразующих минералов сводится к преимущественному выносу (переводу в сорбированное состояние или в раствор)

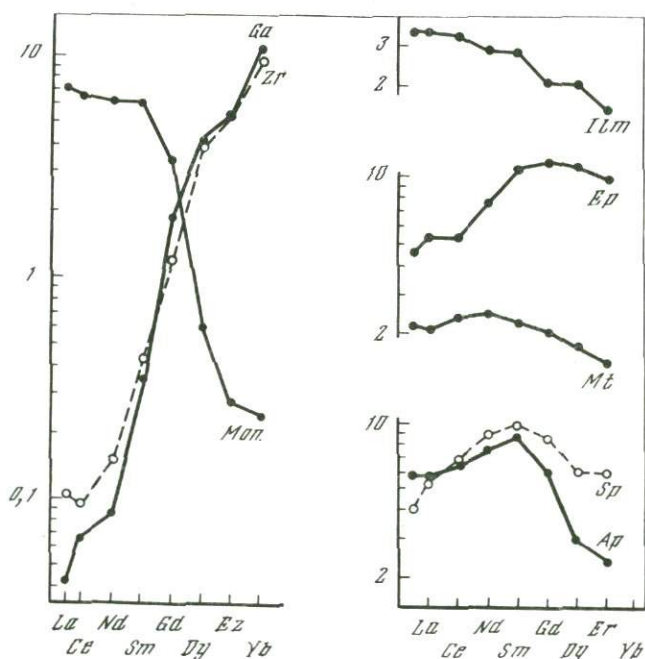


Рис. 53. Средний состав некоторых акцессорных минералов магматических пород и пегматитов по сравнению со средним составом РЗЭ платформенных глин

*Mon* – монацит; *Zr* – циркон; *Ga* – гранат; *Ap* – апатит; *Sp* – сфен; *Mt* – магнетит; *Ep* – эпидот; *Ilm* – ильменит [38, 210]

именно этих РЗЭ. Более устойчивые кислые плагиоклазы способствуют накоплению легких РЗЭ в нерастворимом остатке осадочных пород, поскольку доля полевых шпатов в нем весьма значительна (табл. 44).

Среди акцессорных минералов максимальной устойчивостью к выветриванию обладают минералы-концентраторы тяжелых и легких РЗЭ (циркон, гранат, монацит и др.). Легче разрушаются комплексные по составу РЗЭ минералы: апатит, ильменит, эпидот, сфен, магнетит [420, 603]. Большинство из них относительно обогащено средними РЗЭ сравнительно с распространенностью РЗЭ в осадках (рис. 53). Эти РЗЭ переходят при выветривании акцессорных минералов в подвижную форму. Поскольку среди этих минералов по массе преобладают редкоземельные минералы-концентраторы легких лантаноидов, то общий итог от выветривания сходен с наблюдаемым для породообразующих минералов.

Таким образом, в составе обломочного комплекса осадочных пород должны накапливаться преимущественно легкие лантаноиды. Действительно, уже на начальных этапах формирования обломочного комплекса — при образовании кор выветривания — подобная закономерность четко проявлена (рис. 54).

Итак, в составе РЗЭ, растворенных в грунтовых и речных водах, относительно преобладают тяжелые РЗЭ и итрий (с небольшим подобным эффектом и для лантана). Напротив, в обломочном комплексе пород господствуют легкие лантаноиды. Поэтому логично ожидать, что в составе РЗЭ сорбированного комплекса должны относительно накапливаться средние лантаноиды. Как показал фракционный анализ (см. табл. 40), количество сорбированных РЗЭ резко нарастает в щелочную стадию выветривания, в 1,5–2,5 раза. Сорбированные РЗЭ преобладают и в продуктах выветривания кислой стадии. В составе РЗЭ сорбированного комплекса, судя по профилю коры выветривания фойяита (табл. 45), происхо-

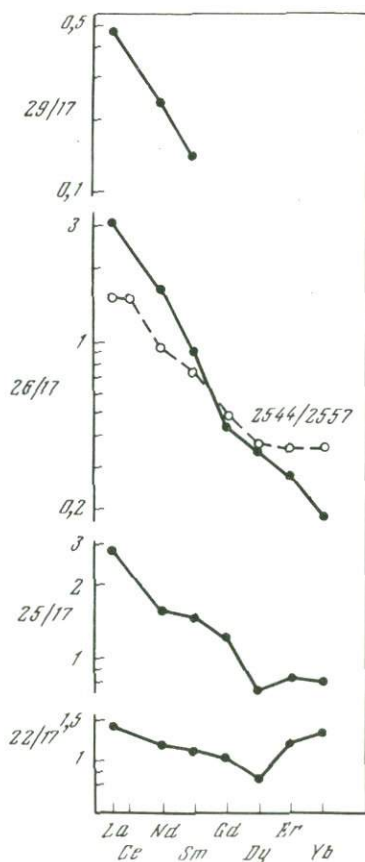


Рис. 54. Последовательное обогащение легкими РЗЭ нерастворимого остатка кор выветривания по профилю коры фойяита (22/17 → 29/17) и в коре габбро-лабрадорита (2544/2557)

Таблица 45

Изменение коэффициентов концентрации\* РЗЭ сорбированного и обломочного комплексов на профиле коры выветривания фойяита

№ пробы, зона**	La	Nd	Sm	Gd	Y	Dy	Er	Yb
Сорбированные РЗЭ								
17	<u>1,7</u>	2,2	1,3	1,5	1,3	1,7	0,9	0,8
22	<u>5,3</u>	<u>4,7</u>	<u>4,2</u>	<u>5,5</u>	3,5	3,7	3,0	2,1
25	<u>6,4</u>	<u>6,4</u>	<u>7,0</u>	<u>5,7</u>	<u>5,5</u>	<u>6,7</u>	4,3	4,6
26	0,61	0,4	<u>0,51</u>	<u>0,69</u>	<u>0,6</u>	—	—	—
29	0,41	0,83	<u>1,15</u>	<u>1,75</u>	<u>1,2</u>	1,0	—	—
Остаточные РЗЭ								
17	1,0	<u>1,65</u>	1,5	<u>1,75</u>	<u>1,4</u>	1,25	1,2	1,2
22	1,35	<u>2,0</u>	<u>1,75</u>	<u>1,8</u>	0,85	1,45	1,4	1,65
25	<u>2,8</u>	<u>2,7</u>	2,3	2,1	0,60	1,3	1,0	1,0
26	<u>3,0</u>	1,15	1,4	0,75	0,20	0,6	0,35	0,25
29	<u>0,46</u>	0,39	0,21					

\* Отношение концентрации РЗЭ (доли), приходящейся на сорбированные или остаточные РЗЭ, к исходной в материнской породе. Подчеркнуты максимумы  $K_k$ .

\*\* 17–25 – щелочная стадия; 26 и 29 – кислая стадия.

дит последовательное изменение соотношения РЗЭ от преобладания легких и средних РЗЭ на щелочной стадии до отчетливого накопления средних лантаноидов и иттрия на кислой стадии. При этом изменение состава РЗЭ обломочного комплекса (нерастворимого остатка) имеет иное направление: на ранней щелочной стадии преобладают средние РЗЭ, в кислую стадию отмечается обогащение легкими лантаноидами. Именно продукты кислой стадии в первую очередь служат источником взвешенного материала, поступающего с дренирующими водами в реки.

Процессы выветривания и связанного с ними перераспределения РЗЭ, столь ярко проявленные в корях выветривания, охватывают всю площадь континентальной зоны осадочных бассейнов [263]. Поэтому во взвеси на всей области сноса должны сохраняться различия в составах РЗЭ обломочного и сорбированного комплексов терригенного материала.

Таким образом, можно заключить, что основной итог разделения РЗЭ в ходе процессов выветривания, протекающих на суше, состоит в относительном обогащении легкими РЗЭ обломочного комплекса, средними РЗЭ – сорбированного комплекса и тяжелыми лантаноидами и иттрием – растворенных РЗЭ речных вод. Отсюда очевидно, что соотношение масс РЗЭ, переносимых в этих формах на разных этапах осадкообразования, определяет характер состава и содержания РЗЭ на фациальных профилях бассейнов седиментации.

## Речной и эоловый перенос РЗЭ

Лантаноиды и иттрий находятся в речной и морской воде в разной форме: 1) входят в состав твердой терригенной составляющей взвеси; 2) сорбированы на поверхности взвеси, образуют коллоидные соединения с высокомолекулярными органическими соединениями и другими и 4) находятся в растворенной форме (ионной и комплексной).

Очевидно, что изменение соотношения этих форм и концентрации РЗЭ в них должно приводить к определенным процессам фракционирования РЗЭ. Первый шаг для понимания этих процессов – оценка соотношения различных форм миграции и концентрации РЗЭ в них.

*Растворенные РЗЭ речных вод*, пестрые по составу РЗЭ в истоках, в среднем и нижнем течении рек имеют более однородный V-образный тип соотношений РЗЭ, что подтверждается данными Хогдала для бассейна Жиронды (см. табл. 43). Замечательно, что точно такие же соотношения РЗЭ характерны и для прибрежноморских вод морей и океанов (рис. 50). Тем самым однозначно доказана природа и растворенных РЗЭ морской воды. Последнее подчеркивается близостью средних концентраций РЗЭ речных ( $\sim 14 \cdot 10^{-5}$  мг/л) и прибрежноморских вод ( $\sim 6,8 \cdot 10^{-5}$  мг/л).

В грунтовых водах содержание РЗЭ на два-три порядка выше ( $2 \cdot 10^{-3}$ – $60 \cdot 10^{-3}$  мг/л). В корях выветривания щелочных массивов концентрация РЗЭ возрастает еще на два-три порядка (максимальное содержание для подземных вод Ловозерского щелочного массива достигает 0,2–0,66 мг/л [174, 175]; для вод в корях выветривания карбонатитов отмечается 0,3–3,0 мг/л [141]).

Таким образом, на седиментационном профиле от подземных и грунтовых вод к речным и прибрежноморским концентрация растворенных РЗЭ направленно и резко уменьшается. Этот процесс, вероятно, связан не только с разбавлением речных вод метеорными, но и с сорбцией части РЗЭ речной взвесью.

*Твердый сток рек*. В последние годы получены прямые данные по концентрации РЗЭ взвешенного материала рек [513]. В среднем содержания РЗЭ в речной взвеси (259 г/т) и речных осадках (217 г/т) близки к глинам платформ (196 г/т). Не отмечается и резких отличий в составе РЗЭ: все они обогащены легкими лантаноидами примерно в тех же пропорциях, что и глины (табл. 46).

Соотношение сорбированных и прочно связанных РЗЭ в балансе РЗЭ твердого стока рек не определялось. Примерную оценку можно сделать по концентрации РЗЭ обменного комплекса глин, в которых сорбированные РЗЭ варьируют значительно (20–95%) в зависимости от минерального состава и фациальной характеристики глин [45, 120, 623]. Велика доля сорбированных РЗЭ и корях выветривания (40–86%, табл. 40). В среднем для платформенных глин сорбированные РЗЭ составляют 30–60%, что, очевидно, справедливо и для твердого стока рек.

В составе сорбированных РЗЭ глин преобладают легкие и средние РЗЭ. Подобные соотношения РЗЭ следует ожидать и для взвеси.

Таблица 46

Распределение РЗЭ в глинах и терригенной взвеси (в г/т)

Элемент	Платформенные глины			Речная взвесь (среднее из 9)	Речные осадки, среднее	Выпадающая воздушная взвесь			
	Русская платформа	Американская платформа	среднее*			Московская область	Земля Франца Иосифа	среднее для территории СССР	
La	34	32	39	36,5	54,8	38,5	39	19	19
Ce	67	70	72	70	103,4	86,8	78	—	36
Pr	8,6	7,9	—	8,2	10	8,6	9,0	6,5	5
Nd	30,5	31	36	33,2	37,7	33,6	34	25	15
Sm	6,9	5,7	6,9	6,9	6,32	5,4	7,5	2,0	3,3
Eu	1,4	1,24	1,28	1,34	1,24	0,97	1,6	—	0,6
Gd	5,6	5,21	6,4	6,0	6,05	6,05	6,7	1,0	2,6
Tb	—	0,85	1,08	1,0	0,92	0,80	—	—	—
Dy	4,5	—	6,0	5,0	3,77	3,48	5,5	—	2,0
Ho	—	1,04	1,36	1,2	0,98	0,83	1,4	—	—
Er	3,3	3,4	3,2	3,3	2,75	2,67	4,0	—	1,1
Tu	—	0,50	—	0,5	0,42	0,41	—	—	—
Yb	2,6	3,1	3,5	3,2	2,8	2,8	3,2	—	1,0
Lu	—	0,48	0,53	0,5	0,41	0,31	—	—	—
Y	30	27	—	29	27,5	25,5	37	45	10
TR	200	194	214	206	259	217	230	110	95
$\Sigma Ce/\Sigma Y$	2,95	2,9	—	3,1	4,65	4,05	2,8	—	4,4

Источник

[265]

[489]

\*\*

—

[513]

[59]

\* Среднее с учетом точности данных по обеим платформам.

\*\* Данные Козиевича и Хэскина (Kosiewicz, Haskin, 1973).

Существование коллоидных высокомолекулярных органических соединений с РЗЭ в речных водах доказано [88], но роль их в общем балансе твердого стока не установлена.

*Речной сток (общий).* Ранее проведенные расчеты [43] показали, что подавляющая масса РЗЭ (~99%) поступает в океан с речным стоком. Общая концентрация РЗЭ (взвесь + раствор, табл. 47) варьирует в речной воде более чем в 500 раз пропорционально количеству взвешенного терригенного материала (рис. 55). Еще более строго эта зависимость соблюдается для РЗЭ твердого стока и концентрации взвеси, указывая тем самым на ведущую роль взвешенного материала в переносе РЗЭ. По оценкам Хогдаля [513] в балансе речного стока на РЗЭ взвеси в Жиронде приходится от 99,9 до 99%. В верховьях рек доля РЗЭ твердого стока может уменьшаться до 90–64% и в фильтрованных водах (грунтовых и др.), по-видимому, падать до первых процентов и ниже.

В зоне непосредственного контакта речных вод с морскими (устье Жиронды и дельта Волги) общая концентрация РЗЭ в пресных водах ( $\sim 550 \cdot 10^{-5}$  мг/л) примерно на порядок выше, чем в прибрежноморских ( $20 \cdot 10^{-5}$  мг/л, табл. 47). Хотя интенсивность выноса терригенного материала сильно варьирует от климатических и тектонических условий [305], соотношение между речными и шельфовыми концентрациями РЗЭ, по-видимому, сохраняется и для других районов. Так, например, расчет средней концентрации РЗЭ, приходящейся на твердый сток Амазонки, дает величину  $6 \cdot 10^{-2}$  мг/л РЗЭ, т.е. на три порядка выше концентрации РЗЭ равнинных рек умеренно влажного климата. Примерно такое же увеличение содержания РЗЭ отмечено и для придонных морских вод к северо-востоку от устья Амазонки на одной из станций 20-го рейса Атлантик-II ( $1,84 \cdot 10^{-2}$  мг/л [512]). Однако и в этом случае концентрация РЗЭ в морской воде втрое уступает речной.

По составу РЗЭ валовой речной сток близок к среднему соотношению в осадочных породах ( $\Sigma \text{Ce} / \Sigma \text{Y} = 2,75-4,2$  и  $3,1$  соответственно).

Таким образом, в речном стоке господствует терригенная взвесь и, следовательно, осадкообразование в пределах континентов главным образом определяется твердой составляющей. Действительно, современные речные осадки (см. табл. 46) имеют состав и концентрацию РЗЭ, близкие к среднему в глинах. Подобная закономерность должна быть справедливой и для прибрежноморских (шельфовых) илов, поскольку и здесь доля взвешенного материала преобладает.

В центральных частях современных морей количество взвешенного материала уменьшается вследствие осаждения главной ее массы у шельфа, а в составе взвеси увеличивается пелитовая фракция РЗЭ. Это означает, что между прибрежными и центральными частями морских бассейнов должна происходить дифференциация РЗЭ в соответствии с распределением количества сорбированных и прочно-связанных РЗЭ взвеси. Так как в пелитовой фракции доля сорбированных РЗЭ выше, то состав РЗЭ центральных частей будет опре-

Таблица 47

Общая концентрация (взвесь + раствор) РЗЭ речного стока и океанического шельфа (в  $10^{-5}$  мг/л  $\sim 10^{-5}$  г/т)

Элемент	Дельта Волги	Реки Франции					Мексиканский залив, гл. 0 м	Шельф С. Америки, $36^{\circ}40' С$ , $78^{\circ}09' З$ , глубина 1000 м
		Дордонь, выше Либурна	Гаронна		Жиронда			
			выше Бордо	ниже Бордо	среднее течение	мыс Гран		
La	118	14	36	7000	5000	74	—	8,32
Ce	224	26	73	14600	10500	160	2,6	1,3
Pr	28	2,9	6,9	1500	1000	13	1,31	0,9
Nd	110	11	29	5700	4100	50	—	3,0
Sm	27	2,0	5,2	980	710	8,2	1,3	0,43
Eu	—	0,36	0,97	180	130	1,7	0,28	0,1
Gd	23,5	2,1	5,4	1000	740	9,5	2	—
Tb	—	0,32	0,79	150	110	1,5	—	0,071
Dy	20	—	—	—	—	—	1,25	0,28
Ho	—	0,31	0,83	150	110	1,5	—	0,06
Er	13,5	1,0	2,4	460	330	4,3	—	—
Tu	—	0,15	0,38	72	51	0,69	—	0,043
Yb	12	0,95	2,4	440	330	6,3	0,51	0,214
Lu	—	0,15	0,35	67	48	0,74	—	0,031
Y	10,5	—	24	4500	320	41	—	2,9
$\Sigma TR$	700	70	190	37400	26800	378	$\sim 19$	21
$\Sigma Ce \Sigma$	2,75	3,4	3,8	4,05	3,95	4,2	—	—
Взвесь, мг/л	38,7	2	7	1590	1141	22	—	—
Источник	[37]			[513]			[489]	[682]

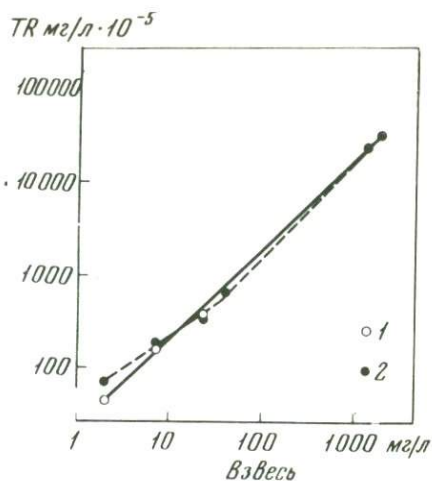
деляться главным образом этим РЗЭ, т.е. в соотношении РЗЭ взвеси и донных илов увеличится относительная концентрация средних лантаноидов (Nd—Dy, Y).

Оловый перенос — второй источник терригенного материала в морских и океанических бассейнах. Очевидно, как и при водной эрозии, пелитовая фракция осадков является наиболее транспортабельной и поэтому может рассматриваться как главный носитель РЗЭ воздушной взвеси, особенно в гумидных областях с развитыми покровами почв. Это подтверждается идентичностью распределения РЗЭ выпадающей пыли Московской области и глин Русской платформы (см. табл. 46).

В аридных климатических зонах и горных областях к глинистой фракции оловый взвеси присоединяются продукты дезинтеграции кристаллических пород, в первую очередь минералы с малым удельным весом (полевые шпаты, слюды, кварц и т.д.), характеризующиеся пониженной концентрацией РЗЭ. Этим, вероятно, в значи-

Рис. 55. Зависимость концентрации РЗЭ в речных водах от содержания взвеси [37, 513]

1 – РЗЭ взвеси; 2 – общая концентрация РЗЭ в речной воде



тельной степени объясняется уменьшение концентрации РЗЭ (95 г/т) и обогащение легкими лантаноидами в средней пробе выпадающей взвеси для территории СССР (см. табл. 46), охватывающей различные климатические и тектонические зоны суши. Примесь органического материала и морских солей – второй фактор уменьшения концентрации РЗЭ [59]. Пределы колебания содержания РЗЭ на прокаленный остаток для золы взвеси над сушей (95–230 г/т) сопоставимы с концентрацией во взвеси над океанами (85–170 г/т, [19]). Общая концентрация на 1 м<sup>3</sup> воздуха, однако, почти на порядок уменьшается от суши к прибрежным частям океанов (табл. 48).

Таблица 48

Изменение содержания РЗЭ в золы взвеси от суши к океанам

Район	Концентрация РЗЭ во взвеси	
	на прокаленный остаток, г/т	10 <sup>-6</sup> г/м <sup>3</sup> воздуха
Московская область	230	30,7
Территория СССР	95	6,5
Индийский океан, Аравийское море	85–170	0,93–1,7
Северный Ледовитый океан, Земля Франца-Иосифа	110	0,33

Влияние золы привноса, очевидно, может быть ощутимым лишь в аридных зонах морей и океанов. А в целом этот источник терригенного материала играет подчиненную роль по сравнению с речным стоком.

### Влияние климатических и фациальных условий на разделение РЗЭ в процессах седиментации

Данные по РЗЭ, полученные Э.А. Остроумовым [225] и Л.С. Фоминой и И.И. Волковым [336] для илов Черного моря представляют пример перераспределения РЗЭ в осадках современного гумидного климата.

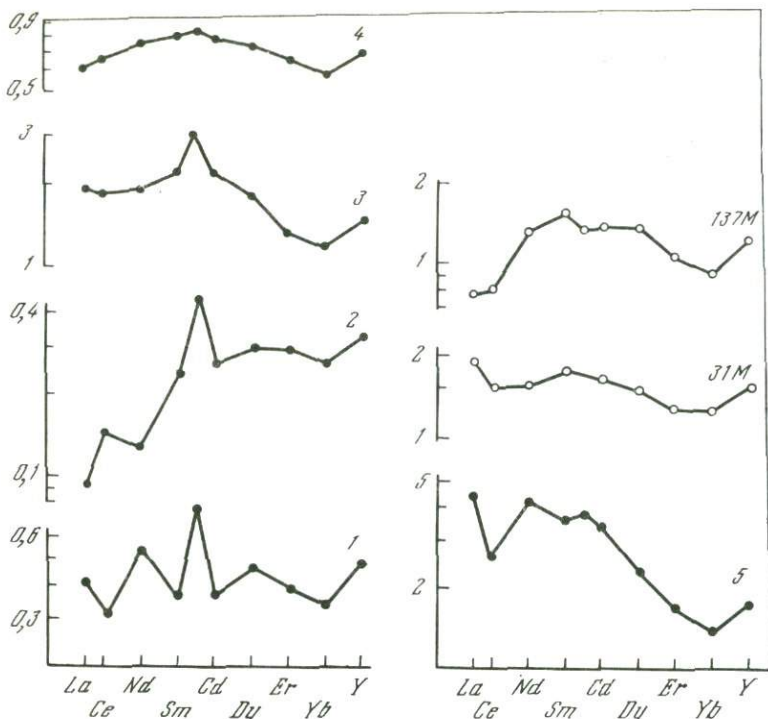


Рис. 56. Средний состав РЗЭ в корях выветривания и глинах палеогенового гумидного бассейна Украины [45, 265]

Кора выветривания по: 1 – пироксениту, 2 – амфиболиту, 3 – габбро-лабродориту, 4 – граниту, 5 – фойяиту. 31-М – каолинитовая глина суши; 137-М – монтмориллонитовая морская глина

От мелководных к пелагическим илам происходит лишь небольшое изменение состава РЗЭ в сторону относительного обогащения средними лантаноидами и иттрием. Более четкое, чем в Черном море, фракционирование РЗЭ характерно для палеогенового бассейна Украины, где коры выветривания по магматическим породам (см. табл. 39 и 40) имеют разнообразные соотношения РЗЭ. Перемытые же каолинитовые континентальные глины (31-М, рис. 56) усредняют эти соотношения РЗЭ и отличаются небольшим относительным обогащением легкими РЗЭ по сравнению со средним составом РЗЭ платформенных глин. Морские монтмориллонитовые глины (137-М) отчетливо обогащены средними РЗЭ (Nd–Dy и иттрием).

Сведения о РЗЭ в осадках континентальных бассейнов современного и палеогенового возраста ограничены и представлены не всеми типами пород. Они недостаточны, чтобы представить картину перераспределения РЗЭ во всем объеме осадочного цикла. Поэтому рассмотрим факторы, усиливающие или ослабляющие дифференциацию РЗЭ континентальных бассейнов, на более представительных данных.

К ним относятся прежде всего бассейны осадконакопления яснополянского подъяруса —  $C_1^{jasn}$  и фаменского яруса —  $D_3^{fm}$  Московской синеклизы [27]. На примере их впервые было показано фракционирование РЗЭ в зависимости от климатических и фациальных условий осадкообразования. Осадки  $D_3^{fm}$  формировались в условиях все возрастающей во времени аридизации климата и прогрессирующего засоления бассейна при небольшой тектонической активности в областях питания. Совокупность этих условий определила слабую дифференциацию минералогического состава терригенных пород [260, 262, 264].

Диаметрально противоположные условия седиментации обнаруживают осадки  $C_1^{jasn}$ , которые представляют собой продукты наиболее ярко выраженного гумидного осадкообразования в пределах Русской платформы за последние 600 млн. лет. Жаркий и влажный климат этого времени сочетался с тектоническим покоем в областях питания, что нашло отражение в четкой зональности распределения осадков на площади бассейна и их резкой дифференциации, доходящей до образования мономинеральных кварцевых ассоциаций в песках и каолитовых глин и бокситов [260–262]. Из данных по РЗЭ для обоих бассейнов, приведенных в табл. 49, очевидно следующее:

1. В глинах и песках континентальных и лагунных фаций  $D_3^{fm}$  бассейна содержание РЗЭ практически одинаково. В составе РЗЭ отмечаются небольшие изменения — со слабо выраженной тенденцией к относительному обогащению тяжелыми лантаноидами в песках и противоположным изменением в глинах при переходе к лагунным фациям. Средний состав РЗЭ глин, песков и карбонатов одинаков.

2. Для глин и песков яснополянского бассейна, напротив, характерны резкие изменения концентрации РЗЭ по профилю. Например, в глинах пестроцветной толщи, примыкающей в области сноса, отмечаются максимальные концентрации РЗЭ (305–680 г/т); промежуточная угленосная фация низменных болот имеет минимальное содержание РЗЭ (~210 г/т); в морских фациях вновь концентрация в глинах возрастает до 255–420 г/т.

В отличие от фаменского яруса в  $C_1^{jasn}$  бассейне для глин, песков и карбонатов отмечается направленное относительное обогащение средними и тяжелыми РЗЭ и иттрием вдоль профиля от континентальных пестроцветных толщ к морским фациям осадков (рис. 57). Весьма характерно преобладание средних лантаноидов (Nd–Dy) в прибрежноморских глинах, сходное с соотношением РЗЭ морских глин палеогенового Бучагского бассейна и фацией пелагических илов Черного моря (см. рис. 56). Это указывает на однотипность механизма перераспределения РЗЭ во всех гумидных бассейнах, где в морских фациях глин господствуют сорбированные РЗЭ. В песках из тех же фаций яснополянского бассейна тенденция накопления средних РЗЭ сочетается с обогащением их и тяжелыми лантаноидами. Этот эффект закономерен, так как на профиле от угленосных фаций к морским в песках отмечена четкая корреляция концентрации РЗЭ с

Таблица 49

Средний состав и содержание РЗЭ в фациальных зонах, по бассейнам и в целом

Порода	Число образцов	Бассейн, фациальные условия	La	Ce	Pr
Глины $D_1^{fm}$	71	Континентальные, аридные	48	89	12
"	70	Засоленные, лагунные	41	81	11
Глины $C_1^{jasn}$	69	Пестроцветные, гумидные	79	152	19
"	45	Угленосные, гумидные	58	113	14
"	34	Прибрежноморские, гумидные	58	118	15
Пески $D_1^{fm}$	38	Континентальные, аридные	57	105	14
"	38	Засоленные, лагунные	45	81	12
Пески $C_1^{jasn}$	3	Пестроцветные	49	86	12
"	16	Угленосные	33	60	9
Пески	11	Прибрежноморские	35	74	10
Пески $D_1^{fm}$	76	Среднее для бассейна	51	93	12
Пески $C_1^{jasn}$	30	То же	36	69	9,7
Глины $D_1^{fm}$	141	"	44	84	11
Глины $C_1^{jasn}$	148	"	67	130	16
Глины	289	Среднее для $C_1^{jasn}$ и $D_1^{fm}$	61	120	15
Пески	106	Среднее для $D_1^{fm}$ и $C_1^{jasn}$	42	78	11
Карбонаты	116	Среднее для $C_1^{jasn}$	10	20	2,5
Осадочные породы	511	В целом для $D_1^{fm}$ и $C_1^{jasn}$ бассейнов	50	98	12

в осадочных породах (средний палеозой) Русской платформы (в г/т) [27]

Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Y	$\Sigma Ce/\Sigma Y$	TR
44	11	9	-	7	-	5,8	5,4	66	2,2	295
38	8	6,6	-	6,4	-	4,4	4,3	45	2,5	250
63	12	10	-	7	-	4,7	4,2	51	4,2	410
50	10	7,6	2,0	5,6	1,5	3,5	3,1	40	3,9	300
60	14	12	-	9	"	6	6	65	2,7	360
47	10	10	-	8,4	-	5,9	5,5	61	2,6	320
39	10	8	1,9	10	2,0	6,0	5,3	69	1,8	290
39	8	-	-	-	-	-	-	-	2,6	260
30	7	6,2	-	4,5	-	3,5	3,1	37	2,3	185
39	8,2	8,2	1,5	6,0	-	4,8	4,4	57	2,0	245
43	9,8	9,0	2,0	9,2	2,2	6,0	5,6	65	2,2	300
34	7,6	7,1	-	5,2	-	4,0	3,7	45	2,4	220
40	9,2	7,7	-	6,9	-	4,9	4,8	54	2,4	270
58	12	9,5	2,7	7,0	2	4,6	4,4	53	3,4	360
54	11	9,0	-	6,9	-	4,6	4,5	53	3,2	330
38	8,4	7,1	-	6,9	-	4,9	4,4	54	2,3	255
9	2,1	2,7	-	2,1	-	1,7	1,6	23	1,3	68
44	9,5	7,8	1,8	6,2	1,8	4,3	4,2	49	2,9	270

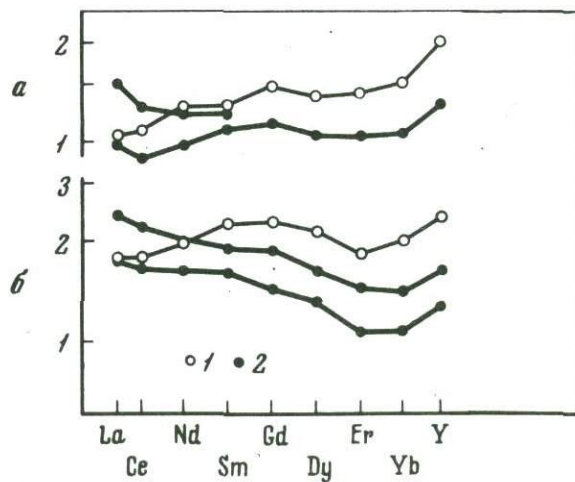


Рис. 57. Изменение состава РЗЭ в глинах (а) и песках (б) яснополянского яруса в зависимости от фациальных условий осадконакопления [27]

1 - морские фа-  
ции; 2 - континентальныеРис. 58. Изменение содержания РЗЭ,  $P_2O_5$  и пелитовой (глинистой) фракции песков по фациальному профилю яснополянского бассейна Русской платформы [27]

1 - пестроцветная зона; 2 - угленосная зона; 3 - морская зона

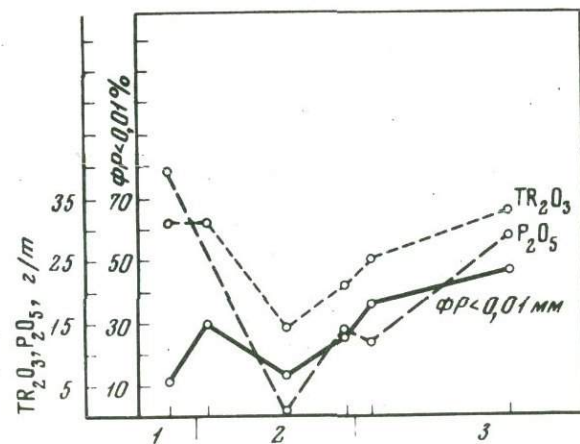


Таблица 50

Распределение РЗЭ в сложно-смешанных пробах глин, песков и карбонатов, найденных на Русской платформе (См—Q) (в г/т)\* [265]

Климатические условия	Фашиальные условия	Тип пород	Число средних проб	Число образцов в пробах	La	Ce
Гумидные	Континентальные	Глины	140	1239	47	92
"	"	Пески**	94	901	7,0	13
"	Прибрежноморские	Глины	240	2574	33	66
"	"	Пески**	207	1762	21	39
"	"	Карбонаты	52	432	4,7	10
"	Пелагические	Глины	64	928	31	72
"	"	Пески**	51	479	16	36
"	"	Карбонаты	16	717	3,2	5,4
Аридные	Континентальные	Глины	46	1173	31	70
"	"	Пески	54	1104	17	44
"	"	Карбонаты	11	1120	8,5	10
"	Лагунные	"	43	1908	2,0	3,0
"	Прибрежноморские	Глины	65	1226	30	66
"	"	Пески	77	1591	15	29
"	"	Карбонаты	83	2879	6,0	8,0
"	Пелагические	Глины	13	923	18	44
"	"	Пески	10	174	24	46
"	"	Карбонаты	79	4149	2,3	3,0

\* Данные получены методом бумажной хроматографии.

\*\* Данные рентгеноспектрального анализа.

содержанием пелитовой фракции и  $P_2O_5$  (рис. 58). Увеличение доли пелитовой фракции в морских песках — фактор роста концентрации РЗЭ за счет сорбированного комплекса терригенной взвеси (средние лантаноиды).

Повышенная сорбционная способность фосфатов в отношении РЗЭ обеспечивает частичное извлечение РЗЭ из морской воды (тяжелые лантаноиды и иттрий), что сходно с накоплением растворенных РЗЭ в конкрециях Черного моря, богатых  $P_2O_5$ .

Наконец, следует отметить, что морские фации карбонатных осадков по сравнению с аналогичными фациями глин и песков еще более резко обогащены средними и тяжелыми лантаноидами и иттрием (см. рис. 55). Экспериментально доказано, что этот эффект связан с сорбцией РЗЭ органическим веществом карбонатных осадков. И здесь мы можем провести некоторую аналогию с богатыми органикой и тяжелыми и средними РЗЭ сапропелевыми илами Черного моря.

Таким образом, в яснополянском гумидном бассейне нижней юры, как и в более молодых гумидных бассейнах, отмечается закономерная, одинаковая для всех этих бассейнов тенденция в изменении

представляющих различные фашиальные и климатические условия осадконакопления

Pr	Nd	Sm	Eu + Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Y	TR	$\Sigma Ce/\Sigma Y$
13	42	8,0	6,6	2,9	0,4	1,5	1,2	15	230	7,1
2,0	6,0	1,2	0,9	0,7	—	0,3	0,2	3	40	5,0
8,9	33	9,0	8,9	4,7	0,8	1,9	1,3	20	190	3,8
4,4	19	4,0	3,7	3,0	—	2,3	1,6	21	120	2,7
2,3	5,9	2,1	1,9	1,4	—	0,45	0,40	5,0	34	2,6
8,4	30	7,8	7,3	4,4	0,8	2,6	1,8	25	190	3,4
3,9	15	3,2	3,0	2,4	—	1,7	1,3	18	100	2,7
0,9	3,0	1,1	0,9	0,6	—	0,40	0,35	3,5	20	2,4
10	33	5,8	3,9	3,0	—	2,4	2,0	30	190	3,5
6	20	6,6	6,5	4,3	—	1,7	1,4	17	130	2,9
22,0	6,5	1,7	1,4	0,8	0,16	0,38	0,28	3,6	36	4,0
1,3	3,1	1,1	1,0	0,6	0,10	0,35	0,30	3,8	16	1,8
9	33	7,2	7,9	5,0	—	2,3	1,9	30	200	2,9
3,6	18	3,8	4,5	2,5	—	0,9	0,6	10	95	3,6
2,0	6,5	1,7	1,3	0,6	0,15	0,48	0,35	4,5	32	3,1
8	21	5,1	4,5	3,0	—	2,0	1,2	19	130	3,1
6,5	27	6,0	7,7	4,5	0,7	2,0	1,7	19	150	3,0
0,9	2,4	0,7	0,7	0,4	—	0,25	0,20	2,1	13	2,6

состава РЗЭ на профиле от континентальных к морским фациям терригенных пород и карбонатов в сторону относительного обогащения средними и тяжелыми РЗЭ, обусловленная всецело эволюцией гранулометрического состава терригенной взвеси.

Теперь нам остается убедиться, что характер различий в распределении РЗЭ аридного и гумидного седиментогенеза соблюдается для всего послекембрийского осадочного чехла Русской платформы. В табл. 50 приведены обобщенные данные, отражающие дифференциацию РЗЭ платформы в различных фашиальных и климатических условиях осадконакопления за последние 600 млн. лет [265]. Данные базируются на 4149 образцах пород, объединенных в сложно-смешанные пробы, и убедительно свидетельствуют о направленном уменьшении отношения  $\Sigma Ce/\Sigma Y$  от континентальных к морским гумидным фациям пород; значительно слабее этот эффект в аридных климатических условиях (рис. 59).

Отмечается резкое разделение РЗЭ между глинами и песками континентальных гумидных областей (рис. 59) с преобладанием суммы РЗЭ в глинах. Это следствие того же процесса обогащения пелитовых фракций глин сорбированными РЗЭ в ходе выветривания,

которое осуществляется в гумидных обстановках не только в корях выветривания, но продолжается и в продуктах переотложения на континенте, приводя к устойчивым кварцевым ассоциациям песков, как правило, резко обедненных РЗЭ.

Резкой дифференциации РЗЭ в породах континентальных фаций противостоит гомогенизация их содержаний в песках и глинах морских фаций. На профиле аридных бассейнов последнее еще более ярко выражено (см. рис. 59).

Общей особенностью состава РЗЭ морских фаций обеих климатических зон является преобладание средних лантаноидов в глинах, песках и карбонатах. В последних также отмечается и небольшое обогащение тяжелыми РЗЭ.

Таким образом, как и в отдельных профилях современных палеогенных и нижнекаменноугольных гумидных бассейнов, так и в целом для гумидных осадков Русской платформы типичны одни и те же особенности изменения состава и концентрации РЗЭ: рост относительного содержания средних и в меньшей степени тяжелых лантаноидов при переходе от континентальных к морским фациям пород, обусловленные интенсификацией процессов химического разделения РЗЭ. Вследствие этого подавляющая масса РЗЭ, пройдя цикл выветривания как в корях, так и в континентальных отложениях, концентрируется в пелитовой фракции осадков в сорбированной форме, а в целом перераспределение РЗЭ определяется гранулометрической сортировкой взвешенного материала в ходе его переноса с

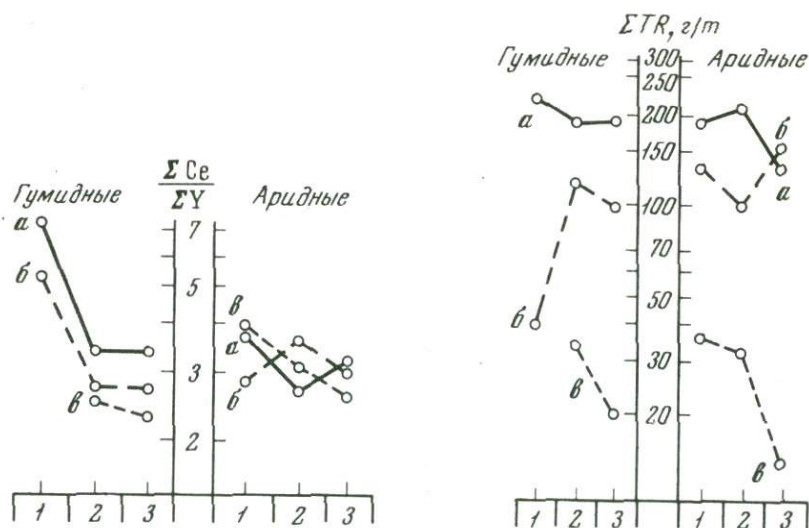


Рис. 59. Изменение состава (а) и содержания (б) РЗЭ в осадочных породах в зависимости от климатических и фациальных условий осадконакопления [265]  
а – глины; б – пески; в – карбонаты. Фации: 1 – континентальные, 2 – прибрежно-морские, 3 – пелагические

континента в морские бассейны. Роль растворенных РЗЭ остается на всем профиле гумидных бассейнов подчиненной, что и естественно из-за преобладания массы взвешенного материала. Ослабление дифференциации РЗЭ в аридных климатических зонах еще раз подчеркивает ведущее значение процессов химического разделения РЗЭ, господствующего в гумидных бассейнах.

### Аномальное поведение церия в осадочном цикле платформ

Специфика поведения церия в осадочном цикле связана с возможностью окисления церия. Реакция перехода  $Ce^{+3}$  в  $Ce^{+4}$  осуществляется в слабощелочных средах при  $Eh=0,3$  в [118], что вполне соответствует определенной области колебаний  $Eh$  большинства природных растворов [376].

Церий в форме  $Ce^{+4}$  обладает иными химическими свойствами, чем легкие РЗЭ. Ионный радиус  $Ce^{+4}$  значительно уменьшается, приближаясь по величине к самым тяжелым лантаноидам. Одновременное увеличение заряда ядра обуславливает резкое понижение основности  $Ce^{+4}$  ( $pH$  гидролиза  $\sim 3,8$  [275]) и усиление его комплексообразующих свойств. Поэтому в карбонатных и бикарбонатных щелочных растворах может происходить гораздо большее растворение  $Ce^{+4}$ , чем легких лантаноидов. Это подтверждено экспериментально [43].

Как видно из рис. 52, в 1  $M$  растворах  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  и  $NaHCO_3$  церий в форме  $Ce^{+4}$  приближается по растворимости к тяжелым РЗЭ и иттрию. Следует подчеркнуть, что в калиевых карбонатных и бикарбонатных растворах окисление идет гораздо энергичнее, чем в аналогичных натриевых растворах (см. рис. 52). При этом минимальный эффект обнаруживается в бикарбонатных растворах. Последнее указывает на то, что в природных водах, в которых господствует бикарбонат натрия, далеко не всегда можно ожидать существенного отделения церия от легких лантаноидов за счет окисления.

Однако, если окисление церия произошло, то, кроме процесса избирательного выщелачивания (в щелочных средах), возможно его отделение и за счет гидролиза при уменьшении избыточных концентраций карбонатов и бикарбонатов, а также вследствие снижения  $pH$ . В первом случае  $Ce$  отделяется от легких и мигрирует вместе с тяжелыми РЗЭ, во втором — вновь присоединяется к легким и даже более прочно удерживается в сорбированном гидролизованном состоянии, чем легкие РЗЭ, т.е. накапливается в твердой фазе в большей степени, чем все остальные РЗЭ.

Первый этап, где встречается избирательное фракционирование церия, — коры выветривания. Можно оценить подвижность отдельных РЗЭ в корях выветривания с помощью коэффициента выноса  $\rho$ :  $\rho = (C_M - C_K) / C_M$ , где  $C_M$  — содержание элемента в материнской породе,  $C_K$  — содержание элемента в коре выветривания. На рис. 60 приведены средние значения  $\rho$  для разных типов кор. Можно видеть, что

нормальное положение в ряду подвижности лантаноидов церий занимает в коре выветривания гранита (между La и Pr, Nd). Эдесь не происходит избирательного перемещения церия. Таково же положение церия в коре выветривания пироксенита и габбро-лабрадорита. Однако в коре амфиболита происходит перемещение Ce в начало ряда; вследствие гидролиза он максимально накапливается в продуктах выветривания. Напротив, в коре фоййита Ce перемещается в конец ряда подвижности, т.е. происходит максимальный его вынос из коры выветривания (больше, чем Yb), что и естественно из-за высокой щелочности среды, создаваемой гидролизом нефелина и других минералов фоййита. Аналогичный эффект отмечается и в корях выветривания по карбонатитам [35].

На фациальных профилях различных бассейнов избирательное перемещение церия гораздо трудней установить, так как растворенные РЗЭ играют подчиненную роль в массе терригенного выноса и перераспределение церия маскируется терригенной составляющей. Но все же сравнение коэффициентов выноса РЗЭ гумидных и аридных платформенных бассейнов (рис. 61) показывает увеличение подвижно-

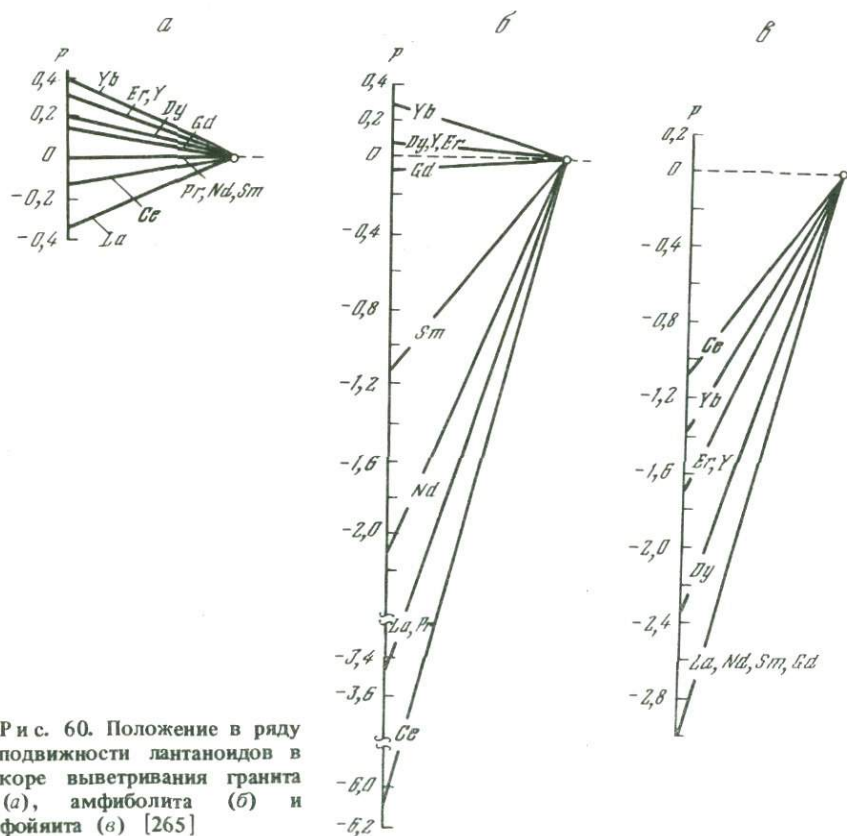


Рис. 60. Положение в ряду подвижности лантаноидов в коре выветривания гранита (а), амфиболита (б) и фоййита (в) [265]

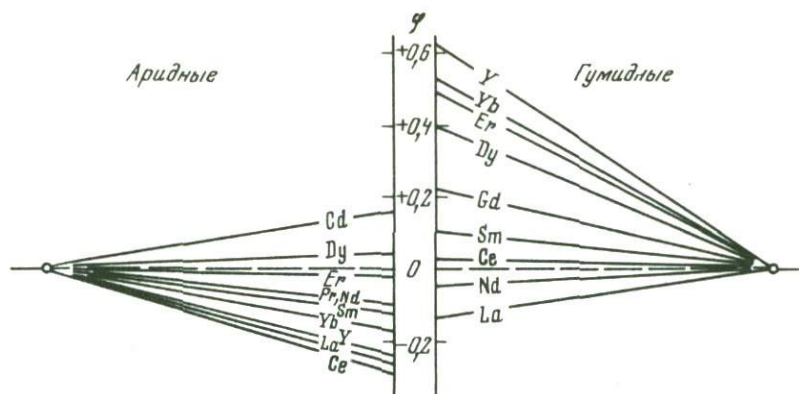


Рис. 61. Различие в подвижности церия по сравнению с соседними лантаноидами в аридных и гумидных бассейнах [265]

$$\varphi = \frac{(C_{\text{п}} + C_{\text{гл}})_{\text{пелагич}} - (C_{\text{п}} + C_{\text{гл}})_{\text{континент}}}{(C_{\text{п}} + C_{\text{гл}})_{\text{пелагич}}}$$
, где  $C_{\text{п}}$  и  $C_{\text{гл}}$  — содержания РЗЭ в песках и глинах; пелагич. и континент. — пелагические и континентальные фации

сти церия по сравнению с Nd по фациальному профилю гумидного бассейна.

Напротив, в аридных обстановках церий максимально удерживается в континентальных фациях осадков и, следовательно, в составе РЗЭ, поступающих в морские бассейны, ощущается дефицит этого элемента.

Влияние климата на миграционную способность церия более резко проступает при сопоставлении аутигенных минералов, формирование которых непосредственно связано с обменным комплексом морской взвеси и осадка. Так, в глауконитах морских фаций гумидных условий седиментации обнаруживают избыток церия. Напротив, глаукониты аридных зон характеризуются отчетливым дефицитом церия [42].

### Механизм и направление перераспределения РЗЭ в океанах

Подсчеты средних содержаний РЗЭ в осадках Русской платформы независимо от их генезиса показывают, что наиболее высокая концентрация РЗЭ присуща глинам (200 г/т), промежуточная пескам (100 г/т) и самая низкая — карбонатным породам (25 г/т). Составы РЗЭ в глинах и песках достаточно близки. Карбонаты отличаются от них лишь незначительным обогащением тяжелыми лантаноидами [265]. Примерно такие же средние значения приводятся для глин (216 г/т) и песков (58 г/т) Северо-Американской платформы [489 и др.]. Средняя концентрация РЗЭ по данным американских авторов в карбонатных породах (27 г/т) тождественна с наблюдаемой для этих пород на Русской платформе.

Зная распространенность отдельных типов пород, можно подсчитать средние состав и концентрацию РЗЭ в осадочном чехле платформ. Подобный расчет для Русской платформы показал, что распространенность РЗЭ в осадках платформы близка к таковой магматогенно-метаморфического комплекса докембрия [265, 267]. Такой геохимический баланс означает, что, хотя в пределах платформы РЗЭ фракционируют по фациям, общий вынос РЗЭ приближается к нулю. Иначе говоря, подавляющая масса РЗЭ остается в пределах континента, а отдача в океан составляет ничтожную долю от РЗЭ, участвующих в осадочном цикле.

Здесь мы вплотную подходим к причинам различий осадочной геохимии ГЗЭ континентов и океанов. Как уже говорилось, в платформенном цикле РЗЭ резко преобладают взвешенные формы РЗЭ. Они определяют состав и концентрацию РЗЭ во всех фациях цикла. Иное дело в океане. В шельфовой зоне океанов оседает главная масса речной взвеси. Лишь пелитовая ее фракция и растворенные РЗЭ мигрируют дальше, в центральные части океанов [307]. Таким образом, уже в периферической части океанов резко изменяется соотношение масс РЗЭ, переносимых во взвеси и в растворенном состоянии: концентрации РЗЭ в обеих формах становятся сопоставимыми [19, 682, 489]. В этом именно и заключается новизна ситуации при океанической седиментации по сравнению с континентальным осадкообразованием. Растворенные РЗЭ морской воды выступают как равноправный (а иногда и решающий) источник РЗЭ океанических осадков, оказывая влияние на состав РЗЭ почти на всем профиле океанической седиментации.

Длительность контакта пелитовой фракции взвеси с морской водой должна обеспечить значительное сорбирование РЗЭ из воды, а следовательно, изменение состава и концентрации РЗЭ как морской воды, так и взвеси. Собственно в этом предположении и состоит сущность процесса перераспределения РЗЭ в океанических водах.

Сорбционные свойства взвеси в отношении РЗЭ — решающее звено этого процесса. Моделирующие эксперименты, выполненные с океаническими осадками, показывают, что эти свойства должны изменяться на профиле океанической седиментации.

Минимальные значения коэффициентов распределения РЗЭ между илом и морской водой ( $K_d$ ) отмечены для прибрежных илов, представленных ракушечниками, песками и алевритовыми и фазолиновыми илами [63].

На два-три порядка увеличиваются  $K_d$  для более тонкозернистых илов океанов, причем в ряду от диатомовых и айсберговых илов к форманиферовым илам и красным глинам степень сорбируемости возрастает от 89,4 до 97–99,8% соответственно увеличению  $K_d$  (см. табл. 51).

Опыты по сорбированию  $\text{Ce}^{144}$  гидроокисью железа — одним из возможных коллоидных компонентов взвеси показали, что сорбция церия не зависит от степени (времени) старения осадка и уже при  $\text{pH}=6,3-6,9$  достигает 99,3–99,7% [249, 250]. По степени сорбционно-

Таблица 51

Изменение коэффициентов распределения РЗЭ в морских илах (в зависимости от концентрации и типа сорбента и порядкового номера элемента) [63, 181, 406]

Сорбент	Концентрация сорбента, г/мл	$K_d$			
		Ce <sup>144</sup>	Pm <sup>147</sup>	Eu <sup>151</sup>	Y <sup>91</sup>
Прибрежные осадки					
Ракушечник		4,4	—	—	1,0
Песок	$7 \cdot 10^{-2}$	17,1	—	—	18,8
Алевритовый ил		139	—	—	160
Фазолиновый ил		163	—	—	172
Диатомовый ил	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^3$	—	—	—
Айсберговый ил	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^5$	—	—	—
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^5$	—	—	—
	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^4$	—	—	—
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^4$	—	—	—
Шельфовые илы	$2,5 \cdot 10^{-3}$	—	$3,8 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^3$	—
Фораминиферовый ил	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^5$	—	—	—
Красная глина	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^6$	—	—	—
	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^6$	—	—	—
	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^6$	—	—	—
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^5$	—	—	—

го осаждения церия лишь красные глины и фораминиферовые илы сопоставимы с гидроокисью Fe. Поскольку в методиках концентрирования РЗЭ из морской воды осаждение на гидроокиси Fe используется для количественного извлечения всех РЗЭ без их фракционирования [512, 454], можно предполагать, что и в океанических бассейнах сорбирование РЗЭ на коллоидах гидроокиси Fe протекает без существенного разделения этих элементов.

Сопоставление констант сорбирования ( $K_d$ ) различных радиоизотопов РЗЭ (см. табл. 51) позволяет заключить, что если в прибрежно-морских грубозернистых осадках все РЗЭ, по-видимому, сорбируются в небольшой степени, то в осадках периферии и центральных частей океанов наряду с общим ростом сорбируемости всех РЗЭ отчетливо проступает различие между церием и остальными РЗЭ, для которых коэффициенты распределения примерно на два порядка ниже, чем для церия. Это означает, что церий должен преимущественно сорбироваться терригенной силикатной взвесью, опережая все другие РЗЭ.

Как показали Д.Д. Баранова, Г.Г. Поликарпов [63] и Ю.В. Кузнецов и В.Н. Щebetковский [181], изменение в степени сорбируемости РЗЭ илами всецело обусловлено гранулометрией осадков, достигая

максимума в пелитовых фракциях или пелитоморфных типах осадков (красных глинах).

Различие в сорбируемости церия и остальных РЗЭ обязано окислению его до  $Ce^{+4}$ . Гидролиз  $Ce^{+4}$  начинается при  $pH=3,8$ , т.е. гораздо ниже, чем  $pH$  морской воды и  $pH$  осаждения других РЗЭ. Произведение растворимости гидроокиси  $Ce^{+4}$  почти на двадцать порядков меньше по отношению к гидроокисям лантаноидов. Все это и обеспечивает преимущественное отделение церия в твердую фазу за счет сорбирования на взвеси [303].

Хорошим дополнением к сведениям о сорбционных свойствах РЗЭ и осадков, суммированных в табл. 51, являются результаты экспериментов по изучению защитного влияния катионных сорбентов на интенсивность растворения стенок диатомовых раковин [535]. Показано, что лантан не сорбируется, а Gd, Yb и Y сорбируются в различной степени в зависимости от  $pH$  среды (рис. 62): для Gd — максимум сорбции при  $pH=8-8,5$  (более 50% сорбции), для Y при  $pH=8,0$  (менее 50%), для Yb — при  $pH=6,4$ . Из этих опытов можно заключить, что в морской воде ( $pH=7,9-8,1$ ) максимальная сорбция достигается для средних РЗЭ (Gd), а лантан, тяжелые РЗЭ и иттрий в значительной степени находятся в растворе.

Концентрация и состав РЗЭ во взвеси (табл. 52) варьируют на несколько порядков. Как правило, прибрежная взвесь обогащена суммой РЗЭ, а среди них легкими лантаноидами, наследуя особенности состава РЗЭ терригенного сноса континентальных областей. Во взвеси открытого океана увеличивается доля средних и тяжелых лантаноидов, что иллюстрируется данными по РЗЭ взвеси меридиального разреза через Индийский океан от Африки до Антарктиды (рис. 63).

Баланс РЗЭ между взвесью и растворенными РЗЭ периферических частей Атлантического океана (табл. 53) показывает, что во взвеси концентрируются церий (~100%) и среднее лантаноиды (Sm—Tb на 74—89%), а в составе растворенных РЗЭ морской воды господствуют лантан и иттрий (70—77%). Отчетливое обогащение средними лантано-

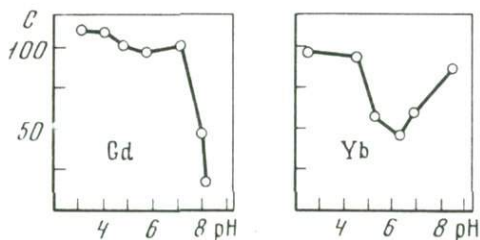


Рис. 62. Изменение в растворимости диатомовых раковин в морской воде в зависимости от степени сорбирования гадолиния и иттербия при различных величинах  $pH$  [535]

C — концентрация Si в растворе (в %) в отдельных опытах по сорбции РЗЭ по сравнению с контрольной пробой диатомовых раковин без введения сорбируемых компонентов

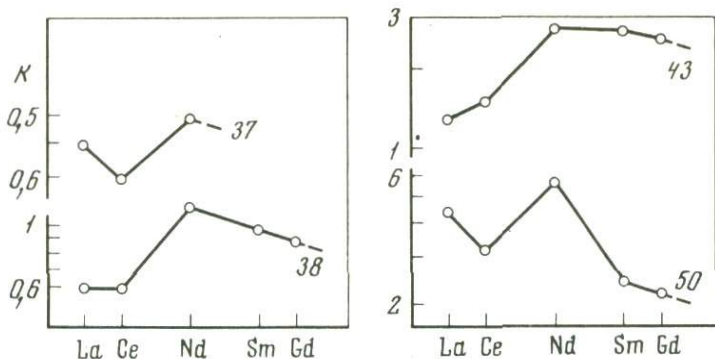


Рис. 63. Изменение состава РЗЭ на взвеси при удалении от берега на профиле Индийского океана от Африки до Антарктиды (табл. 52)

50 – прибрежная морская взвесь (Африка); 43 и 38 – взвесь центральных частей океана; 37 – прибрежная Антарктическая зона

идами отмечено во взвеси из Средиземного моря [43] и в сорбированном комплексе морской придонной взвеси из Атлантического океана [512] и красных глин [682]. Во многих случаях взвесь периферии или прибрежная, а также средиземноморская одновременно несет и избыток церия (см. табл. 52). В тех же случаях, когда относительное содержание церия понижено ( $Ce/Ce^* = 0,68-0,88$ ), оно все же в несколько раз выше, чем в морской воде ( $Ce/Ce^* = 0,17-0,21$ ). Таким образом, для терригенной взвеси, в составе которой преобладает силикатная минеральная компонента, характерно действительно избирательное извлечение церия и средних РЗЭ. Недостаток информации не позволяет проследить более детально изменение в распределении РЗЭ на взвеси. Но все же можно отметить, что, кроме терригенной составляющей, на концентрацию и состав РЗЭ влияют и биогенные компоненты взвеси. Прежде всего это сказывается на уменьшении содержания РЗЭ за счет разбавления биогенной составляющей (рис. 64). Однако, поскольку планктон захватывает главным образом растворенные РЗЭ морской воды [100], одновременно происходит и изменение соотношений РЗЭ, очевидно, в сторону увеличения доли средних и тяжелых РЗЭ (и иттрия). В районах интенсивного цветения планктона общая концентрация РЗЭ на взвеси может резко падать даже в прибрежных морских водах, примером чего служит взвесь близ Берега принцессы Рангхиль (Антарктида; см. табл. 52).

Зональность в распределении РЗЭ, растворенных в морской воде, легко установить по данным, полученным в 60-е годы разными авторами [454, 489, 682, 509–512] и суммированным в табл. 54\*.

\* Данные в [454, 509–512] рассматриваются условно как данные о растворенных РЗЭ морской воды. Согласно методике отбора проб (подкисление при хранении проб) часть РЗЭ, сорбированная на взвеси, должна была перейти в раствор.

Таблица 52

Распределение РЗЭ во взвеси из морской воды

№ станции	Место взятия пробы, глубина, координаты	Содержание		Концентрация РЗЭ взвеси, $10^{-7}$ мг/л						
		взвеси, мг/л	РЗЭ во взвеси, г/т	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
-	Северо-восточное устья Амазонки, 4526 м	-	-	23,7	67,1	7,4	29,3	6,66	1,58	5,95
-	Мексиканский залив, 0 м	-	-	-	260	11	-	91	24	-
-	Шельф восточного берега США, 1000 м	-	-	212	-	50	300	29,4	7,2	-
Средиземное море										
89	Открытое море, восточная часть, 0-10 м 31°21' с.ш.-20°20'8 с.ш.; 32°22'-37°57' в.д.	0,2	93	20	50	10	22	15	-	16
Индийский океан										
50	Прибрежная, мыс Игольный, 0-10 м 34°24'6-35°33' ю.ш.; 18°20'-22°33' в.д.	1,24	5,4	15	22	1,5	17,5	1,5	-	1,5
53-54	Открытый океан, 0-10 м 49°-52° ю.ш.; 41°-48° в.д.	0,33	3,4	1,9	2,9	0,2	2,05	0,3	-	0,4
44	То же; 58°-58°07' ю.ш.; 20°14'-20°2' в.д.	1,77	1,35	-	-	-	-	-	-	-
43	То же; 60°3'-58°2' ю.ш.; 20°4'-20°2' в.д.	1,95	2,2	4,3	10	1,3	8,6	1,7	-	1,7
38	То же; 69°2'-64°4' ю.ш.; 19°1'-20°1' в.д.	0,75	2,7	2,0	4,3	0,6	3,6	0,6	-	0,6
37	Берег принцессы Рангхиль, 0-10 м 70°-69°18' ю.ш.; 23°24'-19°25' в.д.	0,86	0,85	1,4	2,3	0,4	1,5	-	-	-
22	Берег Ингрид Кристенсен, 0-10 м 68°21'-67°38' ю.ш.; 76°52'-77°29' в.д.	3,1	2,8	14	36	2,8	14	1,4	-	0,7

Таблица 52 (окончание)

№ станции	Место взятия пробы, глубина, координаты	Концентрация РЗЭ взвеси, $10^{-7}$ мг/л								
		Tb	Y	Dy	Er	Yb	Lu	TR	Ce/Ce*	Источник
Атлантический океан										
-	Северо-восточное устья Амазонки, 4526 м	-	25,1	4,7	2,7	2,2	0,34	184**	1,22	[512]
-	Мексиканский залив, 0 м	-	-	72	-	24	-	930	-	[489]
-	Шельф восточного берега США, 1000 м	-	87,4	-	-	10	1,8	1240	-	[682]
Средиземное море										
89	Открытое море, восточная часть, 0-10 м 31°21' с.ш.-20°20'8 с.ш.; 32°22'-37°57' в.д.	-	32	10	2,8	1,2	0,4	184	1,14	
Индийский океан										
50	Прибрежная, мыс Игольный, 0-10 м 34°24'6-35°33' ю.ш.; 18°20'-22°33' в.д.	-	-	-	-	-	-	67	0,68	
53-54	Открытый океан, 0-10 м 49°-52° ю.ш.; 41°-48° в.д.	-	2,8	0,3	-	-	-	11	0,7	[43]
44	То же; 58°-58°07' ю.ш.; 20°14'-20°2' в.д.	-	-	-	-	-	-	24	-	
43	То же; 60°3'-58°2' ю.ш.; 20°4'-20°2' в.д.	-	13	-	-	-	-	43	0,88	
38	То же; 69°2'-64°4' ю.ш.; 19°1'-20°1' в.д.	-	-	-	-	-	-	20	0,8	
37	Берег принцессы Рангхиль, 0-10 м 70°-69°18' ю.ш.; 23°24'-19°25' в.д.	-	-	-	-	-	-	7,6	0,75	
22	Берег Ингрид Кристенсен, 0-10 м 68°21'-67°38' ю.ш.; 76°52'-77°29' в.д.	-	-	-	-	-	-	87	1,23	
Ce*	нормативная концентрация, рассчитанная по соотношению La и Nd, показывает степень обогащения или дефицита церия в пробе по сравнению со средним соотношением La, Ce, Nd в платформенных глинах.									
**	Содержание отдельных РЗЭ и их суммы приведено в $10^{-4}$ мг/л.									

Таблица 53

Баланс между РЗЭ, сосредоточенными на взвеси и растворенными в морской воде (в %)

Форма нахождения	La	Ce	Sm.	Eu	Tb	Dy	Ho	Tu	Yb	Lu	Y
Атлантический океан [682]											
Растворенные	76,3	—	32	28,5	21		49	58	53,5	43	70
Взвесь	23,5	—	68	71,5	79	—	51	42	46,5	57	30
Мексиканский залив [489]											
Растворенные	—	—	19,5	14,5	—	42,5	—	—	53	—	—
Взвесь	—	~100	80,5	85,5	—	57,5	—	—	47	—	—
Среднее для обоих районов											
Растворенные	76,5	—	26	22	21	42,5	49	58	53	43	70
Взвесь	23,5	~100	74	78	89	57,5	51	42	47	57	30

Изменения в распределении РЗЭ по глубине. Вследствие вариаций в концентрации растворенных РЗЭ речного стока (см. табл. 43) первой особенностью шельфовых вод являются колебания в концентрации РЗЭ ( $3,4 \cdot 10^{-5}$ – $10,5 \cdot 10^{-5}$  мг/л). Конкретные разрезы по глубине в районе Гибралтара, Балтийского моря (близ Новой Земли) и других прибрежных зон показывают небольшое увеличение суммы РЗЭ от поверхности к придонным водам (от  $3,4 \cdot 10^{-5}$  до  $5,6 \cdot 10^{-5}$  мг/л – Гибралтар; от  $8,8 \cdot 10^{-5}$  до  $10,5 \cdot 10^{-5}$  мг/л – Балтийское море). В среднем же концентрации поверхностных и придонных РЗЭ шельфовых вод близки (табл. 54), что, очевидно, отражает недостаточность данных по РЗЭ для этой зоны.

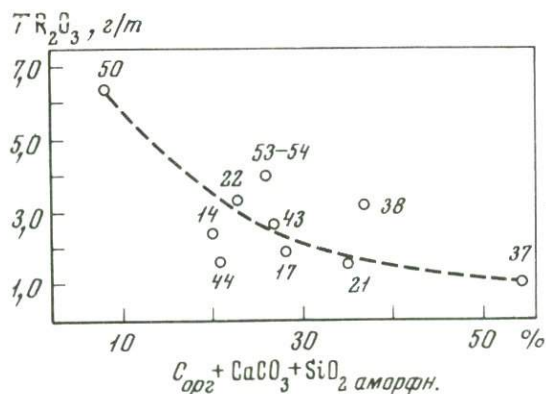


Рис. 64. Обратная корреляция между концентрацией РЗЭ и биогенной составляющей океанической взвеси [43] (номера станций в табл. 52)

Однако в составе РЗЭ даже по этим ограниченным сведениям намечаются определенные изменения. По сравнению со средним составом РЗЭ глин все морские воды обогащены лантаном и тяжелыми РЗЭ, так что минимум относительной концентрации приходится на Sm. Поэтому удобно использовать нормирование по Sm для выявления особенностей состава РЗЭ морской воды. Как видно из табл. 54, переход от поверхностных к глубинным шельфовым водам сопровождается уменьшением концентрации церия (падение Ce/Sm с 13 до 7,6) и увеличением тяжелых лантаноидов и иттрия (рост Yb/Sm с 0,4 до 0,9 и Y/Sm с 7,7 до 12,7), а также лантана (рост La/Sm с 7,7 до 12,7). Это означает, что из растворенных РЗЭ прибрежноморских вод преимущественно извлекается церий и средние лантаноиды (представитель — самарий).

Аналогичная картина отмечается и для центральных частей (открытых вод) океанов: одновременно с ростом концентрации РЗЭ от поверхности к придонным водам (в среднем с  $248 \cdot 10^{-7}$  до  $310 \cdot 10^{-7}$  мг/л) увеличивается содержание La, Y и Yb по сравнению с Sm. Однако Y и Yb показывают отчетливое изменение лишь при переходе от поверхности к средним глубинам. В целом масса

Таблица 54

Распространенность растворенных РЗЭ в морской воде (в  $10^{-7}$  мг/л)

Элемент	Шельфовые воды			Донные котловины прибрежной зоны 3000-7500 м	Открытый океан (центральная зона)				
	0-350 м	1000 м	среднее		0-100 м	1000 м	2000 м	донные 3000-5700 м	среднее
La	118	192	155	105	31,6	25,2	33,3	49,2	34,8
Ce	293	(93)	193	93	27,6	17,7	15,8	23,2	21
Pr	22,4	18,2	20,3	17,5	5,74	5,1	5,55	8,5	6,23
Nd	74,5	(84,5)	79,5	71,2	31,0	23,8	25,8	38,5	29,8
Sm	22,6	12,4	17,5	12,7	4,8	4,1	4,24	6,0	4,78
Eu	2,6	3,82	3,2	3,5	1,16	1,1	1,27	1,54	1,26
Gd	15,6	10,9	13,2	18,8	7,67	6,33	6,81	8,08	7,22
Tb	2,72	1,98	2,36	4,6	1,69	1,2	1,59	1,68	1,54
Dy	13,2	11,8	12,5	19,8	10,6	7,88	9,33	10,3	9,5
Ho	3,63	3,73	3,68	4,87	3,0	2,24	2,41	2,62	2,55
Er	10,2	10,7	10,45	19,1	7,18	7,4	8,47	9,56	8,15
Tm	2,23	2,8	2,51	3,8	1,24	1,7	1,74	1,6	1,57
Yb	9,04	11,1	10,07	18,5	6,2	2,75	8,05	8,7	7,7
Lu	1,74	3,0	2,37	3,5	1,19	1,7	1,55	1,72	1,54
Y	173	157	165	268	107	119	130	139	124
Σ TR	765	617	691	664	248	232	256	310	262
La/Sm	5,2	19,2	9,0	10,9	6,6	6,2	7,8	8,2	7,3
Ce/Sm	13	7,6	11	7,3	5,7	4,3	3,7	3,9	4,4
Yb/Sm	0,4	0,9	0,6	1,46	1,3	1,9	1,9	1,45	1,62
Y/Sm	7,7	12,7	9,4	21,2	22,2	29	30,5	23,1	26

морской воды открытого океана более однородна по составу и концентрации РЗЭ, чем прибрежные зоны, поскольку стратификация РЗЭ по глубине ослаблена. Это, по-видимому, является следствием большей однородности взвешенного материала. Более вероятно, однако, что регенерация состава РЗЭ (уменьшение Y/Sm и Yb/Sm) от средних глубин (1000–2000 м) к придонным водам обусловлена растворением органогенной (карбонатной и силикатной) составляющей взвеси при прохождении критических глубин. Таким образом, специфика вертикальной стратификации концентраций растворенных РЗЭ морской воды, очевидно, отражает влияние изменений в составе взвеси при удалении от прибрежных зон, где преобладала терригенная составляющая, к центральным, где существенную роль играет биогенная компонента взвеси.

*Изменения в распределении РЗЭ от прибрежно-морских зон к центральным* в морской воде гораздо более контрастны, чем по вертикали.

Как видно из табл. 54, средняя концентрация растворенных РЗЭ уменьшается в открытых водах в 2,5 раза. В этом же направлении возрастает обогащенность вод тяжелыми РЗЭ и иттрием (Yb/Sm – с 0,6 до 1,62; Y/Sm – с 9,4 до 26) и падает относительное содержание церия и лантана (Ce/Sm – с 11 до 4,4; La/Sm с 9,0 до 7,3).

Глубинные воды донных котловин, примыкающих к шельфу, являются по соотношению РЗЭ промежуточными. Они несут концентрацию РЗЭ, близкую к шельфовым ( $664 \cdot 10^{-7}$  и  $691 \cdot 10^{-7}$  мг/л соответственно), имеют повышенное относительное содержание церия и лантана, но в то же время уже сильно обогащены тяжелыми лантаноидами и иттрием, приближаясь по Yb/Sm=1,46 и Y/Sm=21,2 к водам открытого океана (для придонных вод открытого океана Yb/Sm=1,45 и Y/Sm=23,1).

Легко видеть, что изменения в составе РЗЭ от периферии к центру тождественны с изменениями в морской воде по вертикали (возрастание дефицита Се и обогащение тяжелыми РЗЭ и иттрием).

Единственным механизмом подобного перераспределения РЗЭ является и в том и другом случае сорбционное извлечение РЗЭ из морской воды и в первую очередь средних лантаноидов. Реальность этого процесса подтверждается не только изменением соотношения РЗЭ морской воды, но и характером распределения РЗЭ в морской взвеси.

Таким образом, океаническая взвесь играет роль естественного барьера, поглощающего часть растворенных РЗЭ, поступающих с речным стоком в морские и океанические бассейны. В результате этого понижается концентрация и изменяется состав растворенных РЗЭ в центральных частях океанов.

## Зональность в распределении РЗЭ океанических илов и диагенетических образований

Вопрос о том, существует ли зональность в распределении РЗЭ в океанических осадках, дискусионен и сегодня. В ряде работ [660, 690] указывается на близость или тождество состава РЗЭ океанических илов и платформенных глин, в других [43, 58, 59, 100, 101] — предполагается и доказывается фракционирование РЗЭ на профилях океанической седиментации. Однако единства мнений и здесь нет.

Серия интересных работ выполнена И.И. Волковым и Л.С. Фоминой [100, 101, 334]. Эти авторы предполагают, что в результате десорбции тяжелых лантаноидов и иттрия с терригенной взвеси морская вода обогащается этими элементами, а взвесь и образующиеся из нее глубоководные океанические осадки соответственно несут повышенную концентрацию легких лантаноидов. Таким образом, на профиле океанического бассейна от прибрежных осадков, имеющих соотношение РЗЭ, тождественное с континентальными осадками, к более удаленным от берега зонам происходит относительное обогащение легкими лантаноидами. Далее в центральных частях наблюдается изменение состава РЗЭ в противоположную сторону из-за сорбции РЗЭ гидроокислами Fe и Mn, причем предпочтительно захватывается церий.

Главный эффект извлечения тяжелых РЗЭ и иттрия связан не с гидроокислами Fe и Mn (им отводится роль основного сорбента церия), а с сорбцией РЗЭ из воды фосфатным детритом, входящим в крупнозернистую фракцию красных глин (пропорциональность содержания РЗЭ и  $P_2O_5$  в балансе глин по фракциям).

Легко видеть, что соображения И.И. Волкова и Л.С. Фоминой относительно механизма фракционирования РЗЭ в морской воде и причин зональности в осадках заметно отличаются от представлений, развиваемых нами [27, 43, 58, 59].

Действительно, из совокупности сведений по сорбционным свойствам океанических илов, зональности РЗЭ на взвеси и в морской воде, описанных выше, следует ожидать несколько иных изменений в осадках на океаническом профиле:

1. В прибрежных (шельфовых) водах влияние сорбированных РЗЭ во взвеси и осадках подавлено вследствие большой массы терригенного материала и большой скорости его осаждения (краткость контакта с морской водой). Поэтому осадки наследуют специфику соотношений РЗЭ твердого стока рек. В большинстве случаев это означает, что состав РЗЭ шельфовых илов тождествен или близок к среднему в осадках платформ, хотя исключения здесь неизбежны из-за вариаций в распределении РЗЭ размываемых континентальных образований. Следует подчеркнуть, что низкая сорбируемость РЗЭ в условиях ледовых климатических обстановок расширяет зону "шельфовых" соотношений РЗЭ на гораздо большую территорию в глубь океанов по сравнению с экваториальными частями.

2. С увеличением дисперсности взвеси и уменьшением ее массы в более удаленной периферии океанов возрастает доля сорбированных РЗЭ как во взвеси, так и в осадках (красных глинах), т.е. относительное обогащение церием и средними лантаноидами является спецификой соотношений РЗЭ осадков этой зоны.

3. Наконец в центральных частях бассейнов вследствие изменения состава РЗЭ морской воды (увеличение дефицита церия и обогащение тяжелыми РЗЭ и иттрием при дальнейшем росте сорбционной способности взвеси в отношении РЗЭ (силикатная пелитовая фракция взвеси + колоиды гидроокислов Fe и Mn), сама взвесь и океанические осадки наследуют специфику состава РЗЭ морской воды, т.е. в осадках появляется и увеличивается дефицит церия и растет обогащение тяжелыми лантаноидами и иттрием.

Таким образом, на профиле океанической седиментации следует ожидать направленного изменения состава РЗЭ в сторону постепенно-

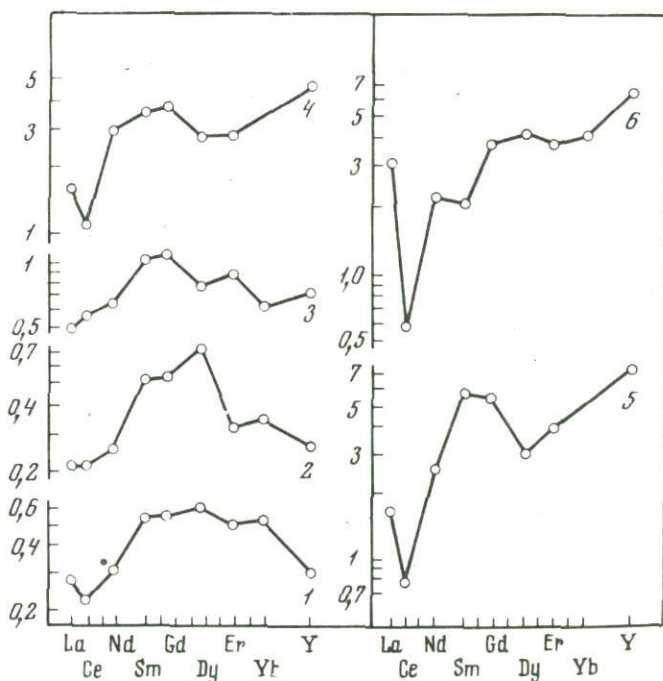
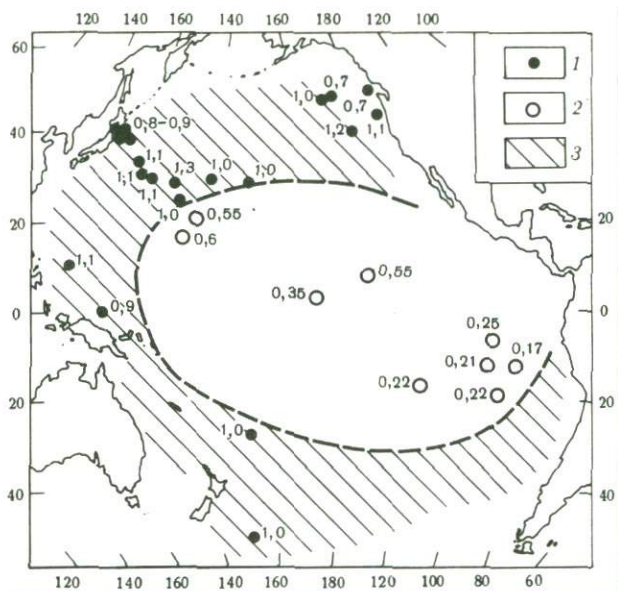


Рис. 65. Изменение среднего состава РЗЭ в илах Тихого океана от периферии к центру

1 – прибрежные вулканогенно-терригенные илы; 2 – гемипелагические кремнисто-глинистые илы; 3 – глубоководные пелагические илы (красные глины) с избытком (или нормой) церия; 4 – глубоководные пелагические илы (красные глины с цеолитами и вулканическим пеплом) с дефицитом церия; 5 – глубоководный пелагический ил (красные глины) восточной половины Тихого океана с резким дефицитом церия; 6 – железо-марганцевые гелевидные илы и карбонатные осадки депрессии Бауэр



Юность в распределении относительной концентрации церия по соседним легким лантаноидам в илах Тихого океана (по [100, 101, 382, 660])

ельных станций приведены отношения  $Ce/Ce^*$ , где  $Ce$  – реальная в пробе, а  $Ce^*$  – нормативное содержание, рассчитанное как жду относительным содержанием  $La$  и  $Nd$ , нормированных по одержанию РЗЭ в платформенных глинах: 1 – концентрация  $Ce$ , юрме; 2 – резкий дефицит  $Ce$  в осадке; 3 – периферическая область или нормальных концентраций  $Ce$  в осадках

чения все более тяжелыми лантаноидами; в распределении ижен существовать промежуточный максимум в одной из дцов периферической зоны океанов.

латическом профиле от Японии до Перуанской котловины построенном для осадков Тихого океана по данным [101, видно последовательное изменение состава РЗЭ и относидержания церия.

ются:

на относительного обогащения средними лантаноидами при-осадков Японии на постепенное накопление тяжелых РЗЭ и центральных частях океана и Перуанской котловине;

вление небольшого максимума церия в одной из фаций глин и последующего резкого увеличения его дефицита в ентральных зон (рис. 66);

пичение суммарной концентрации РЗЭ от периферии к ым частям океана (более чем на порядок). Последнее под-азными авторами [43, 58, 101, 660].

Следует особо подчеркнуть специфику состава и концентрации РЗЭ Перуанской котловины. Здесь в депрессии Бауэр преобладающим типом осадков являются гелевидные темно-коричневые илы, сильно обогащенные гидроокислами Fe и Mn (Fe=10–23%; Mn – до 7%), местами достигающие мощности нескольких метров. На глубинах менее 4 км эти илы в разной степени разбавлены фораминиферовыми осадками (в пересчете на бескарбонатную основу содержание железа в них достигает 11–21%).

Как уже указывалось [58, 59], осадки депрессии Бауэр имеют поразительное сходство по составу РЗЭ с морской водой. То же справедливо и для илов Восточно-Тихоокеанского поднятия [382]. Это сходство (рис. 67) не вызывает сомнений об источнике РЗЭ рудных и карбонатных илов депрессии Бауэр – наследуются важнейшие особенности соотношения РЗЭ, растворенных в морской воде (табл. 55):

- 1) повышенная концентрация La ( $La > Nd$ );
- 2) резкий дефицит церия, причем точно такой же, как и в воде центральных частей океанов;

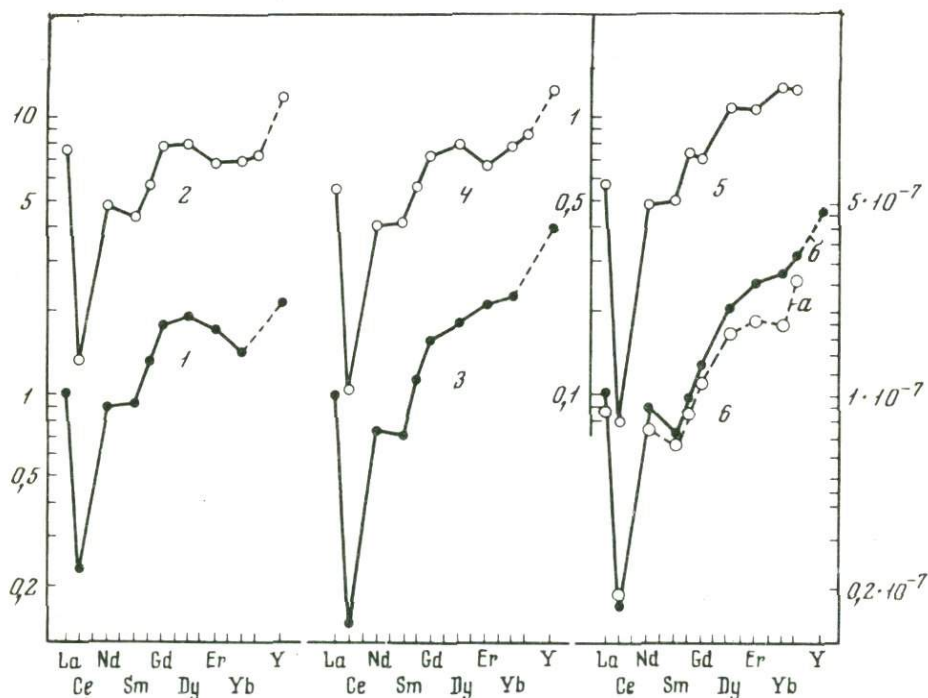


Рис. 67. Распределение РЗЭ в илах депрессии Бауэр

1 – рудные илы, ст. 602-02; 2 – рудные илы, ст. 578-02; 3 – фораминиферовые илы, ст. 572-03; 4 – рудные илы, ст. 574-01; 5 – карбонатные илы, ст. V19-54 [382]; 6 – морская вода: а – Тихий океан [454], б – Атлантический океан [512]

Таблица 55

Соотношение РЗЭ в илах депрессии Бауэр, морской воде и платформенных глинах

Характерные отношения	Рудные илы			Карбонатные илы		Морская вода, среднее		Платформенные глины
	573-02	574-01	602-02	572-03	V19-54	прибрежные воды	открытый океан	
La/Sm	9,1	6,8	5,7	7,5	5,9	9,0	7,3	5,1
Ce/Sm	3,4	2,7	2,8	2,2	1,7	11,0	4,4	10,7
Yb/Sm	0,74	0,87	0,72	1,46	1,15	0,6	1,62	0,46
Y/Sm	12,4	13,0	10,9	26	—	9,4	26	4,5

3) повышенное содержание тяжелых лантаноидов и особенно иттрия.

Подобное распределение РЗЭ противоречит допущению И.И. Волкова и Л.С. Фоминой [100, 101] о предпочтительном извлечении церия гелями железа и марганца из морской воды и делает понятным некоторую нивелировку в составе РЗЭ в промежуточных фациях осадков между красными глинами, обогащенными средними лантаноидами ( $La < Nd$ ), и рудными железо-марганцевыми или карбонатными илами ( $La > Nd$ ), несущими признаки растворенных РЗЭ. Однако этот эффект проявляется неравномерно для всех РЗЭ, так что всегда можно выделить разности, в которых преобладает сорбция средних или тяжелых РЗЭ.

Рудные илы депрессии Бауэр имеют максимальные из известных для океанических осадков концентрации РЗЭ (~1000 г/т; табл. 56). И даже карбонатные илы этой зоны по содержанию РЗЭ (~200 г/т) сопоставимы со многими красными глинами. Осадки депрессии Бауэр демонстрируют еще одну общую для океанического распределения РЗЭ закономерность — наличие вертикальной зональности состава РЗЭ. Для состава РЗЭ карбонатных осадков, формировавшихся на сравнительно малых глубинах — выше критических глубин растворения карбонатов, характерно максимальное подобие с соотношением РЗЭ, растворенных в морской воде (максимальное обогащение иттрием и иттербием; см. табл. 55). В более глубинных осадках — рудных илах депрессии — часть самых тяжелых лантаноидов и иттрия утрачена за счет растворения.

Аналогичная зависимость недавно найдена и для железо-марганцевых конкреций океанов [615].

Несколько слов о роли фосфора в морской воде. Ранее, базируясь на данных по фосфатным конкрециям и костному детриту [68, 373, 424, 454 и др.], мы предполагали, что фиксация средних и особенно тяжелых лантаноидов в них — показатель глобального выделения этих РЗЭ из морской воды [43]. По существу этой же точки зрения придерживаются и другие исследователи [66, 101]. После обнаруже-

Таблица 56

Распределение РЗЭ в осадках западной половины Перуанской котловины (в г/т на

№ станции	Координаты	Район	Глубина, м	Горизонт по колонке, см	Тип осадка	Влажность, %
578-02	19°39'3" ю.ш. 97°49'3" з.д.	Депрессия Бауэр	4215	0-255	Fe-Mn рудные илы	65
574-01	16°22'3" ю.ш. 102°08'5" з.д.	Депрессия Бауэр	4747	120-140	Fe-Mn рудные илы	70
572-03	15°21'6" ю.ш. 97°53'2" з.д.	Южно-Галапагосское поднятие	3142	245-250	Фораминиферовые илы	37
602-02	8°21'4" ю.ш. 102°00'6" з.д.	Депрессия Бауэр	4294	1030-1200	Fe-Mn илы	81
V19-54**	17°02' ю.ш. 113°54' з.д.	Восточно-Тихоокеанское поднятие	2830	-	Фораминиферовые илы	-

Среднее для железо-марганцевых – рудных и фораминиферовых илов.

Ce\* Нормативное содержание церия.

\*\* По данным [382].

ния аналогии в распределении РЗЭ илов Перуанской котловины и морской воды речь могла идти о конкуренции сорбции на гидроокислях железа и марганца и хемогенного извлечения РЗЭ фосфатными образованиями. Последние данные о пропорциональности концентраций  $P_2O_5$  и железа в осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия [384] ставят под сомнение необходимость этого противопоставления, так как сорбция фосфора гидроокислами железа из морской воды может сочетаться с дополнительным извлечением РЗЭ из воды сорбированным фосфором, для которого не исключается возможность катионного недосыщения в этом состоянии. Таким образом, накопление тяжелых РЗЭ и иттрия в детрите может рассматриваться как частный случай широкого фосфатного извлечения РЗЭ взвесью из морской воды. Однако для проверки варианта "фосфатной сорбции РЗЭ" необходимы дополнительные эксперименты. Косвенные данные о пропорциональности концентраций РЗЭ и  $P_2O_5$  в пелитовой фракции осадков (см. рис. 58) дают основания для распространения подобного механизма и на континентальные осадки и делают эту задачу небесперспективной.

В заключение рассмотрим зональность в распределении РЗЭ железо-марганцевых конкреций и фосфатных конкреций и плит. На рис. 68-69 показано изменение состава РЗЭ от шельфа к центральным частям океанов. Как и в осадках, но более резко проявлена

сухой вес)

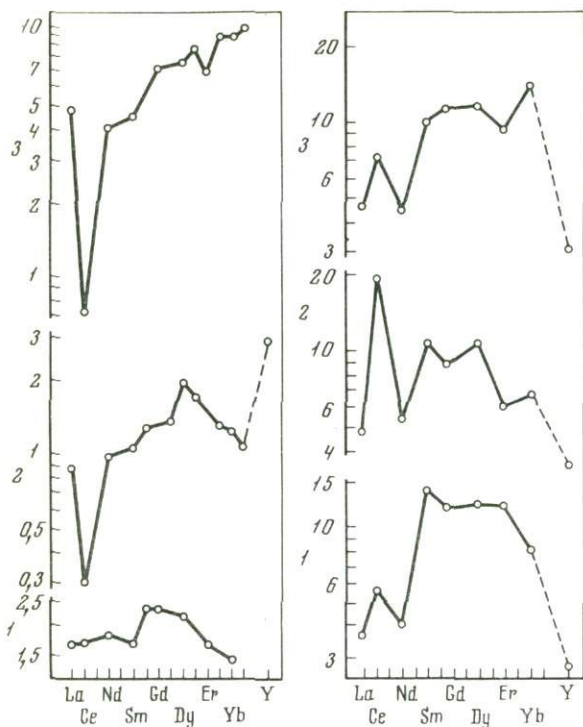
La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	Y	Ce/Ce*
246	91	145	27	7,4	42	35	23	20	3,3	335	0,22
180	72	125	26,5	7,5	40	35	22,5	23	4,0	345	0,21
33,3	10	22,7	4,45	1,55	8,55	7,8	6,8	6,5	-	115	0,17
32,3	16	27	5,7	1,73	9,55	8,15	5,7	4,1	-	62	0,25
10,1	5,47	15,2	3,25	0,99	8,90	4,73	3,63	3,73	0,57	-	
102	39	67	13,4	3,84	20,8	18,1	12,3	11,5	1,9	180	-

тенденция смещения относительного обогащения средними РЗЭ конкреций периферических частей на преобладание тяжелых РЗЭ и иттрия в образованиях центральных зон океанов. Не менее отчетливо выявляется зональность и в распределении церия: в железо-марганцевых конкрециях Тихого и Индийского океанов (рис. 70) отмечается промежуточная зона оптимального обогащения церием; в фосфатных образованиях – усиление дефицита церия к центральным частям океанов.

Таким образом, совокупность данных по РЗЭ в осадках и диagenетических образованиях полностью соответствует механизму зонального перераспределения РЗЭ между взвесью и растворенной их формой в морской воде.

Легко видеть также, что тенденция перераспределения РЗЭ в ходе осадочного цикла в океанах и континентах одна и та же: обогащение центральных частей бассейнов более тяжелыми РЗЭ.

Разница лишь в интенсивности разделения РЗЭ: в целом платформенные бассейны соответствуют периферии океанов; центральные части океанов – области максимально выраженного фракционирования РЗЭ всего осадочного цикла этих элементов. Таков итог проявления различий в химических свойствах РЗЭ в процессах литогенеза.

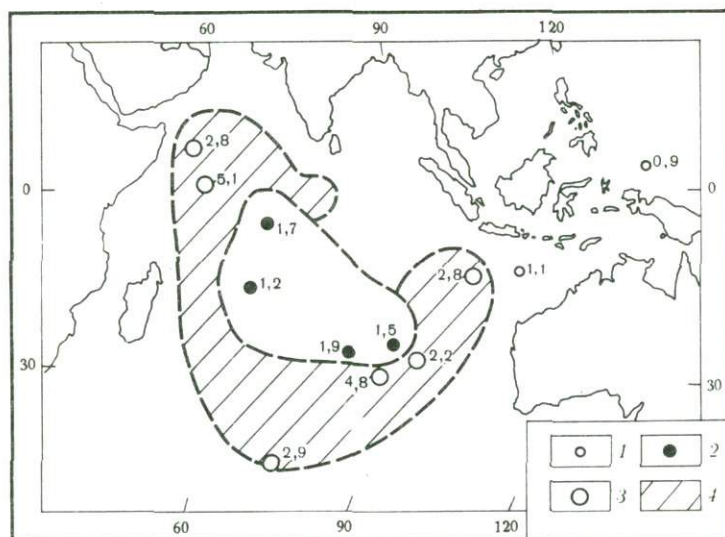


Р и с. 68. Изменение состава РЗЭ в фосфатных плитках и конкрециях на океаническом профиле [66, 424]

1 – внешний шельф Намибии; 2 – плато Блейк; 3 – центральная часть Тихого океана

Р и с. 69. Изменение состава РЗЭ в железо-марганцевых конкрециях на океаническом профиле [100, 424]

1 – близшельфовые котловины; 2 – более удаленные от берега зоны; 3 – центральные части океана



Р и с. 70. Зональность в распределении относительной концентрации церия в железо-марганцевых конкрециях Индийского океана (данные: [100, 334, 424] и наши анализы)

1–2 – дефицит Се в краевой и центральной частях океана; 3 – обогащение Се; 4 – зона максимума Се в океане

## Процессы гомогенизации РЗЭ — влияние климатических и тектонических условий осадконакопления

В предыдущих главах рассматривались процессы химического разделения РЗЭ, достигающие максимального проявления в гумидные эпохи на платформах и в современном океаническом осадкообразовании. Сопоставление с аридными платформенными бассейнами показало, что в последних химическое разделение подавлено и вследствие этого концентрация и состав РЗЭ в глинах и песках близки между собой (степень разделения — отношение концентраций РЗЭ в глинах к концентрации РЗЭ в песках — составляет 0,87–2,1 в аридных зонах по сравнению с 1,46–5,75 в гумидных; табл. 57).

Из анализа распределения РЗЭ в осадках мезо-кайнозойской геосинклинали Кавказа [56, 270] очевидно, что геосинклинальные глины и пески еще меньше разделяются по концентрации РЗЭ (табл. 58).

Детальный профиль (рис. 71), построенный для концентраций РЗЭ по всем тектоническим зонам, от Русской и Скифской платформ (РП и СП) через Северную (внешнюю — МГС) и Южную (внутреннюю — МГЮ) миогеосинклинали Большого Кавказа и Закавказский срединный массив (СМ) к эвгеосинклинали Малого Кавказа (ЭГ)<sup>1</sup>, указывает на постепенное уменьшение различий в концентрации РЗЭ между глинами и песками с максимумом нивелировки в эвгеосинклинали (рис. 72). В этом же направлении падает концентрация РЗЭ в карбонатных породах.

Усреднение распространенности РЗЭ в терригенных породах обусловлено рядом факторов, из которых решающее значение имеют быстрые скорости прогибания и соответственно интенсивное осадкообразование, благодаря чему процессы выветривания и химического перераспределения РЗЭ в осадочных породах и кластическом (вулканогенном) материале не могут быть развиты в степени, сопоставимой с разделением РЗЭ в породах стабильного тектогенического режима платформ. Прямое подтверждение этого в уменьшении доли сорбированного комплекса РЗЭ в глинах геосинклинали (25–58%) по сравнению с платформенными (95%) глинами [45]. Для карбонатных пород, в которых более 70% РЗЭ представлено подвижным комплексом, характерно понижение концентрации РЗЭ от платформ к эвгеосинклинали в 1,3–2,9 и более раз [270].

В породах Криворожской геосинклинали нижнего протерозоя [326] сохраняются те же самые соотношения концентраций РЗЭ между сланцами и метапесчаниками (степень разделения 0,91; табл. 59), что и в Кавказской геосинклинали.

Наконец степень разделения РЗЭ (~0,61) между глинистыми сланцами и граувакками верхнего архея Африканского щита [691,

<sup>1</sup> На заключительной (орогенной) стадии альпийского цикла в пределах геосинклинали дополнительно выделяются передовые прогибы Северного Кавказа (ПП), Рионо-Куринский межгорный прогиб (МП) и межгорные прогибы Малого Кавказа (МПК).

Таблица 57

Изменение содержания РЗЭ в терригенных породах в зависимости от климатических условий [265] (Русская платформа)

Климатические условия	Фациальные условия	Порода	TR, г/т	$\Sigma Ce/\Sigma Y$	$c_{гл.}/c_{пес.}$
Гумидные	Континентальные	Глины	230	7,1	5,75
		Пески	40	5,0	
Аридные		Глины	190	3,5	1,46
		Пески	130	2,9	
Гумидные	Прибрежноморские	Глины	190	2,7	1,58
		Пески	120	2,6	
Аридные		Глины	200	2,9	2,1
		Пески	95	2,6	
Гумидные	Пелагические	Глины	190	3,4	1,9
		Пески	100	2,7	
Аридные		Глины	130	3,1	0,87
		Пески	150	3,0	

Таблица 58

Различия в степени разделения РЗЭ между глинами и песками платформенного и геосинклинального режимов осадкообразования [270]

Возраст	Русская платформа	Эвгеосинклиналь Малого Кавказа
	$c_{гл.}/c_{пес.}$	$c_{гл.}/c_{пес.}$
$S_1$	2,10	1,10
$S_2$	1,62	1,08
$S_3$	4,42	1,03
$Cr_1$	2,23	0,92
$Cr_2$	2,40	0,72
$Pg_{1-2}$	2,20	0,91
$Pg_3 - N_1^1$	2,62	1,08
$N_1$	6,14	1,12

Таблица 59

Различия в степени разделения РЗЭ между сланцами и метапесчаниками Криворожской геосинклинали

Свита, подсвита	TR, г/т	$\frac{TR_{сланец.}}{TR_{песчаников}}$
Среднее для сланцев $K_3^{1-6}$	110	0,90
Среднее для метапесчаников $K_3^{1-6}$	122	
Филлиты $K_1^2$	94	0,93
Среднее для метапесчаников $K_1^1$	101	

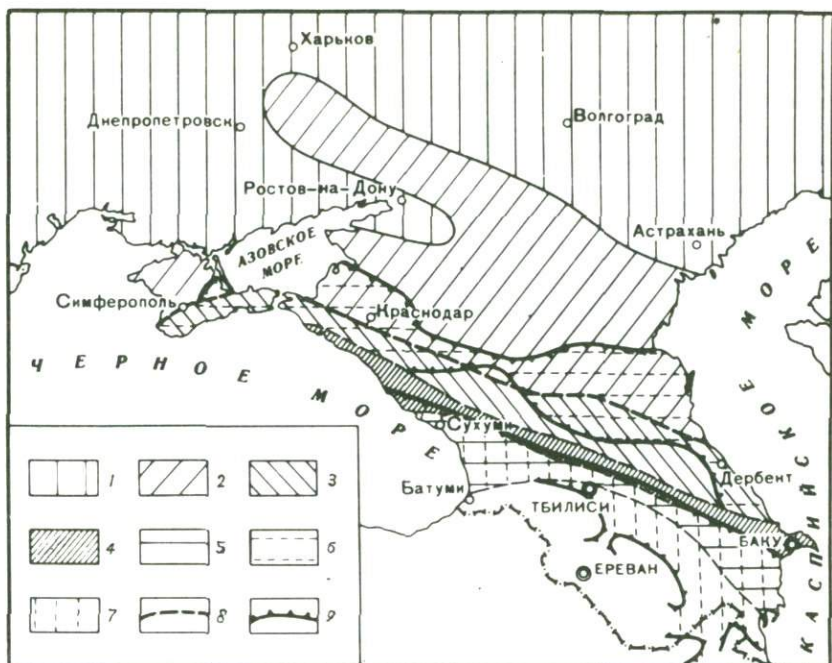


Рис. 71. Схема тектонических зон мезо-кайнозойской геосинклинали Кавказа [264]

1 - Русская платформа (РП); 2 - Скифская платформа (СП); 3 - миогеосинклираль Большого Кавказа (МГ); 4 - эвгеосинклираль Малого Кавказа (ЭГ); 5 - срединный массив; 6 - передовые прогибы (ПП); 7 - межгорные прогибы; 8 - граница между платформой и геосинклиналью; 9 - границы передовых и межгорных прогибов

$\Sigma TR, \tau/m$

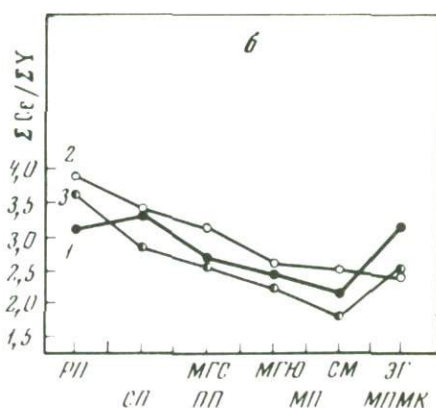
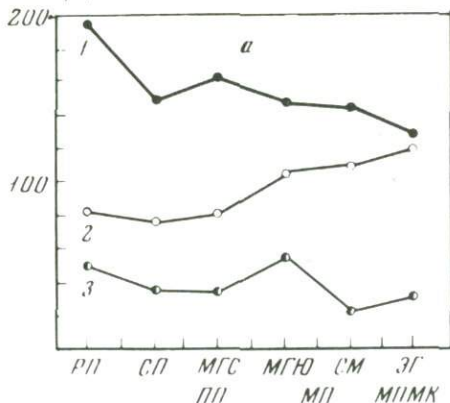


Рис. 72. Изменение средних содержаний (а) и состава (б) РЗЭ в мезо-кайнозойских осадочных породах по геотектоническому профилю от Русской платформы вглубь Кавказской геосинклинали

1 - глины; 2 - пески и алевроиты; 3 - карбонаты

692] также тождественна таковой в породах Кавказской геосинклинали (0,72–1,03).

Таким образом, для широкого стратиграфического интервала, от неогена до верхнего архея, охватывающего около 3 млрд. лет, характер фракционирования РЗЭ между терригенными породами однотипен и свидетельствует о том, что при геосинκлиальном осадкообразовании степень химического вызревания под влиянием процессов выветривания резко ослаблена. Тождество концентраций РЗЭ в глинах и песках или преобладание их в песках может рассматриваться поэтому как важный критериальный признак геосинκлиальной седиментации; это весьма существенно для расшифровки докембрийского осадкообразования.

Если же на определенных стадиях развития внутри геосинκлинали возникли стабилизированные участки с режимом, близким к платформенному, то здесь при наличии гумидного климата дифференциация РЗЭ в терригенных породах континентальных фаций оказывается весьма сильной. Примером этого служат ааленские отложения Иранского срединного массива мезо-кайназойской Кавказской геосинκлинали [270], где содержание РЗЭ в глинах в 5,5 раза превышает их концентрацию в песках. В соседних областях эвгеосинκлинали ааленского времени отношение  $c_{гил.}/c_{пес.}$  составляет всего 1,1. Подобные исключения с субплатформенным режимом еще раз подчеркивают главную особенность геосинκлиальной седиментации – нивелировку концентраций РЗЭ терригенных пород.

### Перераспределение РЗЭ в диагенезе

Данные по распределению РЗЭ в диагенетических образованиях – одни из самых многочисленных в литературе по осадочной геохимии РЗЭ. Большинство из них посвящено анализу РЗЭ в фосфатах [172, 280, 66–68 и др.]. В последние годы получена информация для железомарганцевых и карбонатных конкреций, глауконитов [334, 341, 41, 42, 120, 233 и др.].

В балансе РЗЭ осадочных пород переменное количество РЗЭ находится в прочно фиксированном состоянии (обломочный комплекс), другая часть – в сорбированном состоянии, третья – в гипергенных новообразованиях (рассеянном фосфате, карбонатах и др.). Большинство исследователей полагает, что источником РЗЭ при диагенетических процессах являются только две последние формы фиксации РЗЭ осадочных пород. Назовем их подвижным комплексом РЗЭ, а концентрацию в них по отношению к содержанию РЗЭ в породе – резервом подвижных РЗЭ [45]. Факт зависимости состава и концентрации РЗЭ продуктов диагенеза от соотношений и концентраций РЗЭ подвижного комплекса РЗЭ пород, или точнее, об унаследовании особенностей распределения подвижных РЗЭ осадков (а не общего содержания РЗЭ) доказан на примере карбонатных конкреций [120].

Это положение является решающим для рационального подхода к анализу вариации в распределении РЗЭ диагенетических образований;

необходимо прежде всего знать законы распределения подвижного комплекса РЗЭ. Они достаточно четко вырисовываются из анализа форм переноса и осаждения РЗЭ в осадочном цикле. Перейдем к их изложению.

*Концентрация РЗЭ подвижного комплекса осадков.* Как следует из табл. 60, в корах выветривания резерв подвижных РЗЭ составляет 40–86%, в каолинитах континентальных фаций уменьшается до 30%. В морских глинах доля подвижных РЗЭ сильно варьирует (от 19 до 95%) в зависимости от тектонического типа и фациальной принадлежности. В геосинклинальных морских глинах в среднем резерв ~41%, в платформенных достигает 95%. В периферических частях океанов резерв подвижных РЗЭ красных глин составляет 72–96%, в центральных, очевидно, гораздо выше.

В целом на профиле бассейнов осадкообразования коры выветривания – первая зона повышенного содержания подвижных РЗЭ. Перемыв, механическая сортировка материала кор выветривания и вынос пелитовой фракции речным стоком должны понижать долю сорбированных РЗЭ в терригенных осадках суши в пользу увеличения их в морских фациях (вторая зона накопления сорбированных РЗЭ). В свою очередь в морских осадках резерв подвижных РЗЭ нарастает к пелагиали.

Влияние климатического фактора на резерв подвижных РЗЭ никем не изучалось, можно лишь полагать, что оптимальные концентрации связаны с гумидными обстановками, меньше содержания подвижных РЗЭ в породах других климатических зон.

Наконец доля сорбированных и других обменных форм РЗЭ зависит еще и от литологического типа пород [306]. Глины по сравнению с песками должны иметь максимальные концентрации подвижных РЗЭ. Для песков количественные данные отсутствуют, но отмечено увеличение содержания РЗЭ с ростом количества пелитовой (сорбирующей) фракции и концентрации  $P_2O_5$ , при переходе от суши к морским фациям песков (см. рис. 58), т.е., чем выше примесь глинистого материала, тем выше и доля подвижных РЗЭ в песчаных породах. Сведения по карбонатным осадкам гораздо обширнее. Для них количество растворимой (подвижной) фракции РЗЭ достаточно велико, от 43 до 95%, что в среднем выше, чем в глинах (см. табл. 60). Однако общая концентрация РЗЭ в карбонатных породах примерно в 4 раза ниже по сравнению с глинами [270], так что за некоторым исключением (в конкретных разрезах с повышенным содержанием РЗЭ для карбонатных пород) главная масса подвижных РЗЭ все же фиксируется в глинах [45, 623].

Важным фактором для диагенеза и осадочного рудообразования РЗЭ является повышенная концентрация РЗЭ в обменном комплексе терригенных пород. Коэффициент концентрации РЗЭ ( $K_K$ ) – отношение содержания РЗЭ в растворимой фракции глин к содержанию в породе, как правило, больше 1,5–2,0 (см. табл. 60), а в корах выветривания достигает 5–8,9. В этом источник высоких концентраций РЗЭ в продуктах диагенеза, формирующихся в терригенных

Таблица 60  
Резерв подвижных РЗЭ в осадочных породах (растворенные в 2%-ной HCl) [27, 45, 270 и настоящая работа]

№ проб	Исходная порода	Возраст	TR в породе, г/т	Резерв TR		Растворимая фракция породы, %	TR в растворимой фракции, г/т	K <sub>к</sub> *
				г/т	%			
Коры выветривания								
17	Зона дезинтеграции по фойяиту	—	670	400	59,7	13,4	3000	4,5
22		—	770	570	74	20,1	2820	3,65
25		—	2320	2000	86,4	22,5	8850	3,8
26	Зона каолинита по фойяиту	—	400	161	40,3	18,3	880	2,2
29		—	243	179	73,8	42,3	422	1,75
2557	Зона дезинтеграции по габбро-лабрадориту	—	310	187	60,3	6,8	2760	8,9
2544		—	460	336	73,1	13,5	2500	5,45
Платформенные бассейны								
31M	Каолинистая глина суши	—	310	93	30	14**	540**	1,75**
137M	Морская монтмориллонитовая глина	—	200	180	95	22**	520**	2,6**
2115	Карбонатная порода	—	35	31	88,5	99	31,5	0,9
2117	"	—	25	22	88	98,5	22	0,9
	Среднее для карбонатных пород Русской платформы	J <sub>2</sub>	215	164	76	53	216	1,0
		J <sub>3</sub>	68	46	68	68	68	1,0
		Cr <sub>1</sub>	57	41	72	77	53	0,93
		Cr <sub>2</sub>	40	33	82	86	38	0,95
		Pg <sub>1-2</sub>	82	35	43	50	70	0,85
		N	14	10	71,5	91	11	0,79
		J <sub>3</sub>	34	26	76,5	89	29	0,85
	Среднее для карбонатных пород Скифской платформы	Cr <sub>1</sub>	46	39	85	90	43	0,93
		Cr <sub>2</sub>	30	16	52	84	19	0,63
		Pg <sub>1-2</sub>	66	47	71	78	60	0,91
		N	48	26	54	66	39	0,81
Геосинклинальные бассейны								
1397	Морская хлорит-гидрослюдистая глина	J <sub>2</sub>	250	145	58	19	740	2,96
395	Морская хлорит-гидрослюдистая алевритистая глина	J <sub>2</sub>	163	85	52	20	410	2,5
800	Морская хлорит-гидрослюдистая глина с каолинитом	J <sub>2</sub>	304	110	36	15	710	2,34
119	Морская хлорит-гидрослюдистая глина	J <sub>2</sub>	130	25	19	19	135	1,04

Таблица 60 (окончание)

№ проб	Исходная порода	Возраст	TR в породе, г/т	Резерв TR		Растворимая фракция породы, %	TR в растворимой фракции, г/т	$K_k^*$
				г/т	%			
Среднее для карбонатных пород Северной миегеосинклинали Большого Кавказа	$J_1$		55	44	79	57	77	1,4
	$J_2$		73	47	65	70	67	0,92
	$Cr_2$		25	19	77	92	21	0,84
Среднее для карбонатных пород Южной миегеосинклинали Большого Кавказа	$J_1$		44	41	93	95	43	0,98
	$J_2$		81	75	93	61	113	1,4
	$J_3$		49	38	78	80	47	0,96
	$Cr_1$		44	28	64	75	37	0,84
	$Cr_2$		72	41	57	63	65	0,9
	$Pg_{1-2}$		73	25	57	67	37	0,86
Среднее для карбонатных пород Эвгеосинклинали Малого Кавказа	$J_3$		23	19	83	87	22	0,96
	$Cr_2$		31	25	81	85	29	0,94

## Илы Индийского океана

4572	Красная глина	—	740	712	96	40,6	1780	2,4
4557	" "	—	274	198	72	32,7	610	2,2

\* $K_k$  Коэффициент концентрации соответствует отношению содержания РЗЭ в растворимой фракции к содержанию РЗЭ в породе.

\*\*Величины соответствуют содержанию РЗЭ сорбированного комплекса без учета дисперсного фосфата породы (выщелачивание оксалатом аммония).

породах, особенно в глинах. Напротив, для карбонатных пород характерно отсутствие накопления и даже разбавление ( $K_K \leq 1$ ). Лишь изредка отмечается небольшое обогащение ( $K_K \sim 1,4$ ), однако не достигающее величин, наблюдаемых в глинах. Отсюда очевидно, что диагенетическое перераспределение в карбонатных породах должно отличаться более низкими итоговыми концентрациями РЗЭ в конкрециях по сравнению с подобными образованиями в глинах.

Таковы в основных своих чертах теоретические предпосылки для анализа вариаций в концентрациях РЗЭ продуктов диагенеза.

*Состав РЗЭ подвижного комплекса.* В континентальных осадках, являющихся продуктами переотложения кор выветривания, обычно преобладают в составе сорбированных РЗЭ легкие и средние лантаноиды. В прибрежноморских фациях осадков типично относительное обогащение средними РЗЭ, в пелагических зонах к ним присоединяются в переменных количествах тяжелые РЗЭ. Такова тенденция в изменении состава подвижных РЗЭ по профилю бассейна осадконакопления; таковой же должна быть зональность и в составе РЗЭ конкреционного материала. Это находит подтверждение, например, в зональности состава РЗЭ железо-марганцевых конкреций океанов (см. рис. 69). К сказанному следует добавить, что в пределах континентальных бассейнов, где связь с источниками материала более ощутима, чем в океанах, состав РЗЭ подвижного комплекса дополнительно коррелируется еще и с особенностями соотношений РЗЭ исходных магматических пород. В частности, в центральных частях геосинклиналей существенную роль играют продукты основного вулканизма, соотношения РЗЭ в которых заметно отличаются от наблюдаемых в кислых и щелочных породах [270]. В этом критерии различий в составе РЗЭ геосинклинальных и платформенных диагенетических образований. Но нельзя забывать, однако, что влияние толеитового вулканизма отмечается лишь для определенных зон и этапов развития геосинклиналей. В отдельные этапы осадкообразования продукты диагенеза могут извлекать РЗЭ не только из сорбированного комплекса осадков, но также из иловых и придонных вод, не утративших связи с толщей морской воды, что должно приводить к специфическим соотношениям РЗЭ.

Наконец при анализе составов РЗЭ конкреций приходится учитывать и индивидуальную подвижность церия: его отставание от других РЗЭ в аридные эпохи и большую подвижность по сравнению с легкими лантаноидами в гумидных обстановках. С этим связаны дефицит или избыток церия, наблюдаемый в различных конкрециях (например, в глауконитах).

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих предполагаемые закономерности.

1. Прямое доказательство о роли сорбционных процессов приводят А.В. Коченов и В.В. Зиновьев [172]: увеличение степени концентрирования РЗЭ в мелких костях по сравнению с крупными в одних и тех же отложениях, накопление РЗЭ в поверхностных частях костного детрита, уменьшение сорбции РЗЭ в минерализованных разновидностях.

2. Влияние фациальной зональности состава и концентрации РЗЭ сорбированных РЗЭ осадков: в фосфатных остатках рыб майкопских отложений из морских фаций и в фосфоритах относительно глубоководных осадков Болгарии отмечено резкое повышение концентрации РЗЭ [7, 172]. В составе РЗЭ в обоих случаях преобладают средние лантаноиды (рис. 73) по сравнению со средним составом РЗЭ в глинах платформ.

3. Влияние литологического типа отложений: концентрация РЗЭ в костном детрите из глин и аргиллитов выше, чем в костях из карбонатных и глауконит-песчаных пород [172, 68].

4. Влияние климатических условий седиментации: морские оолитовые железные руды плато Бечасын и Куденет-Яйла и оолиты, выделенные из руд, обогащены церием и средними РЗЭ. Условия тропического климата в период формирования руд способствовали предпочтительному выносу церия в бассейны отложения, в то время как в корях выветривания и продуктах их переотложения в

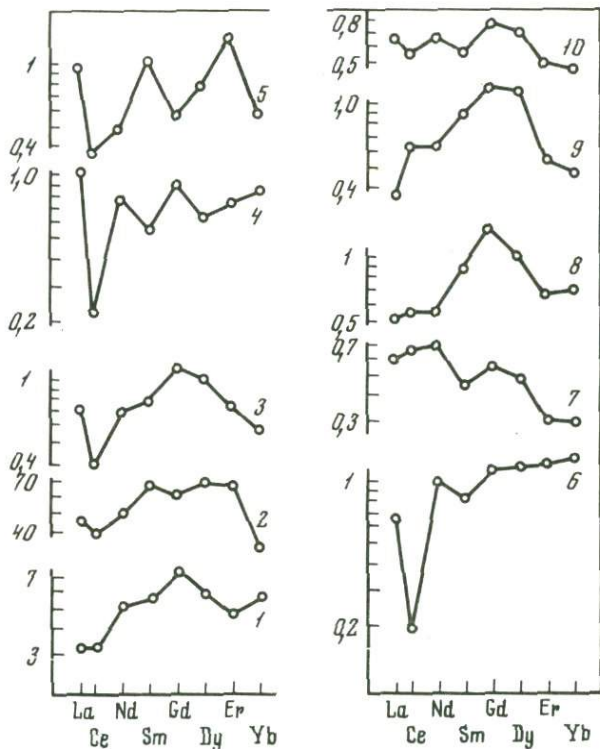


Рис. 73. Средний состав РЗЭ в фосфоритах континентальных областей

1 - платформенные фосфориты [280]; 2 - костный детрит [172]; 3 - Каратау; 4 - Скалистые горы; 5 - галечник Флориды; 6 - зернистые фосфориты Марокко; 7 - желваковые, Русская платформа; 8 - ракушечник, Северо-Запад СССР; 9 - ракушечники Сибирской платформы; 10 - зернистые, Средняя Азия и Египет (3-10, в относительных величинах [67])

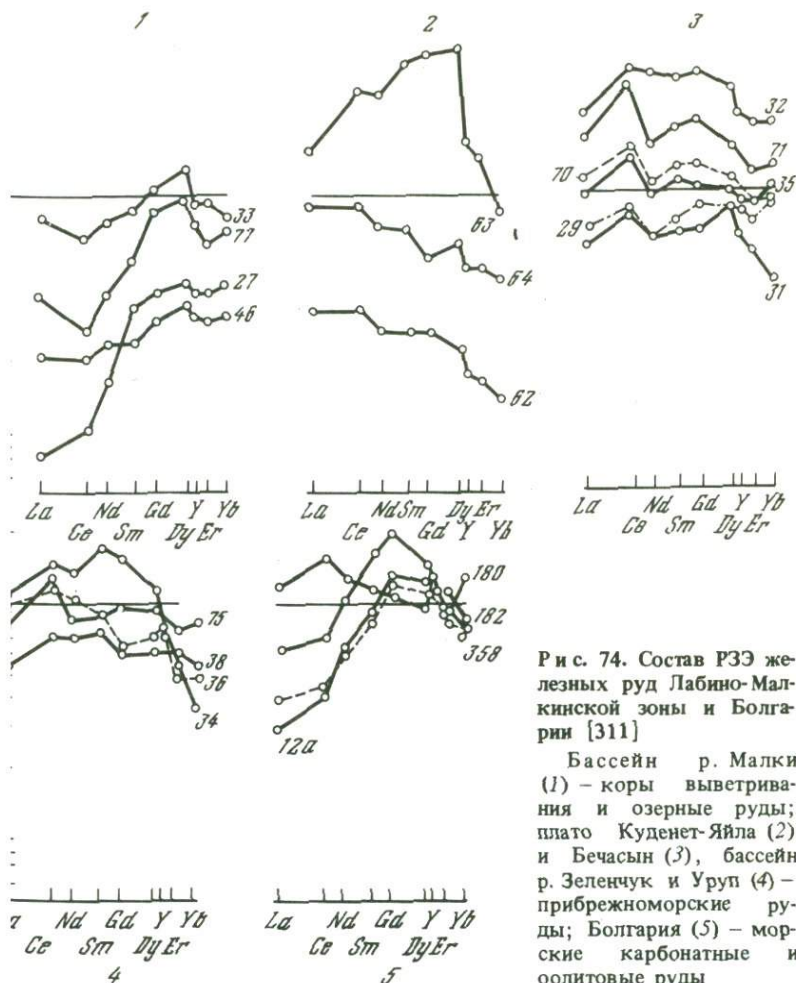


Рис. 74. Состав P3Э железных руд Лабиино-Малкинской зоны и Болгарии [311]

Бассейн р. Малки (1) – коры выветривания и озерные руды; плато Куденет-Яйла (2) и Бечасын (3), бассейн р. Зеленчук и Уруп (4) – прибрежноморские руды; Болгария (5) – морские карбонатные и оолитовые руды

легающих водоемах озерного типа на суше создавался относительно-дефицит этого элемента (рис. 74) [311].

Влияние различий в составе лантаноидов источников впервые отмечено Г.Н. Батуриным и другими [66] при сравнении состава в фосфоритах океанических бассейнов. Близость состава P3Э фосфоритов из центральных частей океанов к соотношению P3Э морской воды указывает на извлечение этих элементов из воды (огенный тип соотношений P3Э). Напротив, фосфориты шельфов оказались обогащенными средними P3Э, т.е. источником лишь сорбированные P3Э осадков (диагенетический тип соотношений P3Э). Конкуренция обоих процессов может давать промежуточные составы P3Э. К ним следует отнести составы P3Э ряда пластовых фосфоритов (см. рис. 75), для которых отмечен резкий дефицит

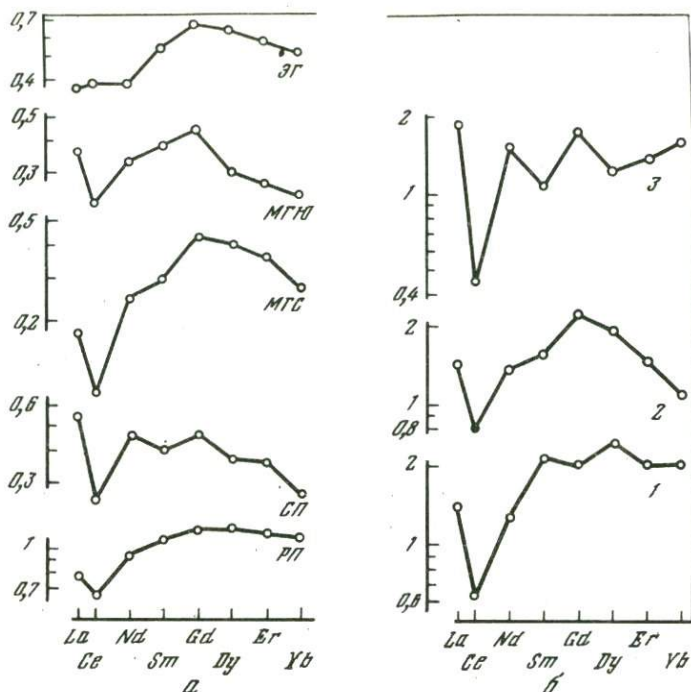


Рис. 75. Дефицит церия и обогащенность средними и тяжелыми РЗЭ в осадках на профиле от Русской платформы к эвгеосинклинали Малого Кавказа (а) и аналогичные особенности состава РЗЭ геосинклинальных пластовых фосфоритов (б)

1 — Хоперское; 2 — Каратау; 3 — Скалистые Горы

церия при различной степени обогащенности тяжелыми лантаноидами (и иттрием): фосфориты Кара-Тау, Скалистых Гор и Хоперского месторождения [67, 280, 369 и др]. Согласно классификации Н.С. Шатского [354], перечисленные районы относятся к отдаленной кремнистой и глауконитово-опоковой формациям, обычно развитым в структурах, переходных между платформами и эвгеосинклиналями (миогеосинклинали). Как уже указывалось [270], в отдельные эпохи минимума тектонической активности, когда влияние основного вулканизма ослаблено, увеличивается доля растворенного материала платформ. Для РЗЭ это означает сокращение взвешенного материала в пользу растворенных РЗЭ морской воды. На рис. 75 видно, что изменения состава РЗЭ в глинах верхнего мела на профиле от Русской платформы к эвгеосинклинали Малого Кавказа выражаются в появлении дефицита церия и относительного обогащения тяжелыми лантаноидами. Эти признаки влияния растворенных РЗЭ морской воды в точности соответствуют особенностям состава РЗЭ пластовых фосфоритов Хоперского месторождения и Скалистых Гор. Отличие фосфоритов Кара-Тау лишь в большей доли сорбированных РЗЭ.

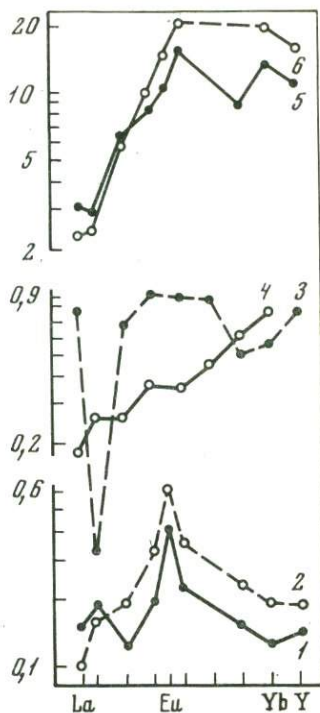
Рис. 76. Относительная обогащенность средними и тяжелыми лантаноидами углей

1 — Пенсильвания; 2 — Иллинойс [652],  
3 — Чехезский [170], 4 — Кизеловский [133],  
5 и 6 — Плевенский [134]

М.М. Мстиславский и В.В. Зиновьев [266] дают свою трактовку различий хемогенных и диагенетических фосфоритов, подчеркивая энергетическую сторону процесса: недостаток или избыток органического вещества обуславливают различие в интенсивности диагенетического перераспределения, с чем по существу связано и разделение фосфоритов на два типа. Справедливость такого замечания очевидна. Необходимо только добавить, что роль органического вещества этим не ограничивается.

Еще Краускопф [178] указывал, что органическое вещество является одним из самых сильных сорбентов РЗЭ. В золе углей обнаружено переменное количество РЗЭ [459, 460, 133, 170, 652, 134]. Во многих случаях их концентрация в 2–8 раз выше, чем среднее содержание РЗЭ в осадках. В составе РЗЭ преобладают средние лантаноиды (Nd–Dy), реже — тяжелые РЗЭ и иттрий. В золе нефтей и асфальтов концентрирование РЗЭ еще более резкое, в 13–270 раз [426]. Битуминозные черные сланцы также сорбируют РЗЭ [289, 290 и др.]. Сорбционное накопление РЗЭ характерно для сапропелевых илов Черного моря [336]. Максимум РЗЭ в фосфатном детрите приурочен к участкам обогащения органическим веществом [68, 172]. Современные пресноводные водоросли концентрируют  $Ce^{144}$  и  $Pm^{147}$  из воды с коэффициентом накопления порядка  $4 \cdot 10^4$ . Таким образом, разложение органического вещества служит одним из важнейших источников РЗЭ при диагенезе.

Механизм диагенетического перераспределения РЗЭ первоначально обсуждался лишь в отношении железо-марганцевых конкреций. Дискутировался вопрос об источнике РЗЭ в этих конкрециях: осаждение гидратированных коллоидов железа и марганца из морской воды или диагенетическое накопление с подтоком восстановленных подвижных форм РЗЭ из глубинных слоев осадочного пласта [233, 100, 101 и др.]. Только во втором случае были затронуты условия, формы переноса и отложения РЗЭ. Этот механизм вызвал ряд возражений, одно из которых (большая мощность окисленного слоя осадков) трудно преодолеть в подобной трактовке механизма накопления РЗЭ. Перераспределение сорбированных РЗЭ поверхностных осадков как



источник этих элементов в железо-марганцевых конкрециях допускает Эрлих [424].

Более детальная схема разработана на примере карбонатных конкреций среднеюрских отложений миогеосинклинали Большого Кавказа [120]. Конкреции, залегающие в хлорит-гидрослюдистых глинах, формировались в два этапа. Конкреции I этапа зонального и незонального строения на 70–80% состоят из карбонатов, остальное – примесь глинистого вещества вмещающих пород. В зональных конкрециях от ядра (кальцит) к краю (сидерит) падает содержание Са, растет количество Fe и Mg. Во всех зонах присутствует фосфор (апатит), максимальная концентрация которого (до 9–12%) приурочена к промежуточным участкам зональных конкреций. Конкреции второго этапа (кальцит) незональны, имеют большой нерастворимый остаток (50%) и обычно залегают в алевритистых глинах. В отличие от глинистых минералов карбонаты и апатит (продукты диагенеза) легко растворимы в кислотах. Поэтому основным методическим приемом явилось определение резерва подвижных и остаточных РЗЭ в конкрециях и глинах обработкой из 2%-ной HCl.

Данные, приведенные на рис. 77, позволяют оценить вклад диагенеза в перераспределение РЗЭ осадочных пород. Напомним, что близость составов РЗЭ подвижного комплекса конкреций и глин (рис. 78) и контрастность составу РЗЭ нерастворимого остатка (рис. 79) указывают на взаимосвязь первых. Используя отношение резерва подвижных РЗЭ к резерву остаточных РЗЭ (нерастворимого остатка), можно оценить количественно степень перемещения РЗЭ из вмещающих глин в конкреции. Для всех конкреций соблюдается зависимость:

$$\frac{\text{Резерв подвижных РЗЭ}}{\text{Резерв остаточных РЗЭ}} \text{ конкреций} > \frac{\text{Резерв подвижных РЗЭ}}{\text{Резерв остаточных РЗЭ}} \text{ глин,}$$

т.е. для всех конкреций характерен привнос подвижных РЗЭ, которые составляют в среднем 85% от суммы РЗЭ.

Корреляция между содержанием подвижных РЗЭ и фосфора в конкрециях свидетельствует о том, что главная масса РЗЭ сосредоточена в апатите. Фазовый анализ, проведенный разными авторами в фосфоритах [121, 7, 67], указывает на связь РЗЭ с фосфатным веществом конкреций.

Сопоставление концентраций РЗЭ и  $P_2O_5$  в различных фосфатных образованиях и карбонатных конкрециях (рис. 80) позволяет заключить, что в отсутствие факторов, тормозящих диагенетическое перераспределение РЗЭ и фосфора (цементация костей и фосфатов инородным материалом, большой размер костных обломков, короткое время контакта фосфоритов и костного детрита с осадком и др.), отмечается довольно четкая прямая корреляция между РЗЭ и  $P_2O_5$  ( $TR/P_2O_5 \sim 0,025$ ) в продуктах диагенеза различного генезиса. Можно видеть, что соотношение РЗЭ и фосфора в продуктах диагенеза приближается к таковому во вмещающих породах ( $TR/P_2O_5 \sim 0,03$ ) [172, 68]. Таким образом, при оптимальном проявлении диагенетического перераспределения РЗЭ, очевидно, уста-

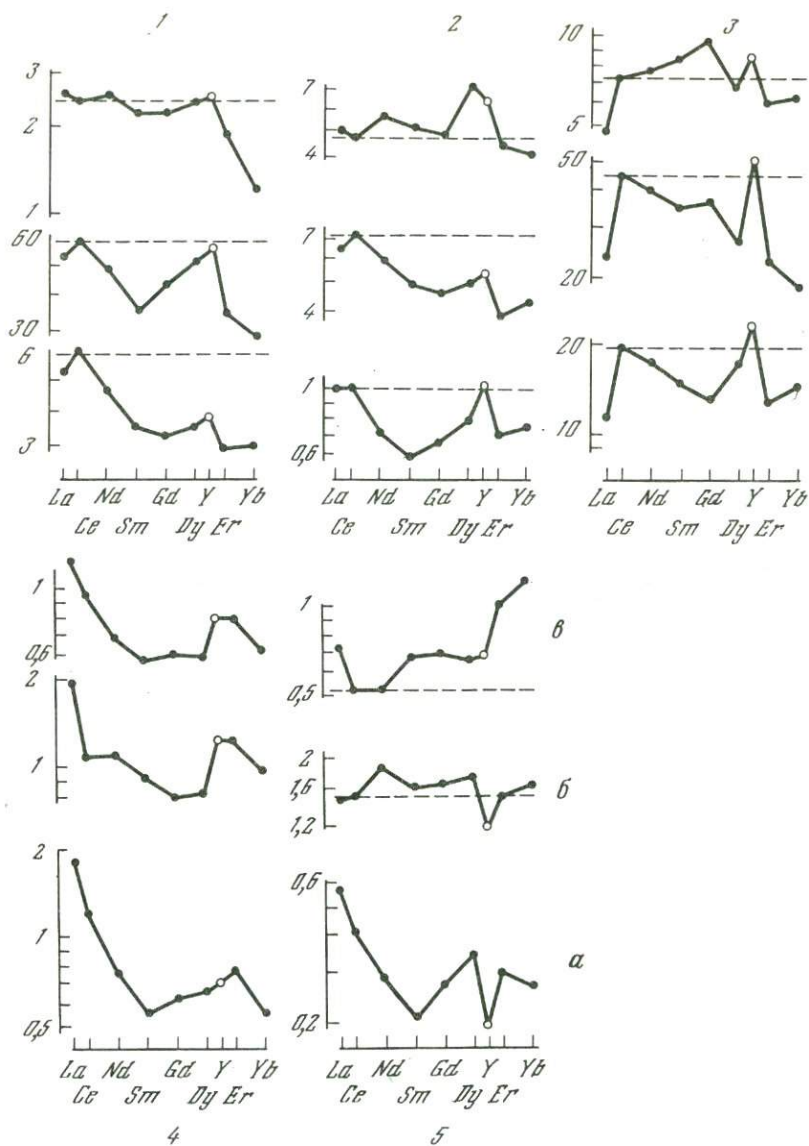


Рис. 77. Состав РЗЭ подвижного комплекса (сорбированных) карбонатных конкреций по сравнению с аналогичным комплексом вмещающих глин

1 – зональная конкреция 111 сопоставлена с глиной 119; 2 – зональная конкреция 1390 сопоставлена с глиной 1397; 3 – зональная конкреция 774 сопоставлена с глиной 769; 4 – зональная конкреция 335 сопоставлена с глиной 334; во всех случаях переход от нижних (а) к верхним (в) графикам соответствует изменению состава РЗЭ от центра (кальцитовая зона) к краю (сидеритовая зона); 5 – незональные конкреции: а – 801, б – 393, обе конкреции I этапа диагенеза, в – 394 – конкреция II этапа

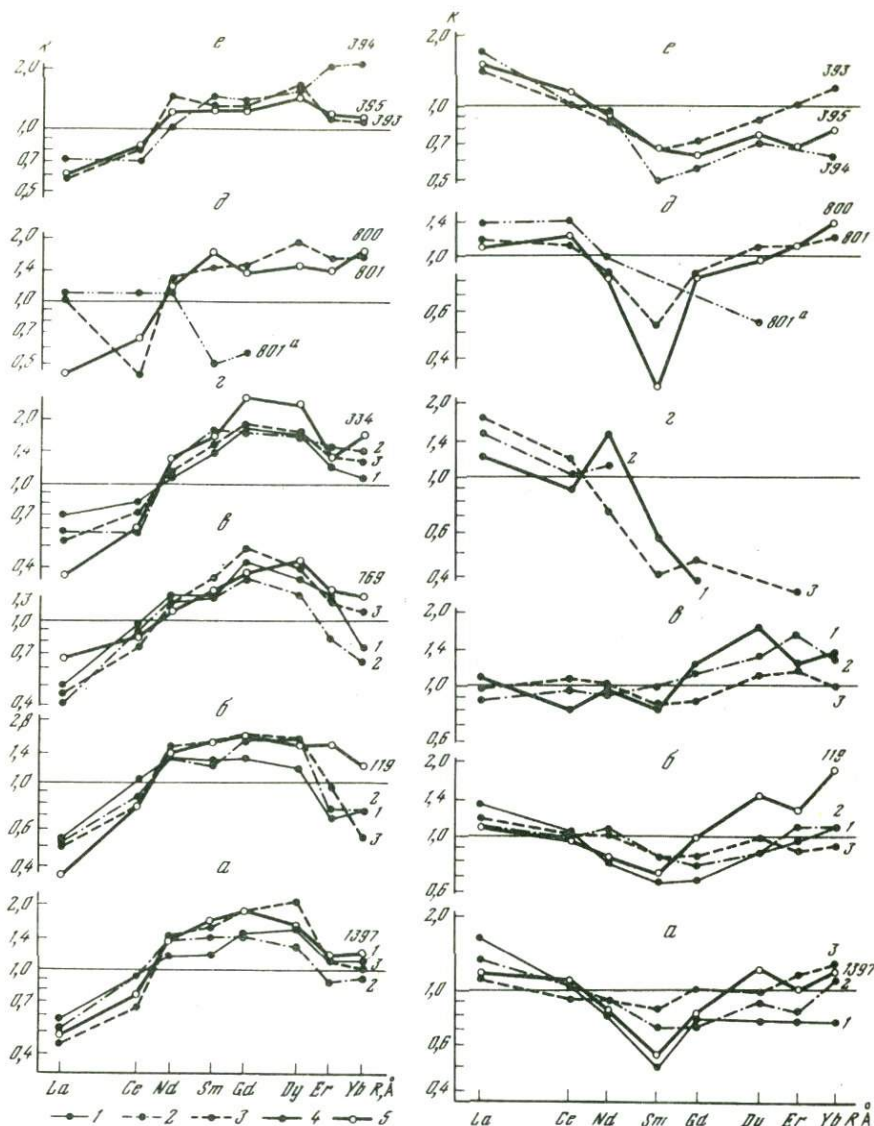


Рис. 78. Состав подвижных РЗЭ конкреций и вмещающих глин в сравнении со средним составом РЗЭ осадочных пород Русской платформы [120]

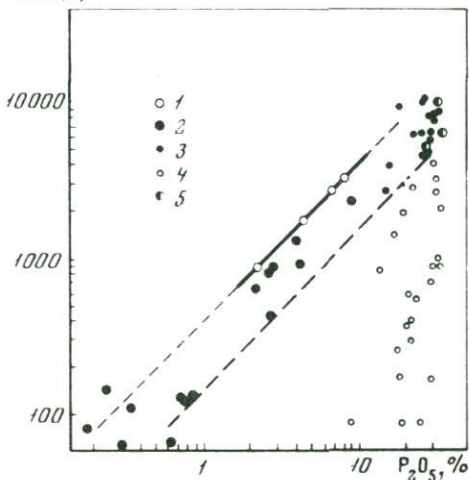
а, б – карбонатные конкреции (а – 1390, б – 111); в – фосфатно-карбонатная конкреция (774); г – карбонатно-кремнистая конкреция (335); д – конкреция угленосной формации; е – сопряженные конкреции I и II этапов диагенеза; 1 – центральная зона; 2 – промежуточная зона; 3 – краевая зона зональных конкреций и незональные конкреции I этапа; 4 – конкреция II этапа; 5 – вмещающие глины. Составы РЗЭ сопоставлены (в %  $\Sigma TR=100$ ) по методу Д.А. Минаева и др. [204]

Рис. 79. Состав остаточных (нерастворимых) РЗЭ конкреций и вмещающих глин по сравнению со средним составом РЗЭ осадочных пород Русской платформы. Обозначения те же, что и на рис. 78

Рис. 80. Равновесное соотношение концентраций РЗЭ и фосфора в различных диагенетических образованиях

1 — среднее соотношение РЗЭ и фосфора в осадочных породах, обогащенных костным детритом в майкопской серии Русской платформы [68]; 2 — карбонатные и фосфатно-карбонатные конкреции среднеюрских отложений миогеосинклинали Большого Кавказа [120]; 3 — частные анализы костных остатков различных районов, коррелирующиеся со средним соотношением РЗЭ и фосфора осадков [172]; 4 — частные анализы костного детрита платформ и океанических отложений, недосыщенные по РЗЭ [68, 66, 172]; 5 — фосфориты Каратау [343]

$\Sigma TR, z/m$



навливается равновесное соотношение между РЗЭ и фосфором. Последовательное увеличение концентраций РЗЭ в океанических осадках и железо-марганцевых конкрециях от периферии к центральным частям океанов [101] — показатель стремления к равновесию диагенетических процессов и в океане.

Основными формами фиксации РЗЭ в фосфатных образованиях является апатит и франколит [172, 119]. А.А. Глаголев и В.Ф. Денисова [121] отмечают, кроме того, в фосфатных оолитах высокодисперсное почти изотропное фосфатное вещество. Последнее указывает, что первоначально РЗЭ, по-видимому, захватываются сорбционным механизмом в фосфатную массу, а раскристаллизация в апатит и другие минералы переводит их в изоморфную форму. Из рис. 77 можно видеть изменение состава РЗЭ по стадиям роста карбонатных конкреций [103]. На раннем этапе — в кальцитовых ядрах — отмечается обогащение легкими РЗЭ по сравнению с подвижным РЗЭ глин. По мере роста конкреций в промежуточных частях зональных конкреций увеличивается доля средних лантаноидов. Наконец сидеритовые краевые зоны максимально приближены по составу РЗЭ к вмещающим глинам [120].

Обращают внимание три детали спектра РЗЭ: 1) относительный максимум в ядре приходится на церий, а не на лантан; 2) самые тяжелые лантаноиды (Er—Lu) являются дефицитными во всех частях конкреций; 3) вместе с легкими лантаноидами в кальцитовых и промежуточных зонах накапливается иттрий. Так как абсолютные массы РЗЭ средних частей, обогащенных фосфором, преобладают в зональных конкрециях, то в целом состав РЗЭ конкреций сдвинут в сторону преобладания средних и легких РЗЭ по отношению к подвижным РЗЭ вмещающих глин. Отклонения для лантана встречены не во всех конкрециях.

В конкрециях второго этапа подвижные РЗЭ отчетливо обогащены

лантаном и тяжелыми РЗЭ, т.е. теми элементами, которые оказались дефицитными в конкрециях первого этапа. Иначе говоря, почти на всем интервале диагенетического перераспределения РЗЭ максимальной подвижностью, устойчивостью в поровых растворах осадков обладают лантан и тяжелые РЗЭ, т.е. именно те элементы, которые накапливались в речных и морских водах в ходе всего осадочного цикла, начиная с кор выветривания и кончая центральными районами океанов. Это означает, что интервал вариаций рН диагенеза при формировании карбонатных конкреций существенно не отличался от наблюдаемых колебаний рН в осадочном цикле в ходе седиментогенеза. Спецификой диагенеза в отношении РЗЭ является потеря подвижности иттрия: если в речных и морских водах он мигрировал вместе с самыми тяжелыми лантаноидами, накапливаясь даже в большей степени в растворенной форме, то при диагенезе он фиксируется вместе с легкими лантаноидами. Очевидно, решающим моментом в данном случае является разрушение при диагенезе органического вещества, с которым итрий в природных водах образовывал более прочные комплексные растворимые соединения, чем все остальные РЗЭ.

Не останавливаясь на механизме диагенетического перераспределения РЗЭ, подробно рассмотренном в отдельной работе [120], отметим, что при диагенезе, как и на всех этапах осадочного цикла, проявляются две особенности химических свойств РЗЭ: конкуренция гидролиза и комплексообразования РЗЭ. Они-то и определяют возможности фракционирования РЗЭ на этом этапе. Не менее важной является вторая сторона: источник РЗЭ связан с сорбированным РЗЭ вмещающих осадков. Наконец следует обратить внимание и на специфику изменения соотношения РЗЭ среди легких лантаноидов: большая подвижность лантана при тенденции обогащения легкими РЗЭ на первой щелочной стадии создает относительный избыток церия в конкрециях по сравнению с исходным соотношением РЗЭ подвижного комплекса вмещающих осадков. Не в этом ли одна из причин увеличения относительного содержания церия на окислительных стадиях диагенеза?

### **Роль механической и гравитационной сортировки на распределение РЗЭ в осадках**

В предыдущих разделах рассматривалось разделение РЗЭ, обусловленное реализацией химических свойств этих элементов в условиях, характерных для осадкообразования. Однако, кроме указанных причин, распределение РЗЭ в осадках существенно регулируется чисто литологическими факторами.

Размыв кор выветривания, почв и осадочного покрова и перемещение этого материала речными водами сопровождается механической и гравитационной сортировкой, что приводит, с одной стороны, к усреднению продуктов размыва различных источников, с другой, — к формированию россыпей редкоземельных минералов.

Результат гомогенизации осадочного материала в отношении РЗЭ хорошо известен. С ним связана сравнительная однородность распределения РЗЭ в осадочных породах [27, 265, 490].

В эпохи гумидного осадкообразования одновременно с усилением разделения РЗЭ в осадочных породах благодаря интенсификации химических процессов происходит и резкая дифференциация обломочного комплекса осадков. Большая устойчивость к процессам выветривания аксессуарных минералов кристаллических пород приводит в ряде случаев к их концентрированию вплоть до образования россыпей.

Среди россыпей редкоземельных минералов преобладают россыпи ближнего сноса с незначительным перемещением от коренных источников (элювиальные, делювиальные, аллювиальные) и россыпи водоемов (прибрежноморские, дельтовые, озерные и другие), что обусловлено средними значениями удельного веса минералов (4–6) и преобладанием механической сортировки над гравитационной [343, 257, 247, 352]. Наиболее распространены россыпи монацита и циркона. В россыпях ближнего сноса встречаются также пироксид, лопарит, эвксенит, ксенотим, самарскит, черчит, лантанит, рабдофанит и другие минералы, концентрирующие РЗЭ [247, 257]. Небольшие концентрации РЗЭ находятся в титановых минералах россыпей. В целом в россыпях запасы легких РЗЭ резко (примерно на два порядка) преобладают над концентрациями иттриевых минералов [177, 282, 283, 158].

### **Региональные особенности распределения РЗЭ в осадочных породах**

Региональные различия в источниках материала осадочных пород сказываются на всех формах миграции РЗЭ в осадочном цикле, что находит отражение в подвижном комплексе и нерастворимом остатке осадочных образований, начиная с кор выветривания и кончая бассейнами седиментации. При рассмотрении химической и механической дифференциации РЗЭ в предыдущих разделах мы старались по возможности не затрагивать этого вопроса, чтобы более подробно остановиться на нем отдельно, так как помимо некоторых деталей, вносимых источниками сноса в осадочный цикл, их роль приобретает решающее значение для прогноза возможной эволюции осадочного чехла континентов в геологическом времени, т.е. для расшифровки распределения РЗЭ в докембрии.

*Влияние состава РЗЭ исходных пород на распределение РЗЭ в осадочном цикле многообразно. Первый этап, где отмечается этот эффект, — коры выветривания [265]. Степень концентрирования РЗЭ в корях выветривания (рис. 81) пропорциональна соотношению устойчивых и неустойчивых минералов исходных кристаллических пород — минимальна для гранитов и габбро-лабрадоритов (пород, обогащенных плагиоклазами и аксессуарными редкоземельными минералами), максимальна — для пироксенитов, нефелиновых сиенитов, сложенных темноцветными или легкорастворимыми (нефелин) минералами.*

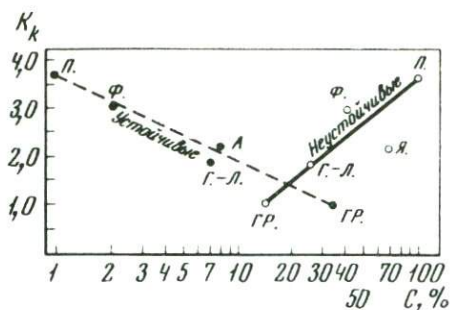


Рис. 81. Зависимость коэффициента концентрации ( $K_k$ ) РЗЭ в коре выветривания от соотношения устойчивых и неустойчивых минералов в исходных кристаллических породах (С)

П – пироксенит; А – амфиболит; Г-Л – габбро-лабрадорит; Ф – фойяит; ГР – гранит; С – содержание минералов в исходной породе (в %)

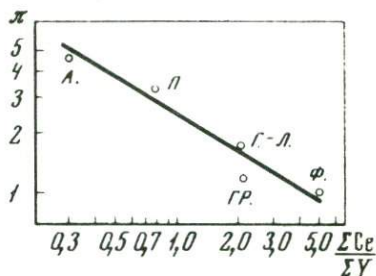


Рис. 82. Зависимость коэффициента изменения состава ( $n$ ) РЗЭ кор выветривания от соотношения РЗЭ ( $\Sigma Ce/\Sigma Y$  в исходных породах; обозначения те же, что на рис. 81)

Помимо того, что исходное соотношение РЗЭ в материнских породах определяет составы РЗЭ кор выветривания, степень фракционирования РЗЭ существенно зависит от преобладания легких или тяжелых лантаноидов в выветриваемой породе (рис. 82). Максимальные изменения характерны для кор выветривания по породам, обогащенным средними и тяжелыми РЗЭ, что связано с большей миграционной способностью этих элементов в дренирующих водах.

Продукты ближнего переотложения материала кор выветривания наследуют специфику исходных пород или в устойчивом комплексе осадков (россыпи аксессуарных минералов из кислых пород, карбонатов, щелочных пород) или в сорбированной их части (материал выветривания основных, ультраосновных и других пород). Примером последнего является низкая концентрация и обогащенность тяжелыми РЗЭ в составе озерных железных руд Лабино-Малкинского субплатформенного бассейна юры, являющихся продуктами переотложения кор выветривания серпентинитового Малкинского массива (рис. 74).

Кроме компонентов осадков – продуктов кор выветривания, зависимость от исходных пород обнаруживают растворенные РЗЭ напорных и грунтовых вод [141, 174, 175] и РЗЭ почв (табл. 61).

По мере удаления от конкретных источников в глубь бассейна происходит усреднение состава и концентрации РЗЭ индивидуальных форм переноса и РЗЭ в самих осадках. Пресные воды приобретают характерный для них V-образный тип соотношений РЗЭ, остаточный комплекс обогащается легкими лантаноидами, а сорбированные РЗЭ – средними РЗЭ. В целом же осадочные породы платформ наследуют особенности распределения прилегающих щитов и кристаллического фундамента [267].

*Вулканогенные источники РЗЭ в океанах.* В настоящее время продукты подводной гидротермальной деятельности, основного и

Интенсивность фракционирования РЗЭ во всех бассейнах дополнительно регулируется климатическими и тектоническими факторами, а в океанах еще и глубиной формирования осадков, а разница в распространенности РЗЭ платформенных и геосинклинальных осадочных толщ (и некоторых типов прибрежных океанических илов или осадков срединных океанических хребтов) определяется особенностями состава разрушаемых магматических пород. В последнем случае в составе РЗЭ увеличивается доля средних и тяжелых лантаноидов с одновременным ростом относительного содержания европия, что и является признаком привноса в осадки глубинного, мантийного материала. Реже эффект накопления европия в осадках может быть связан с его перераспределением в форме  $\text{Eu}^{2+}$  за счет биохимических факторов.

Изучение РЗЭ в метаморфических породах докембрия находится еще в начальной стадии. Наметился ряд направлений.

1. Разделение РЗЭ при процессах регионального метаморфизма определяется градиентом температур и давлений и подвижностью  $H_2O$ ,  $CO_2$  и щелочных элементов отдельных фаций метаморфизма [166]. В целом все факторы способствуют большей подвижности тяжелых РЗЭ. Реализация этих возможностей наиболее вероятна для метаморфизирующихся осадочных толщ, обогащенных летучими компонентами, примером чего может рассматриваться перераспределение РЗЭ в апатитах нижнепротерозойской формации Украины [324]. В ином случае существенного переноса РЗЭ не отмечается ("изохимичность" пород) [54, 236 и др.]. При увеличении давления на эклогитовой стадии метаморфизма происходит лишь "ближнее" перераспределение РЗЭ с обогащением легкими лантаноидами омфацита, а тяжелыми РЗЭ — граната [378 и др.].

2. Совокупность процессов, связанных с гранитизацией (смена натриевого и калиевого метасоматоза мигматизацией и выплавлением гранитных магм), сопровождается уже отчетливым фракционированием РЗЭ — преимущественным выносом тяжелых РЗЭ [195, 196, 312, 313, 54, 229 и др.]. Поэтому палингенные гранитоиды отличаются пониженной концентрацией при относительном обогащении легкими РЗЭ. Некоторые авторы полагают, что в комплексе процессов ультраметаморфизма происходит не только вынос тяжелых РЗЭ, но и привнос легких лантаноидов [203, 235].

Фиксаторами тяжелых лантаноидов при гранитизации являются комплементарный ей процесс железо-кальциевого или железо-магний-кальциевого метасоматоза ("базификация") и постмагматическая минерализация. К.И. Розанов и Д.А. Минеев [258] предполагают, что гранитизация архейских и протерозойских толщ сопровождается миграцией тяжелых лантаноидов в верхние структурные этажи.

Таким образом, несмотря на успехи в познании процессов фракционирования РЗЭ в ходе гранитизации, еще многое остается неясным.

3. Акцессорные минералы гнейсов, древних конгломератов и мигматитов и процессы метаморфогенных замещений среди редкоземельных минералов составляют самостоятельный предмет минералогического и геохимического изучения при прогнозах рудоносности метаморфогенных месторождений РЗЭ [288, 165, 140, 221, 224, 338, 357 и др.].

4. Редкоземельные элементы в комплексе с геологическими и петрохимическими данными используются для расшифровки природы орто- и параамфиболитов [54, 292 и др.].

5. Особое внимание привлекает оценка распространенности РЗЭ в осадочных породах докембрия как инструмент познания эволюции осадочных толщ в геологическом времени [32, 195, 196, 270, 492, 691, 692, 326 и др.].

Из перечисленных направлений остановимся подробнее на последнем. Впервые предположение о возможности изменения распространенности РЗЭ в осадочных породах во времени возникло в связи с обнаружением обогащения тяжелыми лантаноидами и европием железуродной толщи верхнего архея Приимандровского района на Кольском полуострове [32] (см. рис. 89 и 90).

Основные эффузивы обогащены средними и тяжелыми лантаноидами и европием по сравнению с кислыми породами и молодыми осадочными породами. Следовательно, вовлечение в осадочный цикл материала основных пород должно повышать долю этих РЗЭ в осадках. Широкое распространение зеленокаменных толщ в глубоком докембрии [268, 269, 323 и др.] — объективное основание для подобного допущения. Господство геосинклинальных режимов осадкообразования в докембрии, характеризующихся неизбежным привнесением глубинного материала [266], также свидетельствует в пользу такого предположения.

До сих пор эффект влияния подкорового основного магматизма на осадки приписывался лишь железуродным толщам протерозоя и архея [32, 326]. Однако, как уже указывалось, и это предположение требует проверки из-за вероятности существования специфических восстановительных процессов в докембрии.

Расчет среднего состава РЗЭ докембрийских осадочных толщ позволяет заключить следующее:

1. По сравнению с молодыми эпохами платформенного осадкообразования (Pz-Q) докембрийские формации существенно не изменили средний состав РЗЭ [326, 691, 692], хотя все же для 18 докембрийских формаций отмечается небольшая тенденция к относительному обогащению более тяжелыми лантаноидами (отношение  $\Sigma Ce/\Sigma Y=2,74$ ) по сравнению с осадками платформ —  $\Sigma Ce/\Sigma Y=3,25$ ).

Судя по данным табл. 64, в осадках платформ от четвертичного периода до рифея [265] сохраняется относительное постоянство состава РЗЭ.

2. На фоне близости составов РЗЭ осадочных пород различного возраста отмечается направленное изменение относительного содержания европия — в сторону роста  $Eu/Eu^*$  от неогена к архею (рис. 93).

Этот парадокс пока еще не нашел однозначного разрешения. Один из путей — апелляция к различию состава РЗЭ вулканогенного материала (базальтового и андезитового магматизма) континентального и океанического блоков земной коры.

Таблица 64

Изменение содержания РЗЭ в сложно-смешанных пробах глин различного ренгеноанализа (в г/т) [265]

Стратиграфический комплекс		Преобладающие климатические условия	Число средних проб	Число образцов в пробах	La	Ce	Pr
название	индекс						
Верхний рифей	Rf <sub>2</sub>		33	1211	46	95	10
Кембрий	Cm <sub>2</sub>	Аридные	19	566	13	25	3
Ордовик	O	Аридные*	10	187	34	62	7,5
Силур	S	"	6	531	29	56	6,5
Девон							
Средний девон	D <sub>2</sub>	Аридные, на востоке	77	1186	37	77	9,0
Франский ярус, верхний девон	D <sub>3</sub> <sup>fr</sup>	Гумидные, на северо-западе	82	1887	36	68	7,6
Фаменский ярус, верхний девон	D <sub>3</sub> <sup>fm</sup>	Аридные	11	271	28	51	6,0
Карбон							
Визейский ярус (яснополянский надгоризонт), нижний карбон	C <sub>1</sub> <sup>jasn</sup>	Гумидные**	18	141	67	130	16
Средний карбон	C <sub>2</sub>	Аридные*	23	261	25	54	6,2
Пермь							
Уфимский ярус, верхняя пермь	P <sub>2</sub> <sup>uf</sup>	Аридные*	7	91	21	44	5,9
Татарский ярус, верхняя пермь	P <sub>2</sub> <sup>tat</sup>	"	10	404	20	39	5,2
Юра							
Нижняя юра	J <sub>1</sub>	Гумидные**	8	44	34	66	7,7
Средняя юра	J <sub>2</sub>	"	36	351	42	78	10
Верхняя юра	J <sub>3</sub>	"	40	561	39	74	8,1
Мел							
Нижний мел	Cr <sub>1</sub>	"	33	363	40	78	8,0
Верхний мел	Cr <sub>2</sub>	Гумидные	18	160	24	43	6,7
Палеоген							
Палеоцен	Pg <sub>1</sub>	Гумидные	5	54	25	50	7,0
Средний эоцен	Pg <sub>2</sub> <sup>b</sup>	Гумидные**	31	171	33	60	7,2
Верхний эоцен	Pg <sub>2</sub> <sup>kw</sup>	Гумидные	19	100	34	62	7,3

стратиграфических комплексов Русской платформы (данные рентгеноспектрального анализа)

Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Y	TR	ΣCe/ΣY
44	9	2,4	9	6	3,6	2,9	33	265	3,5
12,5	3	0,75	2,7	2,1	1,4	1,0	12	80	2,8
32,5	7,2	1,5	6,8	6,1	2,9	2,4	30	195	2,7
28	5,9	1,2	5,1	3,9	2,6	2,1	24	165	3,2
37	8,3	1,8	7,6	4,5	4,0	3,3	38	280	2,8
33	7,1	1,4	6,5	4,4	3,4	2,5	32	205	3,0
26	5,5	1,2	5,0	4,0	3,1	2,8	29	160	2,5
64	12	-	9,3	6,7	4,6	4,4	44	355	4,0
27	6,0	1,4	5,5	4,0	3,1	2,7	28	160	2,7
21	5,0	1,0	4,2	3,1	2,0	1,7	22	140	2,6
20	4,0	0,9	3,8	2,8	1,9	1,6	20	120	2,7
31	6,5	1,4	5,7	4,4	3,1	2,3	27	190	3,3
38	8,4	-	7,1	5,5	3,4	3,0	31	230	3,4
35	7,4	1,7	6,5	5,2	3,9	2,8	34	220	3,0
33	5,6	-	5,0	4,0	2,6	2,0	23	205	4,1
27	6,5	1,5	6,0	4,9	3,7	3,0	32	160	2,1
28	6,2	1,2	5,5	4,6	3,1	2,8	30	170	2,4
30	6,0	1,5	5,3	4,5	3,0	2,4	27	190	3,2
29	6,1	1,5	5,5	4,3	3,1	2,7	28	190	3,1

Таблица 64 (окончание)

Стратиграфический комплекс		Преобладающие климатические условия	Число средних проб	Число образцов в пробах	La	Ce	Pr
название	индекс						
Олигоцен	Pg <sub>3</sub>	Гумидные	45	482	28	54	6,0
Неоген							
Миоцен	N <sub>1</sub>	"	19	90	32	64	7,2
Плиоцен	N <sub>2</sub>	"	9	86	33	62	7,0
Квартер	Q	Ледовые	21	118	20	38	5,2
Среднее для глин***			680	8616	34	67	8,8

\*Резко аридные.

\*\*Резко гумидные.

\*\*\*Среднее с учетом числа средних проб в каждом анализе.

В этой связи заслуживает большего внимания состав вулканогенного материала и его эволюция в пределах геосинклиналей. По составу и содержанию РЗЭ можно выделить четыре типа ортоамфиболитов [54]: 1) хлорит-актинолитовые ортопороды (сланцы), образующиеся за счет метаморфизма ультраосновных пород ряда перидотитов — оливиновых габбро-норитов, характеризуются минимумом concentra-

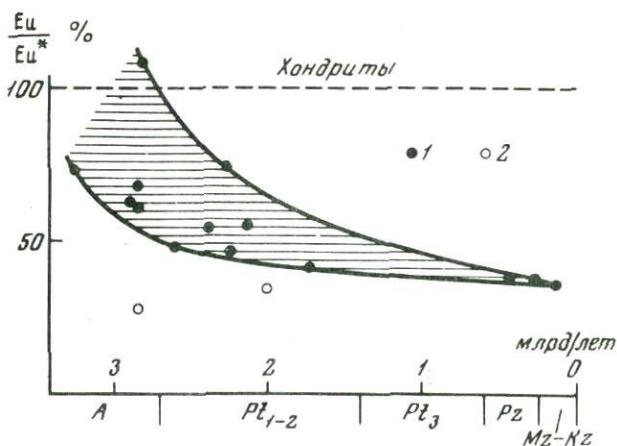


Рис. 93. Изменение относительной концентрации европия в осадочных породах от кайнозоя к архею (данные: [32, 265, 326, 492, 691])

Концентрация европия нормализована по РЗЭ хондритов (в %); 1 — породы с нарастающим содержанием европия во времени; 2 — породы с дефицитом этого элемента

ультраосновного магматизма, милонитизации коренных пород океанических хребтов рассматриваются как вероятный источник некоторых компонентов осадочных пород океанов [389–393, 412, 127, 417 и др.].

Исследование РЗЭ глинистых минералов осадков Срединно-Атлантического хребта [411] показало (табл. 62), что часть минералов является продуктом разрушения толеитов (рис. 83). Второй пример участия материала магматических пород в формировании океанических осадков представляют алевритистые и глинистые илы впадины Хесса (восточной половины Тихого океана). Здесь драгированием в 8-м рейсе НИС "Дмитрий Менделеев" был поднят стратифицированный слой осадков мощностью около 0,5 м, в составе алевритовой фракции которого отмечены серпентин, бастит, хромит, зерна серпентинизированного оливина. Для илов впадины Хесса [59] характерны низкие концентрации РЗЭ (12–50 г/т), промежуточные между содержанием РЗЭ в ультрабазитах и толеитах океанов (см. рис. 83). Состав РЗЭ этих илов (см. табл. 62) хотя и напоминает соотношения РЗЭ коренных пород океанических хребтов, но имеет и ряд особенностей (дефицит церия и избыток иттрия), указывающих на дополнительное влияние сосажженных РЗЭ морской воды.

*Влияние вулканогенного материала на распределение РЗЭ в геосинклинальных осадках* демонстрируют данные, полученные при изучении мезо-кайнозойской геосинклинали Кавказа [56, 270]. Здесь на восьми геотектонических профилях, соответствующих стратиграфическим уровням от юры до неогена (времени формирования геосинклинали), исследовано распределение РЗЭ в осадочных и синхронных им вулканогенных породах. Как уже указывалось (см. рис. 71), профили

Таблица 61

Связь содержания РЗЭ почв с исходными породами

Порода или почва	Концентрация РЗЭ, г/т	Источник
Нефелиновые сиениты Хибинского массива (среднее)	490	[25]
Почвы Хибинского массива	230 (420*)	[92]
Нефелиновые сиениты Ловозерского массива (среднее)	2000	[112]
Почвы Ловозерского массива	1950	[131]
Осадочные породы Русской платформы (среднее)	145	[265]
Почвы Русской платформы (среднее)	170	[92]

\* На прокаленный остаток.

Таблица 62

Распределение РЗЭ в глинистых минералах и осадках рифтовой зоны [411, 59]

Станция	Координаты, глубина, м	Образец	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	Y	TR
—	22°38'01" с.ш.	Хлорит по зеленому сланцу	5,2	—	—	—	1,2	—	4,0	—	—	0,45	—	—
		Богатый железом хлорит ( $> 63 \mu^*$ )	3,2	—	—	—	1,7	—	5,0	—	—	0,45	—	—
	45°01'— 44°58'8" з.д.; глубина 2400—2300 м	Богатый магнием хлорит ( $> 63 \mu$ )	4,7	—	—	—	1,6	—	4,0	—	—	0,54	—	—
		Хлорит ( $1-10 \mu$ )	3,0	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—	0,7	—
		Палагонит	5,0	—	—	—	1,9	—	7,0	—	—	—	0,65	—
		Нонтронит	3,0	18	—	—	2,2	—	9,0	—	—	—	1,1	—
Монтмориллонит ( $1-10 \mu$ )	43	92	—	—	3,1	—	8,0	—	—	—	1,3	—		
—	22°47'5" с.ш. 45°11'4"— 45°12'3" з.д.; глубина 2460— 2630 м	Аморфный материал ( $< 10 \mu$ )	43	52	—	—	1,6	—	6,0	—	—	0,46	—	—
532-01	2°12'1" с.ш. 101°29'3" з.д.; глубина 5230 м	Серый алевритистый ил	1,95	2,7	2,8	0,82	—	0,92	0,84	0,44	0,40	—	—	14,8
		Серый алевритистый ил	3,6	4,6	5,1	1,45	0,48	2,3	1,55	1,35	1,3	—	26	50
		Красноватая глина	1,38	2,95	2,55	0,75	—	0,72	0,53	0,22	—	—	—	10,9

\*Размерность фракции.

охватывают с юга на север шесть тектонических зон, от эвгеосинклинали Малого Кавказа (ЭГ) до Русской платформы (РП).

Вулканические породы широко распространены в геосинклинали в пределах двух поясов — внутреннего, главного по массе (эвгеосинклинали) и внешнего (миogeосинклинали). В истории этих поясов прослеживаются три эпохи вулканизма [202], отвечающие основным стадиям развития Кавказа. От раннеальпийской эпохи вулканизма ( $J_1-Cr_1$ ) к средней ( $Cr_2-Pg$ ) и поздней ( $N-Q$ ) состав вулканических пород направленно эволюционирует от базальтов и андезитов в сторону увеличения роли продуктов более кислого и щелочного магматизма. Соответственно изменяется распределение РЗЭ (рис. 84): концентрация РЗЭ увеличивается от 94 г/т в раннеальпийской эпохе до 240 г/т в позднеальпийской, а состав РЗЭ от обогащения средними и тяжелыми лантаноидами ( $\Sigma Ce/\Sigma Y = 1,4$ ) и европием ( $Eu/Eu^* = 1,3-1,48$ ) до резкого преобладания легких РЗЭ ( $\Sigma Ce/\Sigma Y = 7,5$ ) при дефиците европия ( $Eu/Eu^* = 0,9$ ). Как следует из рис. 85 и 86, в глинах и песках обоих поясов вулканизма наследуются особенности распределения РЗЭ вулканогенных пород. В раннеальпийскую эпоху концентрации РЗЭ в глинах резко уменьшаются от платформы к эвгеосинклинали, а в песках остаются практически неизменными. Эта тенденция сохраняется в общих чертах в течение среднеальпийской эпохи. Намечаются лишь некоторые сдвиги, а именно, минимум концентраций РЗЭ в глинах смещается в миogeосинклинали, а в песках происходит слабый рост содержаний РЗЭ в направлении к эвгеосинклинали. В позднеальпийскую эпоху высокие значения концентраций РЗЭ, свой-

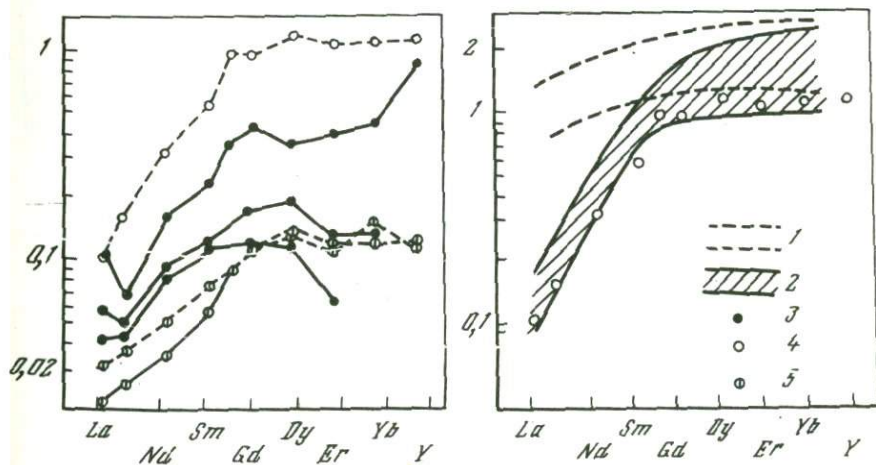


Рис. 83. Влияние магматогенного материала на распределение РЗЭ в осадках рифтовых зон океанов

1 — монтмориллонит и аморфное вещество осадков; 2 — поле составов РЗЭ хлорита, палагонита и нонтронита, тождественное составу РЗЭ толеитов океанов; 3 — осадки впадины Хесса; 4 — толеиты океанических хребтов; 5 — ультрабазиты океанических хребтов

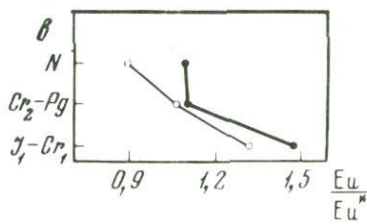
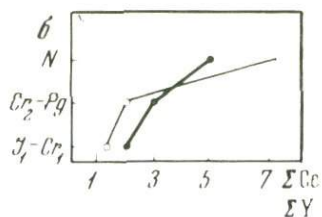
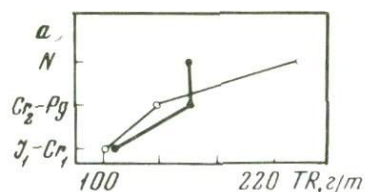


Рис. 84. Изменение концентрации РЗЭ (а), их состава (б) и отношения  $Eu/Eu^*$  (в) в вулканических породах миогеосинклинали (1) и эвгеосинклинали (2) Кавказа в течение раннеальпийской ( $I_1 - Cr_1$ ), среднеальпийской ( $Cr_2 - Pg$ ) и позднеальпийской ( $N - Q$ ) эпох вулканизма  $Eu^*$  - относительное содержание  $Eu$  в платформенных глинах

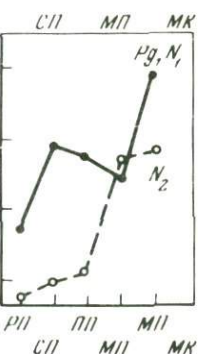
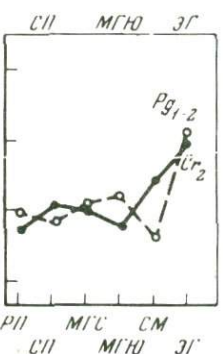
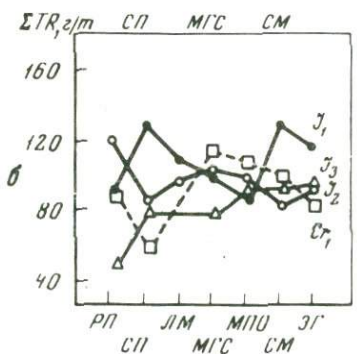
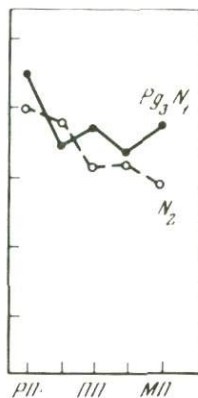
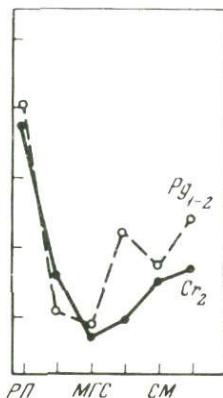
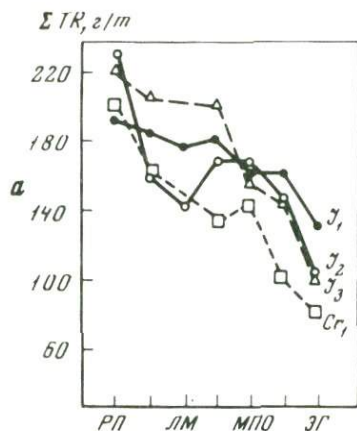


Рис. 85. Изменение содержания РЗЭ в глинах (а) и песках (б) геосинклинальной зоны Кавказа по эпохам вулканизма

ственные платформенным глинам, сохраняются на том же уровне и в глинах других тектонических зон, тогда как пески обнаруживают резкий рост концентраций РЗЭ в глубь геосинклинали.

Постепенное ослабление процессов дифференциации от платформы в глубь геосинклинали выражается на геотектоническом профиле постепенным уменьшением содержания РЗЭ в глинах и их увеличением в песках. Более или менее в "чистом" виде это демонстрирует нижнеюрский профиль. В это время вулканизм проявлен локально и в очень незначительном объеме. В раннеальпийскую эпоху вулканизма, начиная со средней юры, эта тенденция усиливалась в группе глинистых пород и нивелировалась в группе песков привносом вулканического материала, относительно обедненного РЗЭ по сравнению с платформенными источниками. В позднеальпийскую эпоху вулканизма эти соотношения стали диаметрально противоположными. Более высокие содержания РЗЭ в вулканическом материале, поступившем в область геосинклинали седиментации, как бы компенсировали тенденцию к снижению концентраций РЗЭ в глинах, обусловленную ослаблением процессов осадочной дифференциации от платформы к внутренним зонам геосинклинали. В результате на всем геотектоническом профиле возник единый, достаточно высокий уровень концентраций РЗЭ, близкий к платформенному. В алевропесчаных породах рост содержания РЗЭ в глубь геосинклинали, возникающий вследствие затухания процессов дифференциации, резко усилился приносом вулканического материала с повышенными концентрациями РЗЭ.

Еще более сильное влияние вулканизма сказывается на составе РЗЭ в осадочных породах. Дефицит легких лантаноидов в основных эффузивах раннеальпийской эпохи обусловил резкое снижение величины  $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$  в глубь геосинклинали во всех типах осадочных пород соответствующего возраста. Относительное обогащение легкими лантаноидами кавказских вулканических пород средне- и особенно позднеальпийской эпохи привело к росту отношения  $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$  в осадках геосинклинали. В результате диапазон изменения величины  $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$  на геотектоническом профиле сильно уменьшился в песчаных породах, а в глинах произошла не только нивелировка, но даже рост величины отношения  $\Sigma\text{Ce}/\Sigma\text{Y}$  в направлении внутренних зон геосинклинали.

Следует также подчеркнуть, что осадочные породы поясов активного вулканизма в раннеальпийскую и среднеальпийскую эпохи часто имеют повышенную концентрацию европия в соответствии с обогащенностью этим элементом базальтовых и андезитовых лав по сравнению с платформенными образованиями.

Кроме терригенных пород, аналогичная зависимость от эволюции вулканизма отмечается и для нерастворимого остатка карбонатных осадков (рис. 87): ранним эпохам вулканизма соответствуют небольшое обогащение средними и тяжелыми РЗЭ и европием в зонах геосинклинали.

Итак, интенсивность вулканизма и петрографический состав вулканических продуктов активно влияли на распределение РЗЭ в

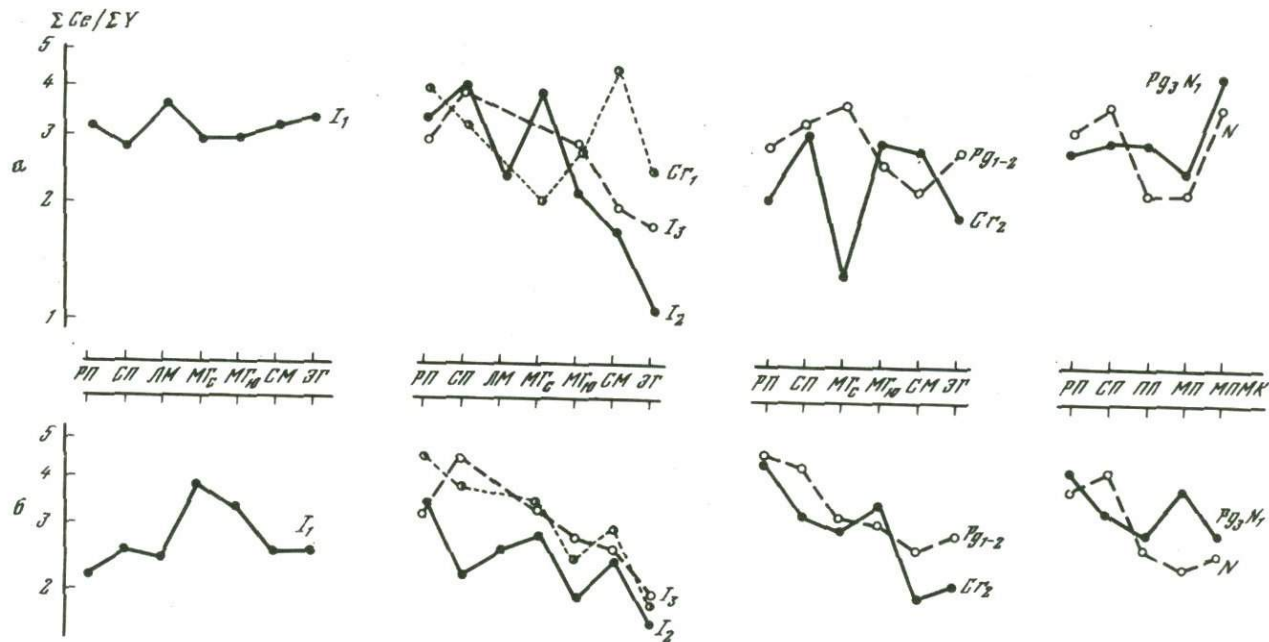


Рис 86. Изменение состава РЗЗ в геосинклинальных осадках Кавказа по эпохам вулканизма  
 а – глины; б – пески

осадках геосинклинали. Максимально этот эффект проявился в эвгеосинклинали. Он подчеркивается контрастностью состава РЗЭ терригенных пород нижней юры (рис. 88; см. рис. 86), для которой в эвгеосинклинали вулканическая деятельность отсутствовала.

Наиболее общим признаком влияния вулканогенного материала на распределение РЗЭ в осадках геосинклиналей может являться одновременное обогащение средними и тяжелыми лантаноидами и европием во всех типах пород — песках и глинах и нерастворимом остатке карбонатов — в определенные периоды формирования геосинклиналей.

Ранее не обращалось внимания на необходимость "заражения" глубинным материалом именно всех пород осадочных толщ. Поэтому обогащение тяжелыми РЗЭ и европием некоторых типов метаморфизованных осадков в докембрийских формациях, характеризующихся накоплением железа [32, 326], также трактовалось как признак влияния вулканогенного материала. Не отрицая вероятности подобной интерпретации, необходимо отметить ряд осложнений, если не противоречий, связанных с таким подходом. Прежде всего, среди пород, окружающих железорудные формации, преобладают кислые — гнейсы и гранитоиды, что затрудняет аргументацию о "специализации" преимущественного выноса в бассейны отложения материала выветривания зеленокаменных толщ (источника обогащения тяжелыми РЗЭ и европием). Далее, среди пород железорудных формаций максимальным относительным обогащением европием характеризуются породы с минимальной концентрацией РЗЭ, хотя следует ожидать подобного эффекта прежде всего для песчаных разностей, обогащенных плагиоклазами. Все это заставляет предположить иные причины накопления европия в железорудных формациях.

Рассмотрим некоторые особенности распределения РЗЭ в самих железорудных формациях: криворожской и оленегорской [32, 326].

Криворожская серия слагает узкую синклимальную складку изометричного строения. В ней выделяются три свиты: нижняя, представленная в основании метагравеллитами и метапесчаниками ( $K_1^1$ ), сменяющимися выше доломитами ( $K_1^2$ ); средняя железорудная свита ( $K_2$ ), представленная семью горизонтами, включающими безрудные (биотит-хлорит-амфиболовые сланцы) и рудные (магнетит-мартиновые, карбонат-магнетитовые роговики) горизонты и наконец верхняя свита ( $K_3$ ), представленная чередованием метапесчаников, конгломератов, углисто-слюдистых сланцев и карбонатных пород. Породы криворожской толщи залегают на подстилающей свите амфиболитов ( $K_0$ ) и прорывающих ее плагиогранитах.

Возраст плагиогранитов измерен урано-свинцовым методом и составляет около 3000 тыс. лет. Формирование нижней свиты происходило около 2600 тыс. лет назад, а время становления верхней свиты оценивается в 2000 тыс. лет.

Общая мощность всей криворожской серии составляет ориентировочно 3000 м. Около 80% мощности разреза этой серии было опробовано и послужило материалом при определении РЗЭ.

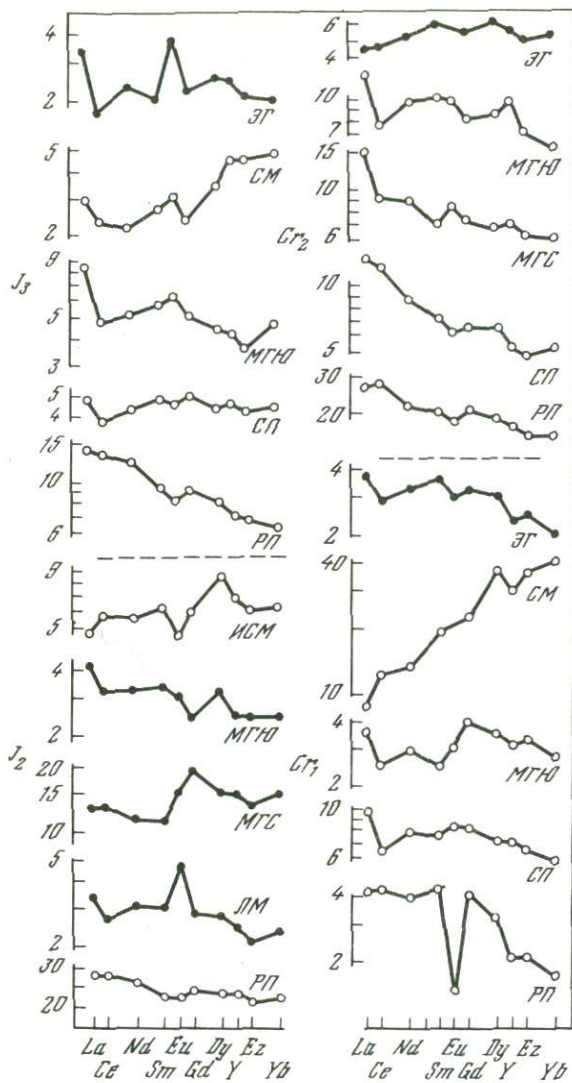


Рис. 87. Обогащение средними и тяжелыми РЗЭ и европием нерастворимого остатка карбонатных осадков в зонах активного толеитового и андезитового вулканизма геосинклинали Кавказа

Черные кружки — зоны активного вулканизма

Анализ РЗЭ проводился в пробах пород, представляющих почти все горизонты разреза криворожской серии (табл. 63). Отмечается ряд закономерностей.

А. Криворожская серия в целом содержит гораздо меньше РЗЭ, нежели более молодые континентальные отложения, что обусловлено главным образом высокими мощностями доломитов  $K_3$  и железистых роговиков  $K_2$  (соответственно 81 и 75% в каждой свите), имеющих низкие концентрации РЗЭ (10,5 и 21,6 г/т). Особенно это сказывается на средней свите, где господствуют железистые роговики.

Б. Как следует из рис. 89, наблюдается сходство по распределению РЗЭ между гравеллитами, метапесчаниками и конгломератами верхней и нижней свит Криворожья и песками молодых геосинклинальных зон Кавказа, а также между сланцами  $K_3$  и филлитом  $K_1$  Криворожья и геосинклинальными глинами Кавказа. Следует подчеркнуть, что степень фракционирования РЗЭ в терригенных породах Криворожья при этом невелика, и часто содержание РЗЭ песчаников выше или аналогично содержанию РЗЭ глин или филлитов, что является типичным признаком геосинклинальных осадочных пород в отличие от платформенных глин и песков. Терригенные породы нижней и

верхней свит отчетливо обогащены легкими РЗЭ, в карбонатах отмечается обратная тенденция (рис. 90). В целом же для обеих свит соотношения РЗЭ существенно не отличаются от среднего в осадочных породах более молодых эпох, что указывает на преобладание продуктов размыва "кислых" источников.

В. Соотношение РЗЭ в средней свите ( $K_2$ ) отчетливо отличается от распределения РЗЭ в перекрывающих и подстилающих породах заметным относительным обогащением средними РЗЭ ( $\Sigma Ce / \Sigma Y = 2.6$ ). При этом железорудные горизонты Криворожья по содержанию и составу РЗЭ наиболее близки к доломитам верхней свиты и молодым геосинклинальным карбонатам толщ Кавказа (см. рис. 89) с одним существенным различием — в относительной концентрации европия.

Г. Отмечается повышенное содержание европия в средней железорудной свите Криворожья ( $Eu/Eu^* = 1.0$ ) по сравнению со всеми остальными толщами (см. рис. 90). При этом оно обусловлено преимущественно железорудными прослоями ( $Eu/Eu^* = 1.08$ ), в то время как сланцы и роговики имеют пониженное значение  $Eu/Eu^*$  (в среднем  $Eu/Eu^* = 0.77$ ). Любопытно, что в железистых роговиках степень относительного накопления европия увеличивается с уменьшением общей концентрации РЗЭ (рис. 91), что может быть связано с участием растворенных РЗЭ в момент формирования осадков. Повышенное содержание иттрия и некоторый дефицит церия в железорудных горизонтах свидетельствуют в пользу подобной трактовки соотношений РЗЭ (см. рис. 90).

Сочетание относительного накопления средних РЗЭ и европия можно связывать с исходным материалом, поступившим в докембрийский бассейн, т.е. с вероятностью размыва зеленокаменных толщ, обогащенных этими элементами. Однако в железистых роговиках часто отношение  $Eu/Eu^*$  выше, чем в основных породах или хондритах. Например, в джеспилитах и магнетит-амфиболовых роговиках оно достигает 1,34–1,45 (см. рис. 91). Можно полагать поэтому, что обогащение европием обусловлено избирательным восстановлением этого элемента в гипергенных условиях биохимическими процессами. Ранее уже предполагалось, что накопление европия в некоторых типах углей или конкреций связано с бактериальной деятельностью [43]. Подобными причинами, по-видимому, можно

Рис. 88. Синхронность в изменении состава РЗЭ осадочных и вулканогенных пород эвгеосинклинали Малого Кавказа (альпийский цикл)

1 — пески; 2 — глины; 3 — эффузивы

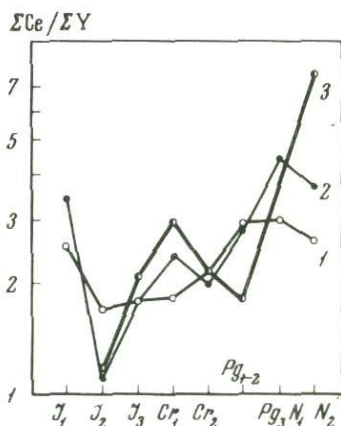


Таблица 63

Распределение РЗЭ в породах криворожской серии (в г/т)

Подсвита	Порода	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y	Tr	$\Sigma Ce/\Sigma Y$
K <sub>3</sub> <sup>6</sup>	Метапесчаники биотитовые	33	79	7	24	3,85	0,46	5,1	0,8	3,4	—	1,5	1,4	—	15	180	5,3
	Сланцы кварцево-биотитовые	22	44	5,1	19	4,0	0,8	3,4	0,6	1,9	0,47	1,6	1,25	—	16	120	3,7
	Метапесчаники карбонатно-биотитовые	22	53	4,8	16,5	3,5	0,51	2,0	0,45	1,65	0,35	1,0	0,85	—	11	120	5,6
K <sub>3</sub> <sup>5</sup>	Конгломераты	8,3	14	1,6	6,4	1,5	0,38	1,1	—	1,05	—	0,74	0,65	—	7,0	40	2,9
	Доломитизированные известняки	1,35	2,8	0,4	1,6	0,56	0,07	0,46	—	0,38	—	0,19	0,15	—	2,6	10,5	1,7
K <sub>3</sub> <sup>3</sup>	Сланцы кварцево-биотитовые	19,5	36,5	4,6	18,5	3,7	0,9	2,6	0,56	1,85	—	1,3	0,9	—	10,5	103	4,6
	Сланцы карбонатно-слюдисто-графитовые	19,5	36	4,9	20,5	3,9	0,52	3,9	0,52	2,9	0,52	1,65	1,45	0,19	18,5	115	2,8
K <sub>3</sub> <sup>1-2</sup>	Метапесчаники полевошпато-кварцевые	21,5	38	5,2	17	4,3	0,69	3,8	—	2,6	—	1,1	0,95	—	12	110	4,0
K <sub>3</sub> <sup>1-6</sup>	Среднее для метапесчаников*	23,6	47,5	5,36	17,9	4,04	0,51	3,55	0,60	2,5	0,53	1,13	0,98	(0,13)	12,3	122	4,6
	Среднее для сланцев*	20,0	38,4	4,76	18,9	3,8	0,84	2,94	0,57	2,0	0,45	1,41	1,05	0,014	12,7	110	4,1
	Среднее для серии*	11,3	21,5	2,5	9,3	2,1	0,39	1,71	0,31	1,28	0,27	0,75	0,62	0,03	7,6	58	3,5
K <sub>2</sub> <sup>7ж</sup>	Роговики амфиболо-карбонатно-хлоритовые	3,0	5,1	0,72	3,0	0,72	—	0,55	—	0,42	—	0,30	0,28	—	3,0	17,3	2,6
	Роговики гидротитовые	4,5	8,2	1,05	3,55	0,82	0,25	0,89	—	0,74	—	0,50	0,36	—	4,3	25	2,5
K <sub>2</sub> <sup>7с</sup>	Роговики магнетито-хлоритовые	5,5	12,2	1,4	6,1	1,6	0,41	1,55	0,3	1,45	0,25	0,85	0,88	—	8,5	41	2,0
K <sub>1</sub> <sup>6ж</sup>	Роговики магнетито-мартиитовые	3,4	7,2	1,1	3,5	0,74	0,27	0,98	—	1,1	0,2	0,80	0,56	—	8,4	29	1,3
K <sub>2</sub> <sup>5ж</sup>	Джеспилиты амфиболо-магнетитовые	1,8	3,1	0,55	1,65	0,42	0,19	0,49	—	0,40	—	0,28	0,23	—	3,0	12	1,7
	Роговики амфиболо-магнетитовые	6,0	10,5	1,3	4,85	1,2	0,30	0,84	—	0,58	—	0,29	0,34	—	4,0	31	3,7
	Роговики амфиболо-магнетитовые	1,4	3,1	0,38	1,35	0,25	0,11	0,22	—	0,19	—	0,12	0,10	—	1,2	8,5	3,4
	Роговики хлоритомагнетитовые	9,0	19,5	2,3	9,0	2,2	0,36	2,7	0,45	1,6	—	1,1	0,9	—	10	60	2,5
K <sub>2</sub> <sup>5а</sup>	Сланцы кварцсерицитохлоритовые	7,7	12	2,2	7,7	1,9	0,46	1,8	—	1,9	—	0,85	0,73	—	2,5	13	2,3
	Роговики хлоритоамфиболомагнетитовые	5,3	12,3	1,6	6,1	1,1	0,40	1,65	—	1,3	—	0,85	0,91	—	8,0	46	2,5
K <sub>2</sub> <sup>1с</sup>	Сланцы кварцево-хлоритовые	4,7	8,8	1,1	3,5	0,79	0,16	0,63	—	0,49	—	0,39	0,32	—	3,8	25	3,4

Таблица 63 (окончание)

Подсвета	Порода	La	Ce	Pr	Nd	Sm
K <sub>2</sub> <sup>Ож</sup>	Роговики карбонатно-амфиболито-магнетитовые	7,4	14,5	1,5	6,2	1,25
	Роговики-хлорито-магнетитовые	3,5	7,7	1,1	3,5	0,91
K <sub>1</sub> <sup>Ос</sup>	Сланцы биотитохлоритовые	9,0	14,1	1,65	6,7	1,6
K <sub>2</sub> <sup>0-7</sup>	Среднее для пород K <sub>1</sub> <sup>0-7ж*</sup>	3,55	6,55	0,88	3,4	0,79
	Среднее для пород K <sub>2</sub> <sup>0-7с*</sup>	5,5	10,5	1,35	4,96	1,18
	Среднее для серии	4,0	7,55	1,00	3,8	0,89
K <sub>1</sub> <sup>2</sup>	Филлиты	17,5	34,5	4,3	13,5	2,2
K <sub>1</sub> <sup>1</sup>	Гравеллиты	5,1	11,5	1,6	4,4	0,9
	Метапесчаники	19,5	42	5,1	19	3,6
	Метагравеллиты	10,4	20	2,3	7,7	1,6
	Метапесчаники	15,5	33	3,9	13,5	2,7
K <sub>1</sub> <sup>1-2</sup>	Среднее для серии*	12,0	24,4	2,9	9,8	1,95
K <sub>0</sub>	Амфиболит	28	63,5	5,8	20,5	4,1
K <sub>1</sub> -K <sub>3</sub>	Среднее для пород криворожской серии*	8,6	16,6	2,0	7,3	1,64

\* Средний состав РЗЭ рассчитан с учетом мощности отдельных горизонтов криворожской серии (в скобках % мощности анализированных на РЗЭ пород): K<sub>1</sub> ~ 245 м (60%); K<sub>2</sub> ~ 1045 м (78,5%); K<sub>3</sub> ~ 1535 м (81%).

объяснить и обогащение европием существенно железорудных горизонтов криворожской толщи. В этой связи не исключено, что само накопление железа в подобных формациях связано с биохимическими процессами. Во всяком случае особенности распределения европия свидетельствуют в пользу такого механизма.

La/Yb

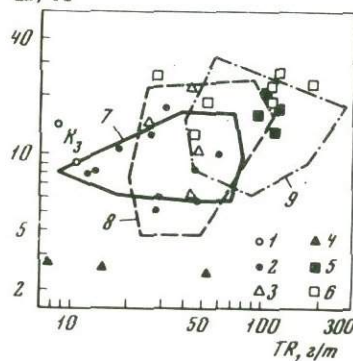


Рис. 89. Совпадение состава и концентрации РЗЭ метасадочных пород Криворожья и мезо-кайнозойских геосинклинальных осадков Кавказа

1 — доломиты свиты K<sub>3</sub> Криворожья; 2 — железистые роговики K<sub>2</sub>; 3 — роговики и сланцы K<sub>2</sub>; 4 — железистые кварциты Примандровского района; 5 — сланцы и филлиты K<sub>3</sub> и K<sub>1</sub> Криворожья; 6 — метапесчаники, конгломераты, гравеллиты K<sub>1</sub> и K<sub>3</sub> Криворожья; 7 — поле карбонатных осадков геосинклинали Кавказа; 8 — поле глин; 9 — поле песков той же геосинклинали

	Eu	Cd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y	Tr	ΣCe/ΣY
	0,35	1,4	—	1,2	0,25	0,90	0,87	—	8,1	45	2,3
	0,34	1,05	0,2	0,8	—	0,74	0,70	—	6,8	27	1,6
	0,40	1,2	—	0,8	—	0,55	0,45	—	5,5	40	4,0
	0,26	0,72	—	0,5	—	0,40	0,33	—	3,9	21,6	2,5
	0,28	1,07	—	0,95	—	0,58	0,53	—	5,7	33,4	2,6
	0,27	0,81	0,17	0,61	0,12	0,45	0,38	2	4,3	24,7	2,6
	0,57	2,2	0,45	2,1	0,40	1,2	0,95	—	13	94	3,5
	0,19	0,84	—	0,50	—	0,25	0,20	—	2,2	28	5,7
	0,57	3,4	0,51	1,85	—	1,25	1,0	—	13	113	4,0
	0,42	1,25	—	0,9	—	0,51	0,54	—	5,0	52	4,9
	0,32	3,5	0,49	2,4	0,61	1,25	1,4	—	12	93	3,1
	0,41	1,82	0,28	1,25	0,26	0,72	0,71	—	7,3	65	4,1
	0,72	3,7	—	2,7	0,5	2,1	1,3	—	19,5	155	4,0
	0,36	13,8	0,25	1,0	0,22	0,65	0,55	0,07	6,3	47	3,45

Аналогичный эффект отмечается также и в железорудной формации Кольского полуострова [32] с той лишь разницей, что в разрезе от подстилающих гнейсов и амфиболитов к железорудным (магнетитовым) кварцитам происходит более резкое обогащение средними и особенно тяжелыми лантаноидами и европием на фоне общего падения суммарной концентрации РЗЭ (с 135 до 7,6 г/т; см. рис. 90). Следовательно, можно полагать, что в первичном бассейне седиментации еще в большей степени участвовали растворенные РЗЭ. Ассоциация повышенных содержаний растворенных РЗЭ с породами, обогащенными кварцем, в гипотетическом бассейне Оленегорского месторождения напоминает ситуацию в верхнемеловом морском бассейне миегосинклинали Большого Кавказа [270], где также отмечалось обогащение растворенными РЗЭ и кремнеземом (в период относительной стабилизации тектонического режима).

С другой стороны, некоторые дифференциаты базальтовых магм — аноксидиты, пуласкиты, часть габбро — характеризуются более резким избытком европия, чем исходные базальтовые магмы, что обусловлено захватом двухвалентного европия в плагиоклазы. Разрыв подобного

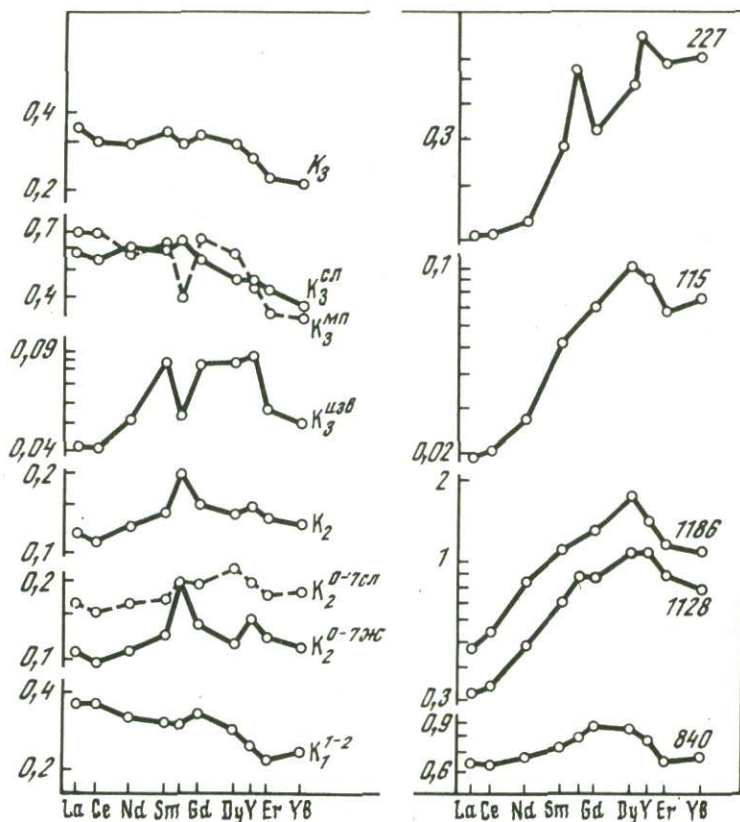


Рис. 90. Особенности состава РЗЭ пород Кривоворожской геосинклинали (а) и Примандровского района (б)

Для Кривоворозья приведены средние данные для отдельных свит или типов пород (сл – сланцы; мл – метапесчаники и граувакки; изв – известняки; 0-7<sub>сл</sub> – среднее для роговиков; 0-7<sub>ж</sub> – среднее для железорудных горизонтов). Изменение состава РЗЭ от № 840 к № 227 отражает последовательный переход от гнейсов к железистым кварцитам Примандровского района

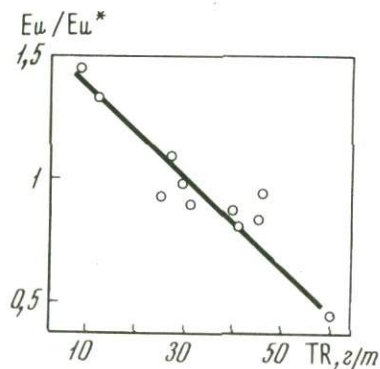


Рис. 91. Изменение  $Eu/Eu^*$  в зависимости от концентрации РЗЭ в железистых роговиках  $K_2$  Кривоворозья

материала будет приводить к необычному накоплению европия, но параллельно с легкими РЗЭ, чего не наблюдается в рассмотренных железорудных формациях.

### **Общий итог фракционирования РЗЭ в осадочном цикле**

Анализ факторов, определяющих миграцию и осаждение РЗЭ при переносе их в той или иной форме речными и морскими водами, позволяет отметить следующее.

1. Все формы транспортировок РЗЭ, от которых зависит разделение или гомогенизация РЗЭ в осадочном процессе, закладываются на континенте при выветривании кристаллических пород. Расчет, валовый и фазовый анализ грунтовых, речных и морских вод показывают (рис. 92), что на седиментационном профиле концентрация РЗЭ на взвеси и в растворе направлено падает в сторону прибрежноморских зон и открытого океана.

Различие в интенсивности изменения содержания РЗЭ в обеих формах свидетельствует о дифференциальном участии их в осадкообразовании.

Более резкое уменьшение концентрации РЗЭ на взвеси является признаком меньшей миграционной способности ее по сравнению с растворенными РЗЭ: главная масса твердого стока расходуется в пределах суши и прибрежных зон морских и океанических бассейнов, а растворенные РЗЭ проникают в глубь океанических бассейнов.

Приведенные данные указывают, с одной стороны, на взаимосвязь континентального и океанического осадконакопления. Высокие концентрации РЗЭ речных вод — главный источник терригенного материала, поступающего в океан.

Непосредственным подтверждением этого является тождество составов и близость концентраций растворенных РЗЭ дельтовых и прибрежноморских вод. В последних также отсутствует избыток европия, что подчеркивает "терригенность" источника РЗЭ морских и океанических вод.

Вместе с тем динамика изменения содержаний РЗЭ твердого стока и растворенных РЗЭ отражает и фундаментальное различие континентального и океанического осадкообразования. В балансе РЗЭ речных вод господствует взвесь, почему распределение РЗЭ в континентальных бассейнах регулируется преимущественно твердым стоком рек. В центральных зонах океанов по массе преобладают растворенные РЗЭ. Их роль становится сопоставимой со взвесью и даже решающей в океанических илах.

Периферические зоны океанов, а также морские глубинные фации континентальных бассейнов являются в этом смысле промежуточным этапом, сочетающим особенности двух крайних вариантов.

2. РЗЭ твердого стока рек находятся в двух формах: в обломочном комплексе и сорбированном состоянии. Как правило, первая из них соответствует более грубозернистой и большей по

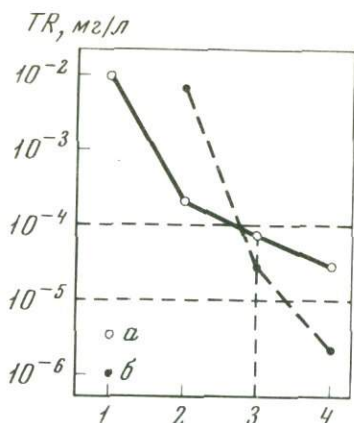


Рис. 92. Изменение концентрации РЗЭ в растворе (а) и на взвеси (б) от континентальных вод к морским (обобщенный седиментационный профиль)

1 — грунтовые воды; 2 — речные воды; 3 — шельфовые воды; 4 — воды открытого океана

удельному весу фракции взвеси, вторая — пелитовым фракциям с высокой сорбционной поверхностью. В составе РЗЭ обломочного комплекса относительно преобладают легкие лантаноиды, для сорбированных РЗЭ характерно обогащение средними РЗЭ. Поэтому об-

щий итог разделения РЗЭ по фаціальным профилям континентальных бассейнов седиментации сводится к направленному "утяжелению" состава РЗЭ в сторону морских фаций за счет проникновения сюда в большей степени пелитовых фракций взвеси благодаря повышенной миграционной способности их сравнительно с обломочным комплексом.

Разделение РЗЭ в океанах определяется разницей в подвижности взвеси и растворенных РЗЭ и процессами обмена РЗЭ между ними. Высокие сорбционные свойства глинистых фракций взвеси способствуют частичному извлечению РЗЭ из морской воды. В результате этого фильтрационного эффекта на взвеси периферии океанов накапливаются средние РЗЭ и особенно церий, что приводит к соответственному изменению состава и содержания РЗЭ, растворенных в водах центральных частей океанов: увеличивается дефицит церия и относительное обогащение тяжелыми лантаноидами и иттрием, а концентрация РЗЭ падает в 2,5 раза. Резкое сокращение массы и изменение состава в открытом океане приводят к ряду дополнительных эффектов: в участках минимального "заражения" терригенной компонентой во взвеси доминирующую роль приобретают гели гидроокисей железа и марганца, которые благодаря высоким сорбционным свойствам и длительности контакта с морской водой (медленные темпы осаждения) извлекают все РЗЭ из воды. Химическое взаимодействие с фосфором приводит к такому же результату. Биогенная составляющая взвеси двумя механизмами — биогенным и сорбционным — способствует удалению средних и тяжелых РЗЭ из воды. В итоге на фаціальных профилях океанических бассейнов возникает зональность состава и содержания РЗЭ во взвеси и растворе, что и определяет зональность распределения РЗЭ в донных осадках и диагенетических образованиях: от периферии к центральному зонам происходит смена от преобладания средних (и легких) РЗЭ к накоплению тяжелых лантаноидов с одновременным избирательным фракционированием церия.

Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Y	TR	$\Sigma Ce / \Sigma Y$
28	6,0	—	5,5	4,0	3,4	2,8	31	170	2,6
31	7,4	1,3	6,8	5,3	3,4	2,6	31	190	2,9
31	6,5	—	5,5	4,0	2,5	2,2	23	180	3,4
20	4,4	—	3,4	2,8	2,3	2,0	20	120	2,7
30,5	6,9	1,4	6,2	<b>4,5</b>	3,3	2,6	30	200	2,95

ции РЗЭ; 2) ортоамфиболиты, формировавшиеся по толеитам типа островных дуг и океанических хребтов, отличаются дефицитом легких РЗЭ по сравнению с континентальными породами. Таковы, в частности, архейские зеленокаменные породы Австралии и верхнепротерозойские спилиты Чешского массива; 3) ортоамфиболиты, развитые за счет толеитов континентального типа, имеют небольшое относительное обогащение легкими РЗЭ, приближаясь по составу РЗЭ к среднему в осадочных толщах. Эти породы, по-видимому, — наиболее распространенный тип подводных излияний основной магмы в геосинклиналиях. Представителем их следует считать спилиты северо-западной части ФРГ; 4) амфиболиты, являющиеся продуктом метаморфизма щелочных базальтов. Распределение РЗЭ в этих породах показано в табл. 65.

Эволюция от первого к четвертому типу отвечает в среднем изменению в характере магматизма как в геосинклинальных зонах [54, 56, 270], так и в островных дугах [515]. Следовательно, лишь начальные этапы эффузивной активности этих зон характеризуются отчетливым обогащением тяжелыми лантаноидами (соотношением РЗЭ толеитов океанического дна). Поэтому во многих докембрийских геосинклиналиях этот тип составов РЗЭ должен быть скрыт толщами более молодых этапов вулканизма и погребен под осадками. Опыт изучения мезокайнозойской геосинклинали Кавказа показал, однако, что при расчете среднего состава РЗЭ осадочных толщ или земной коры в целом необходимо учитывать вклад толеитового магматизма (табл. 66). Это приводит к несколько иным оценкам состава РЗЭ в коре, чем прежде (рис. 94): увеличивается роль средних и тяжелых лантаноидов.

Таблица 65

Типы соотношений РЗЭ в амфиболитах (в г/т)

Элементы	I тип	II тип		III тип	IV тип
	каскамская свита	Австралия	Чешский массив	ФРГ	Кольский полуостров
La	1,0	3,85	2,8	15,1	21,5
Ce	2,1	2,65	6,9	32	45,8
Pr	0,34	1,35	0,9	4,4	5,9
Nd	1,5	6,55	8,3	20,2	23
Sm	0,42	—	—	4,6	6,1
Eu	0,14	0,84	0,78	0,9	1,3
Gd	0,6	1,85	3,4	5,4	4,65
Dy	0,5	3,4	4,4	4,2	3,4
Er	0,27	1,8	2,1	2,75	2,1
Yb	0,21	1,9	2,1	2,76	1,4
Lu	0,04	—	—	—	—
Y	2,75	—	—	19	20
TR	10	51	57	116	137
La/Yb	4,7	2,0	1,33	5,5	15,4
Источник	[54]	[515]	[505]	[54]	

Таблица 66

Средние содержания РЗЭ в земной коре и ее оболочках (в г/т) [270]

Тип земной коры	Оболочка	Масса, 10 <sup>24</sup>	Содержание, г/т				
			La	Ce	Pr	Nd	Sm
Континентальная	Осадочная	1,29	19	38	4,9	19	4,6
	Гранитная	8,20	18	33	5,6	18	4,2
	Базальтовая	8,70	13	26	4,4	15	3,8
	Континентальная кора в целом	18,19	16	30	4,6	17	4,0
Субконтинентальная	Осадочная	0,48	19	38	4,9	19	4,6
	Гранитная	1,61	18	33	5,6	18	4,2
	Базальтовая	2,20	13	26	4,4	15	3,8
	Субконтинентальная кора в целом	4,30	16	30	4,9	17	4,0
Океаническая	Осадочная, I слой	0,19	22	37	6,1	27	6,1
	Вулканогенно-осадочная, II слой	0,96	13	25	4,1	19	5,0
	Базальтовая	4,96	3,8	12	2,1	11	3,8
	Океаническая кора в целом	6,07	5,9	15	2,6	13	4,1
Земная кора в целом		28,56	16	31	4,5	17	4,2

\* Расчет относительной концентрации европия и гадолиния сделан из предположения тождества (в пределах аналитической ошибки) содержания европия в зем-

Другая категория допустимых источников РЗЭ — анортозиты [691], пуласкиты и другие разновидности магматических пород, обогащенных плагиоклазами и калиевыми полевыми шпатами. Эти породы характеризуются избытком европия и по составу РЗЭ близки к осадочным породам (табл. 67). Поэтому можно предположить привнос продуктов выветривания анортозитов и других пород в осадки докембрия [691, 692].

Спорность положения о широком развитии анортозитов в древней коре Земли не позволяет рассматривать подобную позицию достаточно аргументированной.

Альтернативой является гранитизация, которая относится к наиболее широко развитым процессам докембрия. В ходе гранитизации продукты анатексиса относительно обогащаются легкими лантаноидами.

Поскольку в раннем докембрии гранитизация должна была развиваться непосредственно по продуктам глубинного магматизма, имеющим повышенную концентрацию европия (тождественную с мантийным источником), то и в гранитоидных выплавках должны были наследоваться подобные содержания европия. Детальные работы по изучению относительной концентрации европия в зависимости от

Содержание, г/т							Отношения		
Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Y	Tr	ΣCe/ΣY	La/Yb	Eu/Eu*
1,0	4,2	3,3	2,0	1,6	20	117	2,7	11,8	0,71
6,0		3,7	2,2	1,7	16	109	2,6	10,4	
4,6		3,6	2,2	1,7	17	93	2,2	7,9	
5,3		3,6	2,2	1,7	17	102	2,4	9,2	
1,0	4,2	3,3	2,9	1,6	20	117	2,7	11,8	0,71
6,0		3,7	2,2	1,7	16	109	2,6	10,4	
4,6		3,6	2,2	1,7	17	93	2,2	7,9	
5,2		3,6	2,2	1,7	17	101	2,4	9,1	
1,4	6,3	4,7	2,7	2,3	26	142	2,3	9,6	0,72
1,4	5,8	5,0	3,2	2,9	30	115	1,4	4,5	0,83
1,3	5,4	5,3	3,6	3,4	34	87	0,6	1,1	0,93
1,3	5,5	5,2	3,6	3,3	33	94	0,8	1,8	0,88
1,3*	4,2*	3,85	2,6	2,3	23	110	1,95	7	0,93

ной коре и мантии (хондритах), поскольку в породах, имеющих мантийный генезис, относительное содержание европия одинаково с хондритовым.

возрастных характеристик гранитоидов пока отсутствуют. Тем не менее в докембрийских гранитах формации Саганага [492] отмечено резкое обогащение европием ( $Eu/Eu^* = 2,2$ ); добавим, что в гранитоидах повышенной основности, с концентрацией  $SiO_2 = 60-70\%$ , наблюдается также накопление европия ( $Eu/Eu^* = 1,25$ ) по сравнению с молодыми осадочными породами.

По мере сокращения областей выхода глубинного материала под покровами гранитоидов и продуктов их перетолжения в осадочных чехлах должна уменьшаться роль "первичных" мантийных соотношений европия в осадочных породах.

Главным процессом понижения относительного содержания европия при этом следует рассматривать фракционную кристаллизацию гранитоидных расплавов. По мере возрастания толщины коры уменьшается

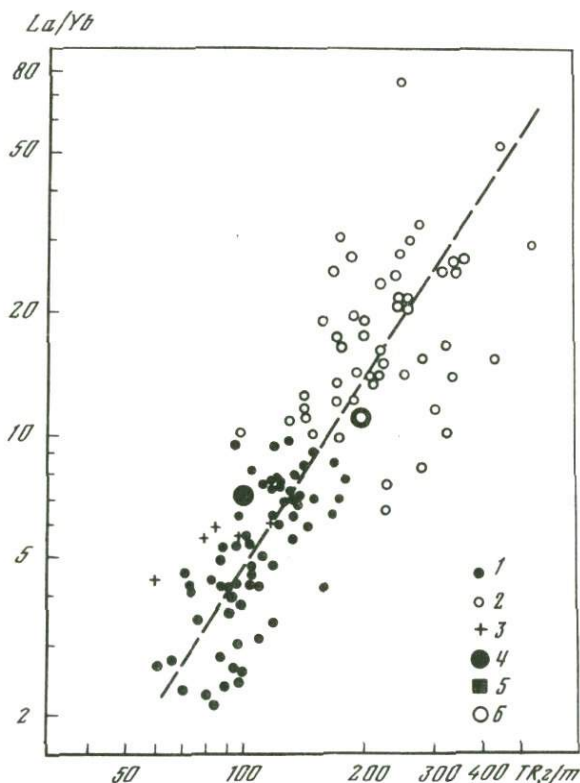


Рис. 94. Сопоставление средних содержаний РЗЭ в земной коре с вариациями РЗЭ в базальтах континентов и островных дуг

1 - толеиты; 2 - субщелочные и щелочные базальты; 3 - амфиболиты докембрийских щитов; 4-5 - среднее содержание РЗЭ в земной коре по двум вариантам расчета [270]; 6 - среднее содержание РЗЭ в земной коре по данным Е. Алексиева [367]

Таблица 67

Распределение РЗЭ в анортозитах и пуласкитах (в г/т)

Элемент	Анортозиты			Пуласкиты		
	Квебек	Острова Лофонтен		Гремяха-Вырмес		
La	—	6,0	5,4	3,9	7,7	13,5
Ce	4,3	9,7	9,3	6,2	13	40,5
Pr	—	—	—	—	1,98	6,5
Nd	2,16	3,8	2,8	4,2	7,3	29,5
Sm	0,35	0,78	0,87	0,74	2,2	8,6
Eu	0,65	1,0	1,15	1,37	2,3	9,3
Gd	0,29	1,56	0,6	—	2,0	7,4
Tb	—	0,12	0,07	0,06	—	—
Dy	0,16	—	—	—	1,4	4,0
Er	—	—	—	—	0,7	2,4
Yb	0,023	0,13	0,24	0,14	0,6	1,5
Lu	—	0,03	0,02	0,03	—	—
Y	—	—	—	—	10	24
TR	—	—	—	—	50	150
Eu/Eu*	6,4	2,9	5,0	—	3,6	4,0
Источник	[604]	[478]		[52]		

и доля базальтовых выходов в пользу продуктов их фракционной кристаллизации, также обедненных европием.

Оба процесса, очевидно, и приводят к наблюдаемому дефициту этого элемента в молодых осадочных толщах.

Природа геохимической специфики РЗЭ определяется явлением "лантаноидного сжатия" или, иначе говоря, электронным строением атомов РЗЭ, с чем связаны две фундаментальные геохимические особенности РЗЭ.

Первая из них — близость величин ионных радиусов, валентностей и химических свойств РЗЭ. Именно поэтому в любых процессах участвуют все редкоземельные элементы и близкий к ним по этим характеристикам иттрий. Даже когда говорится о селективном отделении церия и европия (при изменении их валентности) или иттрия (из-за некоторых отличий в устойчивости комплексов), отмечается лишь тенденция к преимущественному накоплению или удалению одного из них, степень которой оценивается все же изменением соотношения с соседними лантаноидами, участвующими в процессе.

Вторая особенность — монотонное изменение величин ионных радиусов и химических свойств РЗЭ в ряду La...Lu. Именно этим определяется возможность фракционирования РЗЭ и главное — однотипный характер перераспределения РЗЭ во всех природных процессах.

Действительно, в каком бы процессе не рассматривались возможности реализации кристаллохимических особенностей РЗЭ, эффективные значения их радиусов служат основой интерпретации различия кристаллохимических замещений РЗЭ в акцессорных и породообразующих минералах. При этом результат качественно будет одинаковым независимо от типа процесса.

Например, изменения коэффициентов распределения РЗЭ для апатита магматических пород [586] свидетельствуют о преимущественном накоплении средних лантаноидов (Nd—Dy) в этом минерале при его кристаллизации из кислых расплавов. С другой стороны, экспериментальная проверка изоморфных особенностей апатита при кристаллизации из водных растворов при повышенных температурах и давлении [294] показала, что максимум приурочен к Nd. Точно так же в апатите разных стадий карбонатитов в массивах ультраосновных щелочных пород отмечается обогащение средними РЗЭ (Nd—Gd) по сравнению с остальными минералами карбонатитов [40].

Амфиболы и пироксены магматических пород, метасоматитов и пегматитов обогащены средними и тяжелыми лантаноидами, а плагиоклазы и калиевый полевой шпат — легкими РЗЭ.

Еще более важны аналогии в проявлении химических свойств РЗЭ. Химия водных растворов РЗЭ давно уже подчеркивает сродство лантаноидов к определенной группе анионов —  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , с которыми РЗЭ образуют наиболее прочные, легко растворимые, устойчивые в широком диапазоне температур комплексные соединения (см. табл. 3). Одной из основных причин дифференциации РЗЭ в геохимических процессах являются процессы комплексообразования именно с этими анионами.

Мы уже видели, что сущность химического фракционирования на всех этапах осадочного цикла выражается в преимущественном растворении и миграции тяжелых лантаноидов и иттрия в форме карбонатных комплексных соединений, обладающих максимальной мобильностью по сравнению с другими РЗЭ. Значительное разделение РЗЭ достигается при щелочно-фторидном или щелочно-карбонатном метасоматозе, где также тяжелые лантаноиды и иттрий выносятся в эндо- и экзоконтактные зоны из центральных участков максимальной метасоматической проработки. Это справедливо для зональных тел апгрanitов, пегматитов и низкотемпературных стадий карбонатитов [40, 149, 209, 282]. Тяжелые лантаноиды выносятся при процессах ультраметаморфизма [54, 196, 229, 230, 312, 313]. Преимущественная экстракция суммы РЗЭ (особенно средних лантаноидов) при ликвидации карбонатитовых расплавов [114] — основание для перенесения эффекта комплексообразования и на магматические системы. Об этом же свидетельствует резкое разделение РЗЭ в апаитовых щелочных массивах, обогащенных одновременно щелочами и летучими компонентами. Реальность и однотипность фракционирования РЗЭ в широком диапазоне температур и давлений за счет комплексообразования РЗЭ в разных растворах подтверждается серией модельных экспериментов: в щелочно-карбонатных растворах при нормальных температурах и давлениях — в приложении к литогенезу [43], в щелочно-карбонатных растворах при  $T = 150\text{--}400^\circ\text{C}$  и  $P = 500$  бар [4] — в приложении к гидротермальным системам, в щелочно-фторидных системах при  $T = 600^\circ\text{C}$  — в приложении к пневматолитовому процессу [208].

Особо заслуживает внимания комплексообразование тяжелых лантаноидов и иттрия в системах с  $\text{NaF}$  при  $T = 1100^\circ\text{C}$ , указывающее на справедливость предположения о влиянии этого эффекта при параметрах, отвечающих магматическим условиям [60].

Еще более интересна аналогия влияния различий в природе щелочного катиона на степень разделения РЗЭ. Эффект более резкого разделения РЗЭ при калиевом метасоматозе по сравнению с натриевым описан еще в 1959 г. [226]. Хорошо известно обогащение легкими РЗЭ при микроклинизации по сравнению с альбитизацией [136, 209, 313 и др.]. Максимальное обогащение суммой РЗЭ и легкими лантаноидами характерно для первичных калиевых базальтовых магм по отношению к натриевым щелочным базальтам [114]. В свою очередь экспериментально показана большая растворимость суммы РЗЭ и большая степень фракционирования тяжелых лантаноид-

дов в калиевых карбонатных и бикарбонатных растворах по сравнению с натриевыми при нормальных температурах [43] и в гидротермальных условиях [293].

Таким образом, систематизация эффектов дифференциации РЗЭ за счет кристаллохимических или химических особенностей этих элементов показывает качественное подобие разделения РЗЭ в осадочных, постмагматических, метаморфических или магматических процессах. Этим и определяется единство принципа геохимического анализа, логика подхода при изучении и изложении истории поведения этих элементов в любых природных процессах.

Ясно, что вторая сторона этого явления, т.е. реакция кристаллохимических или химических особенностей РЗЭ на конкретные свойства раствора или расплава и реализация тех или иных характеристик РЗЭ в изучаемом процессе – суть содержания отдельных глав о поведении РЗЭ в природных процессах. При этом очевидна и специфика проявления свойств РЗЭ в каждом процессе.

Подчеркнем наиболее важные положения,

А. Потенциальные возможности разделения редкоземельных элементов, обусловленные строением их электронных оболочек, т.е. зарядом и размером ионов, направленным изменением химических и кристаллохимических свойств от лантана к лютецию, реализуются через вариации физико-химических условий процессов, а также кристаллохимические особенности растворяющихся или кристаллизующихся минералов. При этом спецификой разделения РЗЭ в магматических процессах является конкуренция кристаллохимических свойств и химических особенностей РЗЭ. Первые оказываются ведущими почти на всех этапах магматической дифференциации, за исключением заключительных. Именно в остаточных расплавах серьезное значение приобретают химические свойства РЗЭ. Наиболее ярко конкуренция кристаллохимических и химических характеристик РЗЭ проявлена в постмагматических условиях. При разделении РЗЭ в осадочных процессах роль кристаллохимического фактора второстепенная, дифференциация РЗЭ регулируется конкуренцией гидролиза и сорбционных свойств РЗЭ, с одной стороны, и растворения РЗЭ в форме комплексных соединений (и лишь для лантана в ионной форме), – с другой.

Б. Среди кристаллохимических особенностей минералов размерные характеристики (эффективная величина ионного радиуса замещаемого катиона, его координация, тип кристаллической решетки) определяют преимущественно состав РЗЭ минералов, а энергетические свойства (тип связи и др.) – концентрацию РЗЭ.

Устойчивость РЗЭ в расплавах или растворах регулируется, с одной стороны, концентрацией и типом щелочных элементов, с другой, – степенью сродства РЗЭ к определенным анионам, среди которых  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  играют исключительную роль при дифференциации РЗЭ в природных процессах. Влияние летучих компонентов особенно важно в процессах ликвации в магматических системах, а также во всех типах растворов гидротермальных и осадочных процессов.

В. При анализе поведения РЗЭ в магматических процессах в первую очередь необходимо учитывать законы рассеяния РЗЭ в твердых фазах (кристаллохимический фактор) и степень взаимодействия РЗЭ с расплавом, регулируемым концентрацией щелочных элементов расплава.

Влияние обоих факторов сказывается при парциальном плавлении. Изменение состава РЗЭ в минералах-носителях РЗЭ (пироксенах и др.), участвующих в плавлении, в связи со сменой парагенетических ассоциаций при увеличении глубины зарождения магм иллюстрирует зависимость от кристаллохимических свойств минералов. Корреляция состава (и содержания) РЗЭ с концентрацией щелочных элементов, в частности, с содержанием калия (см. рис. 30), дает эмпирическое доказательство зависимости распространенности РЗЭ в первичных магмах от "щелочности".

Инверсионная схема разделения РЗЭ при фракционной кристаллизации различных магм — результат конкуренции кристаллохимических и химических свойств РЗЭ. Роль первых очевидна на всех этапах кристаллизации. Влияние взаимодействия РЗЭ с расплавом регулирует интенсивность фракционирования РЗЭ и возможности накопления РЗЭ в самом расплаве в ходе кристаллизации, а также характер разделения РЗЭ при ликвационных процессах в остаточных расплавах.

Те же два фактора определяют, по-видимому, главные особенности распределения РЗЭ в пегматитах, а также в разнообразных постмагматических процессах. Важное индикаторное различие заключается в том, что в магматических процессах положение иттрия среди лантаноидов соответствует его кристаллохимическим свойствам (между диспрозиом и эрбием), в то время как в гидротермальных процессах нередко для него отмечается избирательное фракционирование, т.е. большая степень миграции по сравнению с соседними и даже самыми тяжелыми лантаноидами. Это доказано экспериментально [322] и обнаружено при анализе метасоматических минералов [226].

Г. При рассмотрении поведения РЗЭ в осадочных процессах следует иметь в виду, что химическое разделение РЗЭ регулируется устойчивостью исходных минералов к выветриванию и особенностями состава РЗЭ форм миграции РЗЭ. Легкая гидролизуемость темноцветных породообразующих минералов, в составе которых преобладают средние и тяжелые РЗЭ, способствует переводу этих РЗЭ в подвижные формы. При этом в раствор переходят преимущественно тяжелые лантаноиды и иттрий (благодаря комплексообразованию с карбонатными и органическими соединениями), а средние РЗЭ и окисленный церий накапливаются в сорбированном состоянии на пелитовой части взвеси. Различие в миграционной способности отдельных форм переноса РЗЭ определяет зональность распределения РЗЭ в осадках.

Д. Во всех типах процессов поведение РЗЭ регулируется, кроме кристаллохимических и химических свойств РЗЭ, особенностями геологических процессов. Для магматических систем важен порядок и масса кристаллизующихся или растворяющихся минералов, для осадочных — степень гравитационной и механической дифференциации

переносимого материала и т.д., определяющих результат перераспределения макрокомпонентов в этих системах, а значит, и степень концентрирования или рассеивания РЗЭ, связанных с отдельными минеральными фазами и др.

Е. Оптимальные возможности индикаторного применения РЗЭ связаны с комплексным учетом состава и содержания РЗЭ и одновременно избирательного фракционирования отдельных лантаноидов в окисленном или восстановленном состоянии, а также возможностей специфического поведения иттрия в ряде процессов. При этом для магматических систем исключительное значение имеет фракционирование европия, для гидротермальных, кроме элементов в двухвалентном состоянии, иттрия, для осадочных процессов — окисленного церия, а также иттрия и лантана.

Для облегчения использования данных по РЗЭ при расчетах и сопоставлениях в разных аспектах геохимии этих элементов, а также при индикаторном их применении и т.д. в табл. 68 суммированы средние величины распространенности РЗЭ в породах, метеоритах и земной коре, полученные в настоящей работе. Сюда же включены некоторые результаты анализа средних проб или расчетов, выполненных другими авторами. Следует иметь в виду, что данные по ультраосновным породам основаны на единичных анализах. Весьма ограниченные данные использованы также для расчета средних величин распространенности РЗЭ в эклогитах, кимберлитах, дацитах и андезитах. Данные для молодых осадков платформ и геосинклинали

Таблица 68

Среднее содержание РЗЭ в породах земной коры и других природных

Тип материала	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Хондриты (бронзитовые и гиперстеновые)	0,34	0,93	0,12	0,65	0,22	0,081
Силикатная фаза хондритов	0,42	1,16	0,15	0,81	0,27	0,101
Лерцолиты всех районов	1,05	2,4	0,4	2,0	0,53	0,20
Лерцолиты срединно-океанических хребтов	—	0,67	—	0,86	0,29	0,115
Лерцолиты континентов и островов	1,26	2,76	0,68	2,5	0,93	0,37
Гарцбургиты срединно-океанических хребтов	—	0,12	—	0,1	0,03	0,024
Гарцбургиты океанических островов	0,61	1,14	0,32	1,19	0,41	0,144
Эклогиты	4,6	12,9	2,5	7,7	1,99	0,73
Толейты океанические	3,36	10,3	1,87	9,87	3,49	1,26
Толейты океанические с $Al_2O_3 < 16\%$	3,46	10,8	1,97	10,6	3,75	1,34
Толейты океанические с $Al_2O_3 > 16\%$	3,1	8,71	1,58	7,86	2,8	1,03

взяты из работы [270]. Для большинства случаев, когда отсутствовали данные для нечетных лантаноидов (Tb, Ho, Tu, Lu, Pr), их концентрация была рассчитана по соотношению с четными соседями на базе хондритовых отношений (типа: Gd/Tb=6; Dy/Ho=4,2 и т.д.). Для расчета среднего содержания РЗЭ в щелочных базальтах использованы данные для натриевых разностей базальтов из табл. 28 и результаты анализа щелочных базальтов в работе [502].

Следует подчеркнуть, что в большинстве работ, публикующих данные по среднему содержанию РЗЭ в земной коре, приводятся величины (200–220 г/т), примерно вдвое превышающие результаты анализа РЗЭ в докембрийских формациях (96 г/т) и молодых осадочных породах платформ (116 г/т). К последним близки также данные по среднему содержанию РЗЭ в вулканогенно-осадочной толще Кавказской геосинклинали (120 г/т [270]) и результаты новых расчетов содержания РЗЭ в земной коре (112 г/т). Весьма существенно, что все эти новые данные по порядку величин суммы РЗЭ отвечают среднему содержанию РЗЭ в наиболее распространенных типах магматических пород мантийного генезиса – толеитам океанических областей (82 г/т) и континентов (91 г/т), андезитам островных дуг (93 г/т) и высокоглиноземистым базальтам (100 г/т). Таким образом, совокупность данных по осадочным и магматическим породам свидетельствует о большей степени соответствия новых расчетов распространенности РЗЭ в земной коре (112 г/т) действительной концентрации РЗЭ в ней. Можно полагать также, что формирование материала земной коры происходило преимущественно за счет указанных магматических типов пород.

**объектах (в г/т)**

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	TR
0,31	0,054	0,34	0,079	0,233	0,036	0,227	0,035	2,15	5,8
0,38	0,06	0,42	0,099	0,29	0,045	0,284	0,044	2,7	7,23
0,76	0,13	1,0	0,20	0,68	0,1	0,68	0,1	6	8
0,45	–	0,55	–	0,39	–	0,43	–	–	16,7
1,27	0,24	1,13	0,30	0,77	–	0,69	–	5,5	18,2
0,05	–	0,09	–	0,084	–	0,096	0,019	–	1,58
0,79	0,13	0,9	0,18	0,54	–	0,44	–	4,9	11,8
2,54	0,47	2,9	0,65	1,76	0,25	1,56	0,21	15	55,8
5,05	0,86	5,22	1,24	3,48	0,5	3,2	0,49	31,7	82
5,43	0,91	5,69	1,34	3,72	0,55	3,49	0,55	34	91,5
3,46	0,73	3,94	0,97	2,82	0,4	2,43	0,39	24,5	65,5

Таблица 68 (окончание)

Тип материала	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Толеиты островных дуг	3,74	7,72	1,44	6,92	2,4	0,845
Толеиты континентальные	7,7	20,3	3,1	13,7	4,1	1,3
Высокоглиноземистые базальты континентов и островных дуг	10,3	22,2	3,0	16,9	4,29	1,36
Щелочные базальты	59	105	12	43	7,1	2
Кимберлиты	86	170	18	72	10,5	2,6
Базальты континентальные [442]	31,9	59	7,76	33,9	6,58	1,87
Андезиты островных дуг	11,9	24	3,4	13,7	3,1	1,05
Дацииты островных дуг	22,5	51	5,4	22,1	5,25	1,07
Риолиты [492]	56	91	12,2	46	8,5	1,39
"Средние" породы с $\text{SiO}_2 < 60\%$ [492]	37	97	10	45	8,3	2,5
Гранитоиды с 60–70% $\text{SiO}_2$ [492]	43	83	11	44	8,5	2,0
Граниты с $\text{SiO}_2 > 70\%$ [492]	50	100	11,4	46	8,3	1,1
Граниты докембрия [492, 258]	60	116	13	46	7,25	1,25
Глины платформ	35,5	67	7	33	6,7	1,24
Пески платформ	14	27	3,4	13	2,7	0,6
Карбонаты платформ	8,3	16	2	7,9	1,5	0,3
Глины геосинклинали	24	50	6,1	24	5,8	1,1
Пески геосинклинали	16	30	4	15	3,7	0,8
Карбонаты геосинклинали	6,3	10	1,5	6,2	1,4	0,3
Осадочные породы платформ	21	39	4,9	19	4,3	0,8
Граувакки и метапесчаники докембрия [326, 691]	25,1	54	6	23,5	4,1	1,05
Сланцы докембрия [326, 691]	20,3	44,4	5,3	21,8	3,91	1,57
Карбонаты докембрия [326]	1,4	2,8	0,4	1,6	0,56	0,07
Железистые роговики и кварциты [32, 326]	3,2	6,1	0,94	3,6	1,05	0,39
Среднее для 18 докембрийских формаций [326, 691]	15,1	32,9	3,95	15,2	2,6	0,88
Морская вода периферии океана*	155	193	20	79,5	17,5	3,2
Морская вода открытого океана*	34,8	21	6,23	29,8	4,78	1,26
Земная кора в целом	16	31	4,5	17	4,2	1,3

\*Данные по морской воде в  $\text{н} \cdot 10^{-7}$  г/г.

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y	TR
3,31	0,48	3,79	0,91	2,21	0,37	2,31	0,36	21	57
4,65	0,77	4,5	1,18	2,45	0,36	2,45	0,4	24	91
5,13	0,85	4,62	0,95	2,6	0,37	2,25	0,36	24,5	100
6,9	1,13	4,55	1	2,8	0,4	2,0	0,3	23	270
7,5	1,2	4,1	0,8	1,9	0,27	1,6	0,23	15,5	392
6,2	1,0	—	1,05	2,89	0,42	2,61	0,42	27,3	189
3,75	0,71	3,1	0,77	2,32	0,31	2,1	0,3	22,5	93
5,1	0,85	4,8	0,95	3,0	0,4	3,05	0,45	27	153
7,3	1,09	—	1,66	4,6	0,72	4,6	0,72	44	287
7,6	1,03	—	1,21	3,4	0,5	3,0	0,48	31	238
7,4	—	—	1,27	3,7	0,54	3,25	0,54	33,5	249
7,6	1,12	—	1,62	4,7	0,74	4,8	0,78	42	288
5,75	—	4,0	—	2,5	—	2,3	—	24	285
6,0	1,0	5,2	1,25	3,1	0,45	2,95	0,45	28	199
2,45	0,41	1,9	0,5	1,1	0,2	0,9	0,18	10	78
1,6	0,3	1,1	0,35	0,65	0,1	0,55	0,1	5,7	46,5
5,2	0,9	4,3	1,0	2,7	0,42	2,3	0,4	25	153
3,2	0,55	2,6	0,6	1,7	0,25	1,4	0,22	15	95
1,4	0,23	1,1	0,23	0,7	0,1	0,7	0,1	6,4	36,7
3,6	0,6	2,7	0,65	1,8	0,27	1,5	0,23	16	116
3,85	0,61	3,0	0,7	2,0	0,28	1,9	0,28	20	146
4,3	0,65	3,5	0,85	2,6	0,38	2,45	0,37	24	136
0,46	—	0,38	—	0,19	—	0,15	—	7	10,5
1,1	0,18	1,06	0,25	0,7	—	0,63	—	6,9	26
2,68	0,4	2,2	0,52	1,68	—	1,5	0,23	16	96
13,2	2,36	12,5	3,68	10,4	2,5	10,1	2,37	165	691
7,22	1,54	9,5	2,55	8,15	1,57	7,7	1,54	124	262
4,2	0,7	3,85	0,9	2,6	0,4	2,3	0,34	23	112

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аксельруд Н.В. Состав и некоторые свойства основных хлоридов и гидроокисей редкоземельных элементов. — Сб. "Химия растворов редкоземельных элементов". — Изв. АН УССР, 1962, с. 3–28.
2. Аксельруд Н.В. Произведения активностей и изобарные потенциалы образования основных хлоридов и гидроокисей редкоземельных элементов. В сб. "Редкоземельные элементы". Изд-во АН СССР, 1963, с. 75–80.
3. Александрова И.Т., Гинзбург А.Н., Куприянова И.И., Сидоренко Т.А. Редкоземельные силикаты. — Геол. местор. редких элем., 1966, вып. 26.
4. Александров И.В., Синькова Л.А., Иванов В.И. Экспериментальное изучение поведения редкоземельных элементов и иттрия в приложении к гидротермальному процессу. — Сб. "Проблемы геохимии". Изд-во "Наука", 1965.
5. Алексиев Е. Редкоземельные элементы. София, Изд-во "Наука и искусство", 1965.
6. Алексиев Е. О разделении редкоземельных элементов в магматическом процессе. — Сб. "Проблемы геохимии". Изд-во "Наука", 1965, с. 369–776.
7. Алексиев Е., Арнаудов В. Редки земи, уран и торий в няком Болгарски фосфорити. — Труд. върху геол. на Бълг., сер. геохимия, 1965.
8. Алексиев Е. Геохимия на редките земи в Ларамийските плутони от Среднегорието. — Изв. Геол. ин-та Бълг. АН, 1969, 18, с. 29–46.
9. Алексиев Е., Хисина Т., Павлова М. Геохимия на редките земи в Планския плутон. — Изв. Геол. ин-та Бълг. АН, серия геохим., мин. петрол., 1969, 18, с. 47–57.
10. Алексиев Е. Редкоземельные элементы в молодых гранитах Северной Нигерии и Камеруна и их генетическое значение. — Геохимия, 1970, № 2, с. 192–198.
11. Алексиев Е., Желязкова-Панайотова М. Редкоземельные элементы в ультрабазитах Болгарии. — Геохимия, 1971, № 10, с. 1254–1257.
12. Алексиев Е. Теория и геохимическое значение фракционирования РЗЭ в земной коре. София, 1972.
13. Алимарин И.П., Павлоцкая Д.М. О выделении редкоземельных элементов в виде оксалатов и фторидов в присутствии больших количеств других элементов. — В кн. "Редкоземельные элементы". Изд-во АН СССР, 1959, с. 162–175.
14. Андерсон В.К. Применение иттрия и лантанидов в ядерной технике. — Сб. "Редкоземельные металлы". Изд-во "Металлургия", 1965, с. 559–608.
15. Анкина Л.И., Балашов Ю.А., Вульфсон Е.К., Карякин А.В. Люминесцентный метод определения гадолиния и европия в геохимических объектах. — Ж. аналит. химии, 1972, 37, № 4, с. 787–789.
16. Балашов Ю.А., Туранская Н.В. Особенности состава РЗЭ в эвдиалитах и лопаритах Ловозерского массива. — Геохимия, 1960, № 2, с. 121–130.
17. Балашов Ю.А., Туранская Н.В. О лантановом максимуме РЗЭ в лампрофиллите. — Геохимия, 1960, № 7, с. 618–623.
18. Балашов Ю.А., Туранская Н.В. Закономерности распределения РЗЭ в породах дифференцированного комплекса Ловозерского щелочного массива в связи с некоторыми вопросами генезиса этого комплекса. — Геохимия, 1960, № 8, с. 701–713.
19. Балашов Ю.А., Хитров Л.М. Распределение РЗЭ в водах Индийского океана. — Геохимия, № 9, 1961, с. 796–806.

20. *Балашов Ю.А.* Выделение РЗЭ из пород при их содержании  $\geq 1 \cdot 10^{-2}\%$ . – Сб. "Методы определения и выделения редких элементов". Изд-во АН СССР, 1961, с. 142–143.
21. *Балашов Ю.А., Туранская Н.В.* Редкоземельные элементы в эвдиалитовом комплексе Ловозерского щелочного массива. – Геохимия, № 12, 1961, с. 1087–1098.
22. *Балашов Ю.А.* Эволюция состава и содержаний РЗЭ в интрузивных фазах Ловозерского щелочного массива. – Геохимия, № 3, 1962, с. 207–219.
23. *Балашов Ю.А., Туранская Н.В.* Редкоземельные элементы в перидотите Полярного Урала. – Геохимия, № 4, 1962, с. 377–378.
24. *Балашов Ю.А.* Закономерности распределения РЗЭ в земной коре. – Геохимия, № 2, 1963, с. 99–114.
25. *Балашов Ю.А.* Дифференциация РЗЭ в магматическом процессе. – Сб. "Химия земной коры", т. 1. Изд-во АН СССР, 1963, с. 352–365.
26. *Балашов Ю.А., Туранская Н.В.* Определение РЗЭ в изверженных горных породах. – Сб. "Редкоземельные элементы". Изд-во АН СССР, 1963, с. 367–368.
27. *Балашов Ю.А., Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Туранская Н.В.* Влияние климатических и фациальных условий на разделение РЗЭ в осадочном процессе. – Геохимия, 1964, № 10, с. 995–1014.
28. *Балашов Ю.А., Дорфман М.Д., Туранская Н.В.* Отделение церия от РЗЭ при выветривании эвдиалита. – Труды Мин. музея АН СССР, 1965, вып. 16, с. 205–208.
29. *Балашов Ю.А.* Об аналогии разделения РЗЭ в метеоритах и породах земной коры. – Сб. "Проблемы геохимии". Изд-во "Наука", 1965, с. 81–90.
30. *Балашов Ю.А., Кекеля М.А.* Влияние фациальных изменений на распределение РЗЭ в породах Зекарской габбро-диоритовой интрузии. – Геохимия, № 9, 1965, с. 1106–1113.
31. *Балашов Ю.А., Шараськин А.Я.* Генетическое значение распределения РЗЭ в породах ультраосновных – щелочных интрузий. – Геохимия, 1966, № 1, с. 48–59.
32. *Балашов Ю.А., Горяинов П.М.* Редкоземельные элементы в докембрийской железорудной формации Приимандровского района. – Геохимия, № 3, 1966, с. 312–322.
33. *Балашов Ю.А., Нестеренко Г.В.* Распространенность РЗЭ в трапах Сибирской платформы. – Геохимия, 1966, № 7, с. 854–860.
34. *Балашов Ю.А., Шараськин А.Я.* Применение семикомпонентных диаграмм для анализа эволюции составов РЗЭ в природных системах. – Геохимия, № 12, 1966, с. 1439–1449.
35. *Балашов Ю.А., Кудинов Ю.А.* Отделение церия от РЗЭ при выветривании кальцита и паризита из карбонатитов. – Труды Мин. музея АН СССР, 1966, вып. 17, с. 176–179.
36. *Балашов Ю.А., Шараськин А.Я.* О генезисе перовскита из массивов ультраосновных щелочных пород. – Труды Мин. музея АН СССР, 1966, вып. 17, с. 180–182.
37. *Балашов Ю.А., Хитров Л.М.* О составе РЗЭ терригенного материала, выносимого р. Волгой. – Геохимия, 1967, № 4, с. 475–478.
38. *Балашов Ю.А., Соболев Р.Н.* Вариации состава и содержания РЗЭ в магнетитах гранитоидов. – Докл. АН СССР, 1967, 175, № 1, с. 196–198.
39. *Балашов Ю.А., Соболев Р.Н., Чеховских М.М.* Изменения в соотношениях РЗЭ как геохимический индикатор гибридизации магматических расплавов. – Геохимия, 1968, № 1, с. 46–55.
40. *Балашов Ю.А., Пожарицкая Л.К.* Факторы, регулирующие поведение РЗЭ в карбонатитовом процессе. – Геохимия, 1968, № 3, с. 285–303.
41. *Балашов Ю.А., Казаков Г.А.* Об источнике РЗЭ в глауконите Тихого океана. – Докл. АН СССР, 1968, 179, № 2, с. 440–442.
42. *Балашов Ю.А., Казаков Г.А.* Факторы фракционирования РЗЭ в глауконитах. – Геохимия, 1968, № 6, с. 722–726.

43. *Балашов Ю.А., Лисицын А.П.* Миграция РЗЭ в океане. – Сб. "Океанологические исследования", вып. 18. Изд-во "Наука", 1968, с. 213–283.
44. *Балашов Ю.А., Кекелия М.А., Надарейшвили Д.Г.* Влияние щелочности пород на фракционирование РЗЭ в габброидных интрузиях. – *Геохимия*, 1969, № 5, с. 554–564.
45. *Балашов Ю.А., Гирич Ю.П.* О резерве подвижных РЗЭ в осадочных породах. – *Геохимия*, 1969, № 7, с. 807–816.
46. *Балашов Ю.А.* Универсальный метод выделения и определения РЗЭ и иттрия из руд, пород и минералов. – Тезисы докл. совещания "Перспективы развития и методы извлечения редких и рассеянных элементов из руд...". Ереван, 1969, с. 39–40.
47. *Балашов Ю.А., Дмитриев Л.В., Шараськин А.Я.* Особенности распределения РЗЭ и иттрия в коренных породах океанического дна. – *Геохимия*, 1970, № 6, с. 647–660.
48. *Балашов Ю.А., Френкель М.Я., Ярошевский А.А.* Влияние кристаллохимического фактора на разделение РЗЭ в процессе кристаллизационной дифференциации силикатов. – *Геохимия*, 1970, № 7, с. 855–858.
49. *Балашов Ю.А., Надарейшвили Д.Г., Кекелия М.А.* Баланс РЗЭ в габброидах Квиранской интрузии. – *Геохимия*, 1970, № 10, с. 1204–1214.
50. *Балашов Ю.А., Маврудчиев Б.* Особенности распределения РЗЭ в базальтах и долеритах Болгарии. – Годишник на Софийския Универ. – Геол.-географ. факт., кн. 1. Геология. София. Наука и искусство, 1970, с. 259–263.
51. *Балашов Ю.А., Богданов Ю.А., Мурдмаа И.О., Чернышева В.М.* Распределение РЗЭ в осадках лагуны о. Сен-Поль. – *Океанология*, 1971, 11, вып. 1, с. 71–77.
52. *Балашов Ю.А.* К геохимии РЗЭ в щелочных породах Кольского полуострова. – Сб. "Геохимия, петрология и минералогия щелочных пород". Изд-во "Наука", 1971, с. 142–158.
53. *Балашов Ю.А.* Разделение РЗЭ при фракционной кристаллизации магматических расплавов. – *Геохимия*, 1972, № 5, с. 531–546.
54. *Балашов Ю.А., Кременецкий А.А., Швец В.М.* Геохимические критерии природы докембрийских амфиболитов. – *Геохимия*, 1972, № 11, с. 1358–1371.
55. *Балашов Ю.А., Дмитриев Л.В., Шараськин А.Я., Суцневская Н.М.* Разделение РЗЭ при дифференциации верхней мантии океанов. – Докл. АН СССР, 1972, 207, № 1, с. 183–185.
56. *Балашов Ю.А., Гирич Ю.П., Братишко Р.Х., Казаков Г.А., Ронов А.Б.* Влияние тектоники и вулканизма на состав и содержание РЗЭ в геосинклинальных осадках. – "I Межд. геохим. конгресс, 1971". Доклады, т. 4, кн. 1. М., 1973, с. 185–197.
57. *Балашов Ю.А., Суцневская Н.М.* Редкоземельные элементы в стратифицированных ультраосновных интрузиях. – *Геохимия*, 1973, № 12, с. 1824–1831.
58. *Балашов Ю.А., Туранская Н.В., Братишко Р.Х.* Зональность распределения РЗЭ в океанах. – *Геохимия*, 1974, № 5.
59. *Балашов Ю.А.* Модель фракционирования РЗЭ в океанах. – Сб. "Геолого-геофизические исследования в юго-восточной части Тихого океана", т. 1. Изд-во "Наука", 1976.
60. *Балашов Ю.А., Кригман Л.Д.* Влияние щелочности и летучих компонентов на разделение редкоземельных элементов в магматических системах. – *Геохимия*, 1975, № 12.
61. *Бандуркин Г.А.* О поведении редкоземельных элементов во фторсодержащих средах. – *Геохимия*, 1961, № 2.
62. *Бандуркин Г.А.* О нерегулярном изменении свойств редкоземельных элементов. – *Геохимия*, № 1, 1964, с. 315.
63. *Баранова Д.Д., Поликарпов Г.Г.* Сорбция и десорбция различных радионуклидов мелководными грунтами Черного моря. – *Океанология*, 1968, 8, вып. 3, с. 427–433.

64. Баринский Р.Л. О соотношении четных и нечетных редкоземельных элементов в различных минералах. – Докл. АН СССР, 1958, 120, № 3, 1958.
65. Баринский Р.Л. Количественное определение редкоземельных элементов в минералах и концентрациях флуоресцентным рентгеноспектральным методом. – Зав. лабор., 1958, 24, № 5, с. 613.
66. Батулин Г.Н., Блисковский В.В., Минеев Д.А. Редкоземельные элементы в фосфоритах со дна океана. – Докл. АН СССР, 1972, 107, № 4, с. 954–957.
67. Блисковский В.В., Минеев Д.А., Холодов В.Н. Акцессорные лантаноиды в фосфоритах. – Геохимия, 1969, № 11, с. 1348–1361.
68. Блох А.М., Коченов А.В. Элементы-примеси в костном фосфате ископаемых рыб. – Сб. "Геология месторождений редких элементов", вып. 24. Изд-во "Недра", 1964.
69. Боровский И.Б. и Герасимовский В.И. Редкие земли в минералах. – Докл. АН СССР, новая серия, 1945, 49, № 5, с. 362–365.
70. Бородин Л.С. Корреляционные связи редкоземельных элементов и некоторые особенности их распределения в цериевых и церийсодержащих минералах. – Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 7, с. 3–25.
71. Бородин Л.С., Баринский Р.Л. О составе редких земель в пироклорах из массивов ультраосновных щелочных пород и карбонатитов. – Геохимия, 1961, № 6, 486–492.
72. Бородин Л.С. О некоторых основных вопросах геохимии редких земель. – Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 9, с. 94–124.
73. Бородин Л.С. Редкоземельные элементы в пироксенах и пироксенитах из комплексных массивов ультрабазитов, щелочных пород и карбонатитов. – Сб. "Петрология и геохимические особенности комплекса ультрабазитов, щелочных пород и карбонатитов". Изд-во "Наука", 1965, с. 263–281.
74. Бородин Л.С., Минеев Д.А. Новый метод исследования эволюции состава редких земель в геохимических процессах на основе тройной диаграммы (La–Nd) – (Sm–Ho) – (Er–Lu). – Бюлл. научно-техн. информации ВИЭМС, 1965, вып. 76, № 5, с. 3–5.
75. Бурков В.В., Подпорина Е.К. Первые данные о редких землях в кимберлитовых породах. – Докл. АН СССР, 1966, 171, № 4, с. 970–973.
76. Бурков В.В., Подпорина Е.К. Редкие земли в корях выветривания гранитоидов. – Докл. АН СССР, 1967, 177, № 3, с. 691–694.
77. Бурков В.В., Подпорина Е.К. Некоторые особенности геохимии редких элементов в корях выветривания. – Литология и полезные ископ., 1971, № 4, с. 55–64.
78. Быкова В.С. О фторидном методе выделения редкоземельных элементов при анализе минералов и руд. – Сб. "Хим. анализы и формулы минералов". Изд-во "Наука", 1969, с. 13–19.
79. Вайнштейн Э.Е., Павленко А.С., Туранская Н.В., Юлова Т.Г. Зависимость распределения редкоземельных элементов в породах от петрохимических факторов и его значение для решения петрогенетических вопросов. – Геохимия, 1961, № 12, с. 1077–1086.
80. Вайнштейн Э.Е., Тугаринов А.И., Туранская Н.В. Распределение редких земель в монацитах. – Докл. АН СССР, 1955, 104, № 2, с. 268–271.
81. Вайнштейн Э.Е. Методы количественного рентгеноспектрального анализа. Изд-во АН СССР, 1956.
82. Вайнштейн Э.Е., Тугаринов А.И., Туранская Н.В. О закономерностях в распределении редких земель в некоторых минералах. – Геохимия, 1956, № 2.
83. Вайнштейн Э.Е., Сидоренко Г.А., Тугаринов А.И., Туранская Н.В. О соотношении индивидуальных редких земель в гадолините. – Геохимия, 1958, № 3, с. 245–247.
84. Вайнштейн Э.Е., Пожарицкая Л.К., Туранская Н.В. О поведении редких земель в процессе формирования карбонатов. – Геохимия, 1961, № 11, с. 1031–1034.

85. Варшал Г.М., Рябчиков Д.И. Гравиметрическое определение суммы редкоземельных элементов в породах, минералах и сплавах. – Ж. аналит. химии, 1964, 19, 202.
86. Варшал Г.М., Павлуцкая В.И., Гулик Л.С. Применение анионного обмена при выделении суммы редкоземельных элементов из пород минералов и сплавов. – Сб. "Хим. анализы и формулы минералов". Изд-во "Наука", 1969, с. 48–65.
87. Варшал Г.М. Об условиях количественного выделения редкоземельных элементов осаждением в виде оксалатов. – Сб. "Методы хим. анализа и состав минералов". Изд-во "Наука", 1971, с. 18–33.
88. Варшал Г.М., Сенявин М.М., Ярцева Р.Д. О формах существования кальция и редкоземельных элементов в речных водах. – Сб. "Очерки современной геохимии и аналитической химии". Изд-во "Наука", 1972, с. 534–538.
89. Василькова Н.Н., Кукушкина О.А. Состав, свойства и условия образования флюорита из месторождений, связанных с гранитоидами. – Геохимия, 1973, № 5, с. 659–700.
90. Вернадский, В.И. Об элементах редких земель в массивных горных породах. – Докл. АН СССР, серия А, 1929, № 2.
91. Виноградов А.П. Геохимия рассеянных элементов морской воды. Успехи химии, 1944, 13, вып. 1, с. 3–34.
92. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд. 2-е. Изд-во АН СССР, 1957.
93. Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, 1959.
94. Виноградов А.П. Метеориты и земная кора. – Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 10, с. 5–27.
95. Виноградов А.П. О происхождении вещества земной коры. Сообщение 1. – Геохимия, 1961, № 1, с. 3–29.
96. Виноградов А.П. Геохимия за рубежом. – Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 71, с. 3–11.
97. Виноградов А.П., Удинцев Г.Б., Дмитриев Л.В., Канаев В.Ф., Непрочнов Ю.П., Петрова Г.Н., Рыкунов Л.Н., Кочан Л.И. Строение рифтовых зон Индийского океана и их место в Мировой системе рифтов. – Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 10.
98. Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Лрвозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.
99. Войский М.М., Силвернейл У.Дж. Применение редкоземельных металлов в неядерной и неметаллической промышленности. – Сб. "Редкоземельные металлы". Изд-во "Металлургия". 1965, с. 548–558.
100. Волков И.И., Фомина Л.С. Редкоземельные элементы в осадках и марганцевых конкрециях океана. – Литол. и полезные ископ., 1967, № 5, с. 66–85.
101. Волков И.И., Фомина Л.С. Новые данные по геохимии редкоземельных элементов в осадках Тихого океана. – Геохимия, 1973, № 11.
102. Гаврилова Л.К., Туранская Н.В. Распределение редких земель в породообразующих и акцессорных минералах некоторых гранитов. – Геохимия, 1958, № 2, с. 124–129.
103. Галимов Э.М., Гирик Ю.П. Изменение изотопного состава углерода в процессе образования карбонатных конкреций. – Геохимия, 1968, № 2.
104. Галкина Л.Л., Сосновская Е.Ю. Селективный метод определения суммы редкоземельных элементов и тория в минеральном сырье. – Ж. аналит. хим., 1969, 24, № 5, с. 978.
105. Ганзеев А.А., Еськова Е.М., Ефимов А.Ф., Мухитдинов Г.Н. Особенности распределения некоторых редких элементов в ореоле фенитизации Вишневогорского щелочного комплекса. – Сб. "Редкометалльные метасоматиты щел. массивов". Изд-во "Наука", 1967, с. 134–191.
106. Ганзеев А.А. Редкие элементы в щелочных метасоматитах Кривого Рога и Курской магнитной аномалии. – Докл. АН СССР, 1973, 212, № 3, с. 717–719.
107. Гельман Е.М. Фотометрическое определение индивидуальных редкоземельных элементов в рудах и минералах после хроматографического разделе-

- ния на бумаге. – Сб. "Методы, определения и анализа редких элементов". Изд-во АН СССР, 1961, с. 154–156.
108. *Гельман Е. М., Варшал Г. М., Богданов В. И., Князева Д. М.* Применение метода хроматографии на бумаге для разделения РЗЭ при анализе природных материалов. – Сб. "Редкоземельные элементы". Изд-во "Наука", 1963.
  109. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 1–3. Под ред. К. А. Власова. Изд-во "Наука", 1964–1966.
  110. *Герасимовский В. И., Туранская Н. В.* Высокое содержание лантана и церия в минералах аптаитовых нефелиновых сиенитов Ловозерского массива. – Геохимия, 1957, № 4, с. 334–336.
  111. *Герасимовский В. И.* Геохимия редкоземельных элементов. – В сб. "Редкоземельные элементы". Изд-во АН СССР, 1959.
  112. *Герасимовский В. И., Волков В. П., Козарко Л. К., Поляков А. М., Сапрыкина Т. В., Балашов Ю. А.* Геохимия Ловозерского щелочного массива. Изд-во "Наука", 1966.
  113. *Герасимовский В. И., Балашов Ю. А.* К геохимии РЗЭ в Илимауссакском щелочном массиве. – Геохимия, 1968, № 5, с. 523–538.
  114. *Герасимовский В. И., Балашов Ю. А., Карпушина В. А.* Геохимия РЗЭ в эффузивных породах рифтовых зон Восточной Африки. – Геохимия, 1972, № 5, с. 515–530.
  115. *Герасимовский В. И., Балашов Ю. А., Карпушина В. А.* Типы эволюции состава РЗЭ в породах рифтовых зон восточной Африки – индикатор процессов магматической дифференциации. – "I Межд. геохим. конгресс, 1971". Докл., т. 1. М., 1972, с. 484–504.
  116. *Герасимовский В. И., Поляков А. М.* Геохимия вулканических пород Восточной Африки. – В кн. "Рифтовые зоны Восточной Африки", т. 3. Изд-во "Наука", 1974.
  117. *Гинзбург А. И.* Типы редкометалльных месторождений, генетически связанные с различными интрузивными комплексами. – В кн. "Магматизм и связь с ним полезных ископаем." Гостеолтехиздат, 1960.
  118. *Гинзбург А. И., Журавлева Л. И., Иванов И. Б., Щербина В. В.* Редкоземельные элементы и их месторождения. – Геология месторождений редких элементов, 1959, вып. 3.
  119. *Гирич Ю. П.* Геохимическая стадийность диагенеза. – Геохимия, 1967, № 12.
  120. *Гирич Ю. П., Балашов Ю. А., Братишко Р. Х.* Перераспределение РЗЭ в процессе диагенеза гумидных осадков. – Геохимия, 1970, № 5, с. 616–631.
  121. *Глаголев А. А., Денисова В. Ф.* О связи редких земель с фосфатами некоторых фосфоритов. – Труды Каз. научно-иссл. ин-та мин. сырья, 1960, вып. 3, 146–148.
  122. *Глебов М. П., Ширяев В. А., Шмакин Б. М.* Зависимость состава гранатов мусковитовых пегматитов от условий минералообразования. – Геохимия, 1969, № 4, с. 416–420.
  123. *Грин Д. Х., Рингвуд А. Э.* Происхождение базальтовых магм. – Сб. "Земная кора и верхняя мантия". Изд-во "Мир", 1972, с. 427–484.
  124. *Гуркина Т. В., Акариев Н. П.* Разделение суммы редкоземельных элементов на индивидуальные методом распределительной хроматографии на бумаге. – Сб. "Аналитич. контроль и определение редких, рассеянных и редкоземельных элементов в цветной металлургии". Алма-Ата, 1964, с. 54–63.
  125. *Гуркина Т. В., Пашевкина О. Н.* Фотокалориметрическое определение суммы редких земель с реактивом арсеназо I. – Сб. "Аналит. контроль и определение редких, рассеянных и редкоземельных элементов в цветной металлургии". Алма-Ата, 1964, с. 68–73.
  126. *Дейнека О. М.* Исследования Мариньяка по химии редкоземельных элементов. – Труды Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1962, 32, история хим. наук, с. 87–94.
  127. *Дмитриев Л. В., Барсуков В. Л., Удинцев Г. Б.* Рифтовые зоны океана и проблема рудообразования. – Геохимия, 1970, № 8, с. 935–944.

128. *Дмитриев Л.В.* О возможных петрологических следствиях подъема мантии под срединно-океаническими хребтами. – *Геохимия*, 1972, № 3.
129. *Дмитриев Л.В., Уханов А.В., Шараськин А.Я.* К вопросу о составе вещества верхней мантии. – *Геохимия*, 1972, № 10, с. 1155–1167.
130. *Дмитриев Л.В., Шараськин А.Я., Балашов Ю.А.* Петрохимические и геохимические критерии дифференциации верхней мантии океанов. – "I Межд. геохим. конгресс", 1971. Доклады, т. 1. М., 1972, с. 366–385.
131. *Дудыкина А.С., Семенов Е.И.* Ловозерский и Хибинской массивы – редкометальная биохимическая провинция. – Труды ИМГРЭ, 1957, вып. 1.
132. *Елисеев Н.А., Елисеев Э.Н., Козлов Е.Н., Лялин П.В., Масленников В.А.* Геология и рудные месторождения Мончегорского плутона. Изд-во АН СССР, 1956.
133. *Ершов В.М.* Редкоземельные элементы в углях Кизеловского каменноугольного бассейна. – *Геохимия*, 1961, № 3, с. 274.
134. *Ескенази Тр.* Редки земи и скандий в Гагатните въглища от Плевенско. – "Годишник на Софийския уни-тет, геол.-геогр. факультет. Кн. 1, 1963/1964". Изд-во "Наука и изкуство". София, 1965.
135. *Еськова Е.М., Жабин А.Г., Мухитдинов Г.Н.* Минералогия и геохимия редких элементов Вишневых гор. Изд-во "Наука", 1964.
136. *Еськова Е.М., Ефимов А.Ф.* К геохимии  $TR$ ,  $Sr$  и  $Ba$  в щелочных апоэффузивных метасоматитах Урала. – *Геохимия*, 1972, № 10, с. 1257–1267.
137. *Жиров К.К., Бандуркин Т.А., Лаврентьев Ю.Г.* К геохимии редкоземельных элементов в пегматитах Северной Карелии. – *Геохимия*, 1961, № 11.
138. *Зейдель А.Н., Фафурина Э.И., Якимова П.П., Яковлева С.С.* Спектральное определение редкоземельных элементов, выделенных из горных пород. – Сб. "Методы определения и анализа редких элементов". Изд-во АН СССР, 1961, с. 145–147.
139. *Зайковский Ф.В., Башмакова В.С.* Фотометрическое определение суммы редкоземельных элементов в рудах и породах. – *Ж. аналит. хим.*, 14, 1959, вып. 1, с. 50–54.
140. *Заяц А.П., Куц В.П.* Элементы редких земель в аксессуарных минералах гнейсов Ураинского кристаллического щита. – *Геохимия*, 1964, № 11.
141. *Зверева К.А., Писемский Г.В.* Коры выветривания на массивах ультраосновных щелочных пород и карбонатитов. – Геология месторождений редких элементов, вып. 34. Изд-во "Недра", 1969, вып. 34.
142. *Злобин Б.И., Балашов Ю.А.* О распределении и соотношении РЗЭ в щелочной плуоказитовой серии эссексита-нефелинового сиенита. – *Геохимия*, 1961, № 9, с. 784–787.
143. *Иванов В.И., Синькова Л.А.* Экспериментальное изучение монацито-ксенатимового соотношения в ряду фосфатов лантаноидов. – *Геохимия*, 1967, № 2, с. 241–243.
144. *Илупин И.П., Хомяков А.П., Балашов Ю.А.* Редкие земли в аксессуарных минералах кимберлитов Якутии. – Докл. АН СССР, 1971, 201, № 5, с. 1214–1217.
145. *Ингерсон Э.* Состав редких земель в монацитах из двух пегматитов Бразилии. – Сб. "Геохимия ред. элем. в связи с проблемой петрогенезиса". Изд-во АН СССР, 1959.
146. *Йорданов Н., Данев Хр.* Выделение небольших количеств РЗЭ из минералов и горных пород хлорированием  $CCl_4$ . – *Ж. аналит. хим.*, 1962, 17, вып. 4, с. 429.
147. *Калита А.П.* Распределение редких земель в минералах пегматитов северо-западной и юго-западной Карелии. – *Геохимия*, 1959, № 2, с. 140–144.
148. *Калита А.П., Айздердзис Д.Я., Мелентьев Г.Б., Филиппова Ю.М., Большакова Т.Н.* Сравнительный геохимический анализ редкометальных гранитных пегматитов. – *Геохимия*, 1972, № 7, с. 824–833.
149. *Капустин Ю.Л.* Геохимия редкоземельных элементов в карбонатных. – *Геохимия*, 1966, № 11, с. 1311–1319.

150. Карпенко Л.И., Фадеева Л.А. О влиянии химической формы соединений при искровом определении РЗЭ. – Сб. "VII Уральск. конф. по спектроскопии, 1971", вып. 1. Свердловск, 1971, с. 25–28.
151. Кекелия М.А., Балашов Ю.А. Факторы дифференциации РЗЭ в Зекарской габбро-диоритовой интрузии и вмещающей андезито-базальтовой толще. – Сообщение АН Груз.ССР, 1967, 45, № 2, с. 427–433.
152. Киркинский В.А. Соотношение геометрического и энергетического факторов при изоморфизме. – Сб. "Материалы по генетич. и эксперим. минералогии", т. 7. Новосибирск, изд-во "Наука", 1972, с. 150–154.
153. Книпович Ю.Н. Редкоземельные элементы. – В кн. "Анализ минерального сырья", изд. 2. Л., Госхимиздат, 1956.
154. Коваленко В.И., Знаменская А.С., Афонин В.П., Павлинский Г.В., Маков В.М. Поведение редкоземельных элементов и иттрия в метасоматически измененных щелочных гранитах Огнитского комплекса (Восточный Саян). – Геохимия, 1966, № 5, с. 525–537.
155. Коваленко В.И., Знаменская А.С., Пополитов Э.И., Абрамов С.Р. Поведение редкоземельных элементов и иттрия в процессе эволюции щелочных гранитоидов. – Геохимия, 1969, № 5, с. 541–553.
156. Коваленко В.И., Знаменская А.С., Пополитов Э.И., Абрамова Г.Р. Распределение редкоземельных элементов и иттрия в минералах щелочных гранитоидов. – Геохимия, 1969, № 8, с. 997–1006.
157. Козлов Е.К., Юдин Б.А., Докучаева В.С. Основной и ультраосновной комплексы Монче-Волчих-Лосевых Тундр. Л., изд-во "Наука", 1967.
158. Коган Б.И. Экономические очерки по редким землям. М., Изд-во АН СССР, 1961.
159. Коган Б.И. Военно-стратегическая роль химических элементов периодической системы. – Сб. "Редкие элементы, Сырье и экономика", вып. 1. М., 1968, с. 151–164.
160. Коган Б.И., Костыгов А.С. Редкоземельные элементы в зарубежной лазерной технике. – Сб. "Редкие элементы. Сырье и экономика", вып. 1. М., 1968, с. 105–131.
161. Коган Б.И., Рожанец А.В. Редкие элементы на острове Цейлон. – Сб. "Редкие элементы. Сырье и экономика", вып. 3. М., 1969, с. 127–131.
162. Коган Б.М., Рожанец А.В. Редкие элементы в Латинской Америке, ч. II. – Сб. "Редкие элементы. Сырье и экономика", вып. 2. М., 1971, с. 46–59.
163. Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д. Содержание галоидных соединений в газовой фазе в зависимости от химизма магматического расплава. – Геохимия, 1961, № 12.
164. Колесов Г.М. Содержание РЗЭ в пяти обыкновенных хондритах. – Метеоритика, 1974, вып. 33.
165. Коптяев А.Ф. Геохимия РЗЭ в древних конгломератах. – Геохимия, 1969, № 7, с. 894–899.
166. Коржинский Д.С. Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе. – Изв. АН СССР, серия геол., 1936, № 1.
167. Корнетова В.А., Варшал Г.М. Срастание ксенотима с монацитом и распределение в них редкоземельных элементов. – Сб. "Химический анализ минералов и их химический состав". Изд-во "Наука", 1964, с. 83–89.
168. Корчемная Е.К. Выделение редкоземельных элементов из почв при их содержании до  $n \cdot 10^{-5}\%$ . – Сб. "Методы определения и анализа редких элементов". Изд-во АН СССР, 1961, с. 141–142.
169. Костерин А.В. О возможных формах переноса редкоземельных элементов гидротермальными растворами. – Геохимия, 1959, № 4, с. 310–315.
170. Костерин А.В., Королев Д.Ф., Кизюра В.Е. Редкие земли в Чезском бурогульном месторождении. – Геохимия, 1963, № 7, с. 694–695.
171. Костин Н.Е., Волженкова А.Я. О влиянии вмещающих пород на состав редкоземельной минерализации. – Геология рудных месторождений, 1965, № 1, 95.

172. *Коченов А.В., Зиновьев В.В.* Распределение редкоземельных элементов в фосфатных остатках рыб из майкопских отложений. – *Геохимия*, 1960, № 8, с. 714–725.
173. *Кочубей Л.Ф., Рыспекова З.А.* Спектрографическое количественное определение малых содержаний редкоземельных элементов в горных породах и минералах. – Сб. "Исслед. в обл. химии и физ. методов анализа минеральн. сырья". – Алма-Ата, 1971, с. 150–153.
174. *Крайнов С.Р.* Особенности распространения и формы митрации редких элементов-гидролизатов (Nb, TR, Be) в природных водах с щелочной реакцией. – *Геохимия*, 1968, № 3, с. 342–354.
175. *Крайнов С.Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах. Изд-во "Недра", 1973.
176. *Красильщикова О.А., Куц В.П.* Спектры люминесценции акцессорных флюоритов из кристаллических пород Приазовья. – Сб. "Конституция и свойства минералов", вып. 3. Киев, 1969, с. 36–41.
177. *Красников В.И.* Основы рациональной методики поисков рудных месторождений. М., Госгеолтехиздат., 1959.
178. *Краускопф К.* Осадочные месторождения редких металлов. В сб. "Проблемы рудных месторождений". ИЛ, 1958.
179. *Крестов Г.А.* Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов. М., Атомиздат, 1972.
180. *Кроль О.Ф., Гуркина Г.В.* К геохимии редких земель. – *Ученые записки Казахст. ун-та*, 1957, 27, с. 115–121.
181. *Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н.* К изучению распределения радиоактивных изотопов между морскими водами и осадками. – *Геохимия*, 1971, № 12, с. 1466–1472.
182. *Кульская О.А., Шкварук Р.Н.* Спектральное определение редкоземельных элементов в минералах. – Сб. "Редкозем. элементы". Изд-во АН СССР, 1963, с. 333–337.
183. *Кульская О.А., Елиссеева Г.Д., Горный Г.Я.* Геохимия и аналитическая химия редкоземельных элементов. II. Киев, "Наукова думка", 1969.
184. *Кульская О.А., Шкварук Р.Н., Козак С.А.* Получение спектров редкоземельных элементов при непосредственном определении их в минералах. – *Ж. прикл. спектроскопии*, 1971, 15, № 2, с. 195–199.
185. *Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Э.А., Римская-Корсакова О.М., Нефедов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Н.Б.* Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. Изд-во "Недра", 1965.
186. *Кухаренко А.А., Фафурина Э.М., Акимова П.П., Яковлева С.С.* К геохимии редкоземельных элементов в щелочно-ультраосновных породах Кольского полуострова и Карелии. – Сб. "Минералогия и геохимия", вып. 1. Изд-во ЛГУ, 1964, с. 211–236.
187. *Латимер В.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, 1954.
188. *Лебедев В.И.* Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во Ленинградск. ун-та, 1957.
189. *Леонова Л.Л., Балашов Ю.А.* Распределение урана, тория и РЗЭ в гранитоидах Суэмырского батолита. – *Геохимия*, 1963, № 11, с. 1008–1015.
190. *Лештаева Т.Г.* О взаимном влиянии редкоземельных элементов и тория при фотометрическом определении с арсенатом III. – Сб. "Методы анализа минерального сырья". Апатиты, 1971, с. 35–39.
191. *Лобанов Е.М., Гуреев Е.С., Дутов А.Г., Кист А.А.* Радиоактивационный метод определения редкоземельных элементов в некоторых минералах и горных породах. – *Ж. аналит. хим.*, 1966, 21, вып. 3, с. 292–295.
192. *Логинова Л.Г., Малашикина М.М.* Количественное спектральное определение редкоземельных элементов, тория и скандия в минеральном сырье. – Сб. "Спектр. анализ в геол.", 1971, с. 147–149.

193. *Логинова Л.Г., Малашкина М.М.* Определение редкоземельных элементов в минеральном сырье методом спектрального анализа. – Сб. "Редкометалльные месторожд, их генезис и методы исслед.". Изд-во "Недра", 1972, с. 265–277.
194. *Луцц А.Я.* Минералогия, геохимия и генезис редкоземельных пегматитов щелочных гранитов северо-запада СССР. Изд-во "Недра", 1972, с. 176.
195. *Луцц Б.Г.* Парагенетический анализ и ТР-минерализация глиноземистых пород амфиболитовой и гранулитовой фации Алдана и Кольского полуострова. – В кн. "Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций". Изд-во "Наука", 1967.
196. *Луцц Б.Г., Минеев Д.А.* Парагенетический анализ, геохимия и минералогия метаморфических пород Уфайского массива на Урале. – В кн. "Редкие элементы в породах различных метаморфич. фаций". Изд-во "Наука", 1967.
197. *Ляхович В.В., Баринский Р.Л.* Особенности состава редких земель в акцессорных минералах гранитоидов. – Геохимия, 1961, № 6, с. 467–474.
198. *Ляхович В.В.* Элементы редких земель в акцессорных минералах гранитоидов. – Геохимия, 1972, № 1, с. 37–52.
199. *Ляхович В.В.* Распределение редких элементов между порфиоровыми вкрапленниками и стекловатой основной массой витроандезита. – Геохимия, 1972, № 10, с. 1168–1176.
200. *Магакьян И.Г.* Редкие, рассеянные и редкоземельные элементы. Ереван, 1971, с. 62–70.
201. *Марьина Н.А.* Пламенно-фотометрическое определение лантана, иттрия, европия и иттербия в минеральном сырье. – Сб. "Методы анализа редкомет. минералов, руд и горных пород", вып. 2. М., 1971, с. 44–51.
202. *Милановский Е.Е., Хаин В.Е.* Геологическое строение Кавказа. Изд-во МГУ, 1963.
203. *Миловский А.В., Матвеева С.С.* Особенности перераспределения элементов в процессе гранитизации пород. – В сб. "I Межд. геохим. конгр., 1971", т. 3, кн. 2. М., 1972, с. 433–492.
204. *Минеев Д.А., Макарошкин Б.А., Жабин А.Г.* К изучению поведения лантаноидов в процессах изменения редкоземельных минералов. – Геохимия, 1962, № 7, с. 590–597.
205. *Минеев Д.А.* Геохимическая дифференциация редкоземельных элементов. – Геохимия, 1963, № 12, с. 1082–1100.
206. *Минеев Д.А.* Исследование корреляционной зависимости между лантаноидами в горных породах. – Докл. АН СССР, 1964, 154, № 3, с. 615.
207. *Минеев Д.А.* Исследование свойств и возможностей тройной диаграммы  $\Sigma Ce - \Sigma Y_1 - \Sigma Y_2$ . – Геохимия, 1965, № 12.
208. *Минеев Д.А., Диков Ю.П., Соболев Б.П., Боруцкий В.Л.* Разделение редких земель в надкритических условиях. – Геохимия, 1966, № 4, с. 468–470.
209. *Минеев Д.А.* Геохимия апогранитов и редкометалльных метасоматитов Северо-Западного Тарбагатая. Изд-во "Наука", 1968.
210. *Минеев Д.А.* Естественная система составов лантаноидов, распространенных в минералах. – Сб. "Научные собрания", вып. 2. М., 1968, с. 27–51.
211. *Минеев Д.А.* Лантаноиды в минералах. Изд-во "Недра", 1969.
212. *Минеев Д.А.* Иттрий. – Сб. "Редкие элементы. Сырье и экономика", вып. 3. М., 1970, с. 32–50.
213. *Минеев Д.А.* Составы лантаноидов сосуществующих минералов как индикаторы физических и химических условий минералообразования. – Сб. "Редкометалльные месторожд, их генезис и методы исслед.". Изд-во "Недра", 1972, с. 190–197.
214. *Минеев Д.А.* Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений. Изд-во "Наука", 1974.
215. *Морозов Л.Н.* Петрохимические особенности щелочных и субщелочных гранитоидов Восточного Саяна. – Сб. "Геохимия редких элементов в магматических комплексах Восточной Сибири". Изд-во "Наука", 1972, с. 250–295.

216. Мстиславский М.М., Зиновьев В.В. О причинах различия концентраций редкоземельных элементов на хомогенных и некоторых органических фосфоритах. – Докл. АН СССР, 1969, 185, № 5, с. 1145–1148.
217. Мэйсон Б. Метеориты. Изд-во "Мир", 1965.
218. Надарейшвили Д.Г., Кекелия М.А., Балашов Ю.А. Состав РЗЭ в пироксенах из габброидных пород Квиранского интрузива. – Сообщение АН Груз.ССР, 1969, 55, № 1, с. 121–124.
219. Некрасова Р.А., Гамянина В.В. Состав редких земель в минералах кимберлитов. – Докл. АН СССР, 1968, 182, № 2, с. 449–452.
220. Нестеренко Г.В., Альмухамедов Н.И. Геохимические особенности дифференциации трапповой магмы. Изд-во "Наука", 1973.
221. Нечаев С.В., Кононов Ю.В. Новый генетический тип редкоземельного оруденения в докембрийских мигматитах Европейской части СССР. – Сов. геология, 1963, № 4.
222. Нурматов Д., Бабаходжаев С. Определение некоторых редких земель цериевой подгруппы в горных породах Восточного Кавказара методом неразрушающего нейтронно-активационного анализа. – Изв. АН Тадж.ССР, Отд. физ.-матем. и геол.-хим. наук", 1969, № 1 (31), с. 23–27.
223. Орлова М.П. Некоторые вопросы петрохимии и петрологии каледонского комплекса щелочно-ультраосновных пород Кольского полуострова. – Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1963, 196, № 3.
224. Орс В.И., Елисева Г.Д., Казанцева А.М. К характеристике редких земель аксессуарных минералов древних формаций Среднего Приднепровья. – Геохимия, 1967, № 2, с. 243–247.
225. Остроумов Э.А. Редкие земли в глубоководных отложениях Черного моря. – Докл. АН СССР, 1955, 91, № 5, с. 1175–1178.
226. Павленко А.С., Вайнштейн Э.Е., Туранская Н.В. О некоторых закономерностях поведения редких земель и иттрия в магматических и постмагматических процессах. – Геохимия, 1959, № 4, с. 291–309.
227. Павленко А.С. Поведение породообразующих и некоторых редких элементов в процессах формирования щелочных пород. – Сб. "Химия земной коры", т. 1. Изд-во АН СССР, 1963, с. 116–129.
228. Павленко А.С., Балашов Ю.А., Геворкян Р.Г., Туранская Н.В. Поведение РЗЭ при образовании щелочноземельных и щелочных комагматических базальтоидных пород Центральной Армении. – Геохимия, 1966, № 2, с. 197–210.
229. Павленко А.С., Быховер В.Н. Монголо-Тувинская провинция щелочно-гранитоидных пород и некоторые черты их происхождения и геохимии. – Сб. "Геохимия, петрология и минералогия щелочных пород". Изд-во "Наука", 1971, с. 86–120.
230. Павленко А.С., Орлова Л.П., Филиппов Л.В. Геохимия палингенных формаций складчатых областей. – "I Межд. геохим. конгр. 1971. Гранитизация, граниты и пегматиты", т. 3, кн. 2. М., 1972, с. 26–68.
231. Павленко В.С., Арсеньева А.Д., Капитонова Т.А., Попова В.А. Петрология и геохимия щелочных метасоматических гранитов. Изд-во "Недра", 1973.
232. Панов Е.Н., Тарновская А.Н. Редкоземельные элементы в аксессуарном сфене гранитоидов Северо-Восточного Забайкалья. – Геохимия, 1973, № 1, с. 135–139.
233. Пачаджанов Д.Н., Бандуркин Г.А., Мигдисов А.А., Гирич Ю.П. Некоторые данные по геохимии марганцевых конкреций Индийского океана. – Геохимия, 1963, № 5, с. 493–499.
234. Перельман Ф.М. Значение работ Д.И. Менделеева в истории открытия редкоземельных элементов. – Химия редких элементов, 1954, № 1, с. 28–32.
235. Петрова З.И., Пожарицкая Л.К. Геохимия процессов ультраметаморфизма в основных кристаллических сланцах. – Сб. "I Межд. геохим. конгр. 1971", т. 3, кн. 2. М., 1972, с. 182–193.

236. *Петров Б.В., Макрыгина В.А.* Геохимия процесса регионального метаморфизма в условиях высоких давлений. – "Межд. геохим. конгресс, тезисы докл.", т. 2, М., 1971, с. 448–449.
237. *Платонов А.Н., Таращан А.Н.* Об изоморфизме редкоземельных элементов в некоторых кальциевых минералах по спектроскопическим данным. – В сб. "Новые методы исслед. минералов и горн. пород". Львовск. ун-т, 1973, с. 29–30.
238. *Покровский П.В.* Редкоземельные элементы в вольфрамитах Среднего и Южного Урала. – Сб. "Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1967, с. 105–112.
239. *Покровский П.В., Червяковская В.В.* Редкоземельные элементы и иттрий в вольфрамитах Приполярного Урала. – "Ежегодник Ин-та геологии и геохимии УФАН СССР, 1969". Свердловск, 1970, с. 123–129.
240. *Покровский П.В., Шляпников Д.С., Червяковская В.В., Штерн Э.К.* Зависимость концентрации и состава редких земель в шелитах от физико-химических условий его кристаллизации (по экспертн. данным). – В кн. "Ежегодник Ин-та геол. и геохим. Уральск. фил. АН СССР, 1970" Свердловск, 1971, с. 135–138.
241. *Полежаева Л.И., Рехколайнен Г.И.* Рентгеноспектральное флуоресцентное определение редкоземельных элементов. – Сб. "Методы анализа минерального сырья. Апатиты", 1971, с. 56–89.
242. *Полужтов Н.С., Никонова М.П.* Пламенно-фотометрическое определение лантана, европия, иттербия и иттрия в сумме окислов редкоземельных элементов. – В сб. "Методы определения и анализа редких элементов". Изд-во АН СССР, 1961, с. 164–165.
243. *Поляков А.М., Костецкая Е.В.* Пойкилитовые содалитовые сиениты Ловозерского щелочного массива. – Изв. АН СССР, серия геол., 1965, № 6.
244. *Пополитов Э.М., Коваленко В.М.* О влиянии состава расплава на поведение редких элементов. – Геохимия, 1973, № 3, с. 339–347.
245. *Портнов А.М., Ганзеев А.А., Бурсук Н.В.* К геохимии редкоземельных элементов массива Бурпала. – Докл. АН СССР, 1967, 174, № 5, с. 1188.
246. *Портнов А.М., Городец Б.С.* Люминесценция апатита из различных типов горных пород. – Докл. АН СССР, 1969, 184, № 1, с. 199.
247. *Потемкин К.В., Спицын А.Н.* Редкие элементы в россыпях зарубежных стран. Изд-во АН СССР, 1963.
248. *Протопопов В.Н.* Рентгеноспектральное определение редких земель в некоторых минералах и породах Кольского полуострова. – Записки Мин. об-ва, 1941 (2), 70, вып. 2, с. 127.
249. *Пушкарев В.В.* Сорбция радиоактивных изотопов гидроокисью железа. – Ж. неорг. химии, 1956, 1, № 1, с. 170–179.
250. *Пушкарев В.В., Багрецов В.Ф.* Влияние времени созревания гидроокиси железа на адсорбцию радиоактивных изотопов. – Коллоидный ж., 1962, №2.
251. *Пфани В.Дж.* Зонная плавка. Металлургиздат, 1960.
252. *Расс И.Т.* Редкоземельные элементы в пироксенах и апатитах Ковдорского щелочно-ультраосновного массива. – Геохимия, 1968, № 2, с. 1120–1127.
253. *Расс И.Т.* Распределение редкоземельных элементов в сосуществующих минералах щелочно-ультраосновных пород. – Геохимия, 1970, №1, с. 96–103.
254. *Расс И.Т.* Поведение редкоземельных элементов и иттрия в процессе метасоматического изменения ультраосновных пород магматической стадии. – Геохимия, 1972, № 1, с. 89–99.
255. *Рехколайнен Т.Н., Россоха Л.А.* Чувствительность рентгеноспектрального флуоресцентного определения РЗЭ. – Сб. "Методы анал. минеральн. сырья". Апатиты, 1971, с. 90–102.
256. *Рингвуд А.Э., Грин Д.Х.* Экспериментальное изучение перехода габбро в эклогит и некоторые геофизические выводы. – В кн. "Петрология верхней мантии". Изд-во "Мир", 1968, с. 78–117.
257. *Рожков И.С.* Особенности литологии россыпей. – Сб. "Состояние и задачи советской литологии", т. 2. Изд-во "Наука", 1970, с. 190–198.

258. *Розанов К.И., Минеев Д.А.* Геохимическая характеристика докембрийских гранитоидов Приазовья. – *Геохимия*, 1973, № 2, с. 238–249.
259. *Романчев Б.П.* Условия формирования пород некоторых карбонатитовых комплексов Восточной Африки, по данным термометрии включений. – *Геохимия*, 1972, № 2, с. 172–179.
260. *Ронов А.Б.* Химический состав и условия образования палеозойских карбонатных толщ Русской платформы. – В сб. "Доломитовые породы и их генезис". Труды Геол. ин-та АН СССР, 1956, вып. 4.
261. *Ронов А.Б., Мигдисов А.А.* Соотношение кларковых и рудных концентраций алюминия в осадочном процессе. – Сб. "Докл. сов. геологов к XXI межд. геол. конгрессу", проблема 1. Госгеолтехиздат, 1960.
262. *Ронов А.Б., Михайловская М.С., Солодова И.И.* Эволюция химического и минералогического состава песчаных пород. – Сб. "Химия земной коры", т. I. Изд-во АН СССР, 1963, с. 201.
263. *Ронов А.Б., Мигдисов А.А.* Основные черты геохимии элементов-гидрализатов в процессах выветривания и осадконакопления. – *Геохимия*, 1965, № 2, с. 131.
264. *Ронов А.Б., Гирин Ю.П., Казаков Г.А., Илюхин М.И.* Сравнительная геохимия геосинклинальных и платформенных осадочных толщ. – *Геохимия*, 1965, № 8, с. 961–976.
265. *Ронов А.Б., Балашов Ю.А., Мигдисов А.А.* Геохимия РЗЭ в осадочном цикле. – *Геохимия*, 1967, № 1, с. 3–19.
266. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Химическое строение земной коры. – *Геохимия*, 1967, № 11.
267. *Ронов А.Б., Балашов Ю.А., Мигдисов А.А.* Основные черты геохимии РЗЭ в осадочном цикле. – В сб. "Физические и химические процессы и фации". Изд-во "Наука", 1968, с. 80–85.
268. *Ронов А.Б., Мигдисов А.А.* Эволюция химического состава пород щитов и осадочного покрова Русской и Северо-Американской платформ. – *Геохимия*, 1970, № 4, с. 403–438.
269. *Ронов А.Б.* Эволюция состава пород и геохимических процессов в осадочной оболочке Земли. – *Геохимия*, 1972, № 2, с. 137–147.
270. *Ронов А.Б., Балашов Ю.А., Гирин Ю.П., Братишко Р.Х., Казаков Г.А.* Закономерности распределения РЗЭ в осадочной оболочке и в земной коре. – *Геохимия*, 1972, № 12, с. 1483–1514.
271. *Рысбекова З.А., Кочубей Л.Ф.* Прямое количественное спектральное определение редкоземельных элементов. – Сб. "Исслед. в области химии и физики методов анализа минеральн. сырья". Алма-Ата, 1971, с. 154–155.
272. *Рузайкина Л.В., Маров И.Н., Рябухин В.А.* Исследование комплексобразования карбоната – неодама. – Сб. "Химические свойства РЗЭ". "Наука", 1973.
273. *Русанов А.И., Алексеева В.М., Ильясова К.П., Хитров В.Г.* Спектрографическое количественное определение малых содержаний РЗЭ в горных породах и минералах. – *Ж. аналит. химии*, 1962, 17, XVII, вып. 7, с. 809.
274. *Рябчиков И.Д.* Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. Изд-во "Наука", 1965.
275. *Рябчиков Д.И., Рябухин В.А.* Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. Изд-во "Наука", 1966.
276. *Салтыкова В.С., Любимова Г.В., Манухова А.А., Павлова Г.Н.* Определение малых содержаний РЗЭ в основных и ультраосновных породах. – Сб. "Эксперим. исследований в обл. минерал., геохимии редких элементов", Изд-во "Наука", 1967, с. 104–109.
277. *Семенов Е.И.* Изоморфизм и эндокриптия редких земель. – *Геохимия*, 1957, № 7, с. 627–637.
278. *Семенов Е.И.* Связь состава редких земель с составом и структурой минералов. – *Геохимия*, 1958, № 5, с. 452–461.
279. *Семенов Е.И., Баринский Р.Л.* Особенности состава редких земель в минералах. – *Геохимия*, 1958, № 4, с. 314–333.

280. Семенов Е.И., Холодов В.Н., Баринский Р.Л. Редкие земли в фосфоритах. – Геохимия, 1962, № 5, с. 434–439.
281. Семенов Е.И. Редкие элементы в гидроокислах алюминия, железа, кремния и марганца из коры выветривания и гидротермалитов щелочных массивов. – Труды ИМГРЭ, 1963, вып. 17, с. 15.
282. Семенов Е.И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, 1963.
283. Семенов Е.И. Иттрий и лантаноиды. – Сб. "Геохимия, минерал. и генетич. типы месторожд. редких элементов"; т. I. Изд-во "Наука", 1964, с. 193–284.
284. Семенов Е.И., Хомяков А.П. Гидротермальные месторождения цериевых земель. – Сб. "Геохим., минерал. и генетич. типы месторожд. редких элементов", т. 3. М., 1966, с. 359–374.
285. Семенов Е.И. Минералогия щелочного массива Илимаусак (Южная Гренландия). Изд-во "Наука", 1969.
286. Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. Изд-во "Наука", 1972, с. 308.
287. Сергеев А.С. Редкие элементы в породах экзоконтактных ореолов ультраосновных щелочных интрузий Карело-Кольского региона. – Сб. "Минералогия и геохимия", вып. I. Изд-во Ленинградск. ун-та, 1964, с. 192.
288. Сердюченко Д.П. Редкоземельная минерализация в осадочно-метаморфических породах. – В кн. "Очерки по металлогении осадочных пород". Изд-во АН СССР, 1961.
289. Сердюченко Д.П., Потемкин К.В. Редкие элементы в "черных сланцах" и их метаморфических производных. – В сб. "Редкометальность осадочн. комплексов". Изд-во "Наука", 1969, с. 99–122.
290. Сердюченко Д.П., Потемкин К.В. Черные сланцы, их метаморфические производные и генетические связи с редкометальными концентрациями. – Сб. "Состояние и задачи советской литологии", Ч. II. Изд-во "Наука", 1970, с. 159–164.
291. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов, т. 1–2. Томск, 1959–1961.
292. Сидоренко А.В., Теняков В.А., Розен О.М., Жук-Почекутов К.А., Горбачев О.В. Пара- и ортоамфиболиты докембрия. Изд-во "Наука", 1972.
293. Синькова Л.А. О миграции и разделении РЗЭ в щелочно-карбонатной среде. – Сб. "Геохимия гидротермальн. рудообразования". Изд-во "Наука", 1971, с. 154–161.
294. Синькова Л.А., Иванов В.И., Филиппов Л.В. Экспериментальное изучение особенностей изоморфного вхождения РЗЭ в гидроксилapatит. – Геохимия, 1968, № 3, с. 304–314.
295. Склярченко Ю.С. Исследование в области разделения редкоземельных элементов. ГЕОХИ АН СССР, 1953.
296. Слепнев Ю.С. Геохимические особенности ловчоррит-ринколитовых пегматитов Хибинского щелочного массива. – Геохимия, 1957, № 5.
297. Служин А.Д. К геохимии редких земель в коре выветривания и в бокситах. – Сб. "Материалы Семинара по геохимии гипергенеза и коры выветрив". Минск, 1969, с. 159–162.
298. Смирнова Е.В. Спектрографическое определение некоторых редкоземельных элементов и иттрия в карбонатитах. – Сб. "Спектр. анализ элементов-примесей в горн. породах". Изд-во "Наука", 1972, с. 120–123.
299. Соболев Н.В., Кузнецова И.К. Минералогия алмазонасных эклогитов. – Докл. АН СССР, 1966, 167, № 6.
300. Соболев С.Ф. Акцессорный апатит из основных пород Урала. – Сб. "Апатиты". Изд-во "Наука", 1968, с. 271–277.
301. Соболев С.Ф. Редкоземельные элементы в ультраосновных и основных породах Урала. – Геохимия, 1965, № 4, с. 433–442.
302. Спеддинг Ф., Даан А. Редкоземельные металлы. Изд-во "Металлургия", 1965.

303. *Спицын В.И., Берновская Р. Н., Попов Н.И.* Состояние ультрамалых количеств церия-144 и иттрия-91 в морской воде. – Докл. АН СССР, 1969, 185.
304. *Ставров О.Д., Уханов А.В.* Щелочные элементы и фтор в породах и минералах мантии. – Геохимия, 1971, № 3.
305. *Страхов Н.М.* О некоторых закономерностях денудации и переноса осадочного материала на площадях гумидных климатов. – Сб. "Современные осадки морей и океанов". Изд-во АН СССР, 1961.
306. *Страхов Н.М.* К теории геохимического процесса в гумидных зонах. – Сб. "Геохимия осадочных пород и руд", 1968, № 1, с. 102–133.
307. *Страхов Н.М., Волков И.И., Лисицына И.А.* К познанию механизма распределения элементов в Тихом океане (Японский профиль). – Литология и полезные ископаемые, 1973, № 3, с. 3–28.
308. *Сурков Ю.А., Кириозов Ф.Р., Иванов И.Н., Колесов Г.М., Рывкин Б.М., Шпанов А.П.* Нейтронно-активационный анализ лунного грунта, доставленного "Луной-16" из Моря Изобилия. – Космические исследования, 1972, 10, № 6, с. 943–947.
309. *Таращан А.Н., Платонов А.Н.* Изоморфизм и валентные превращения редкоземельных ионов в природных ангидридах (по люминесцентным данным). – Геохимия, 1973, № 8, с. 1203–1210.
310. *Тарновская А.М., Плющ Т.В.* Спектральный метод количественного определения TR в карбонатных минералах. – Вестник Ленинградск. ун-та, 1971, № 10, с. 149–152.
311. *Тимофеева З.В., Балашов Ю.А.* Распределение РЗЭ в оолитовых железных рудах Северного Кавказа. – Литология и полезные ископаемые, 1972, № 3, с. 128–235.
312. *Тихомирова Н.И.* О распределении редких элементов в метаморфических и гранитизированных породах Ильмено-Кундрвинского комплекса на Урале. – В сб. "Редкометалльность некоторых метаморф. и гранитиз. осадочн. комплексов". Изд-во "Наука", 1969, с. 58–78.
313. *Тихомирова Н.И.* Редкие и рассеянные элементы в процессе гранитизации. – Геохимия, 1971, № 2, с. 144–155.
314. *Тихоненкова Р.П., Тихоненков И.П.* Закономерности распределения редких элементов в контактных породах Ловозерского массива. – Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 9, с. 125–141.
315. *Тихоненкова Р.П.* Месторождения редких элементов в фенитах. – В сб. "Геохимия, минералог. и генетич. типы месторождений редких элементов", т. 3. 1966, с. 276–294.
316. *Толок А.А.* Геохимические особенности Погинского массива нефелиновых сиенитов в Приморье. – Геохимия, 1964, № 12, с. 1256–1260.
317. *Трифонов Д.Н.* Редкоземельные элементы. Изд-во АН СССР, 1960.
318. *Трифонов Д.Н.* К истории шестидесяти первого элемента. – Труды Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1961, 35, с. 126–142.
319. *Трифонов Д.Н.* Роль Берцелиуса в изучении редкоземельных элементов. – Труды Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1962, 39, с. 77–86.
320. *Трифонов Д.Н.* Проблема редких земель. Госатомиздат, 1962.
321. *Тугаринов А.И., Вайнштейн Э.Б.* Закономерности распределения редких земель, циркония и гафния в изверженных горных породах. – Сб. "Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса". Изд-во АН СССР, 1959, с. 20–34.
322. *Тугаринов А.И., Павленко А.С., Александров И.В.* Геохимия щелочного метасоматоза. Изд-во АН СССР, 1963.
323. *Тугаринов А.И., Войткевич Г.В.* Докембрийская геохронология материков. Изд-во "Наука", 1966.
324. *Тугаринов А.И., Синькова Л.А., Туранская Н.В.* О редкоземельных элементах в нижнепротерозойских формациях. – Геохимия, 1969, № 11, с. 1319–1330.
325. *Тугаринов А.И., Коваленко В.М.* Геохимия гранитоидов Нигерии. Изд-во "Наука", 1973.

326. *Тугаринов А.И., Балашов Ю.А., Гаврилова Л.К.* Распределение РЗЭ в Криво-рождской серии нижнего протерозоя. – *Геохимия*, 1973, № 1, с. 28–33.
327. *Туранская Н.В.* Разработка методов рентгеноспектрального анализа редкоземельных элементов и их применение для геохимии. М., ГЕОХИ, 1958.
328. *Удальцова Н.И., Леонова Л.Л.* Уран, торий и редкоземельные элементы в термальных водах Камчатки. – Сб. "Вулканизм и глубины Земли". Изд-во "Наука", 1971, с. 308–313.
329. *Фабрикова Е.А.* Методы пламенно-фотометрического определения щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов в минеральном сырье. – В сб. "Редкометальные месторождения, их генезис и методы исслед." Изд-во "Недра", 1972, с. 258–264.
330. *Фассел В.А.* Спектральный анализ редкоземельных элементов. – В сб. "Редкоземельные металлы". Изд-во "Металлургия", 1965, с. 474–493.
331. *Ферсман А.Е.* *Геохимия*, т. 2. Л. Химтеориздат, 1934.
332. *Ферсман А.Е.* *Геохимия*, т. 1. Л. Госхимиздат, 1937.
333. *Флейшер М.* Содержание иттрия и иттербия в изверженных породах. – Сб. "Проблемы геохимии". Изд-во "Наука", 1965, с. 418–423.
334. *Фомина Л.Л.* Накопление и перераспределение редкоземельных элементов при образовании железо-марганцевых конкреций океана. – Докл. АН СССР, 1966, 170, № 5, с. 1181–1184.
335. *Фомина Л.С., Волков И.И.* Редкоземельные элементы в железо-марганцевых конкрециях Черного моря. – Докл. АН СССР, 1969, 185, № 1, с. 188–191.
336. *Фомина Л.С., Волков И.И.* Редкоземельные элементы в осадках Черного моря. – *Литол. и полезные ископаемые*, 1970, № 2, с. 148–160.
337. *Хамбрабаев И.Х., Урунбаев К.* Геохимические особенности гранитоидов интрузивов Западного Узбекистана, Центральной части Чаткало-Кураминских гор и распределение в них некоторых аксессуаров и малых элементов. – Сб. "Аксессуары минералы изверж. пород". Изд-во "Недра", 1968, с. 141–149.
338. *Хвостова В.А.* О редкометальной минерализации в метаморфизованных конгломератах одного из районов Урала. – Сб. "Редкометальность некоторых метаморф. и гранитизир. осадочных комплексов". Изд-во "Наука", 1969, с. 36–57.
339. *Хвещи Г.* Рентгено-химический анализ и его применение. Госхимиздат, 1940.
340. *Холодов В.Н.* О редких и радиоактивных элементах в фосфоритах. – Труды ИМГРЭ, 1963, вып. 17, с. 67–108.
341. *Холодов В.Н., Горский С.П., Казанский М.Г.* Редкие земли в глауконитах. – *Литология и полезные ископаемые*, 1966, № 5.
342. *Холодов В.Н.* О типах концентраций редких элементов в осадочных породах и некоторых общих вопросах теории рудообразования. – Сб. "Состояние и задачи советской литологии", вып. 2. Изд-во "Наука", 1970, с. 130–141.
343. *Холодов В.Н.* Редкие земли в процессе выветривания фосфоритов Каратау. – *Геохимия*, 1972, № 9, с. 1063–1070.
344. *Хомяков А.П.* О взаимосвязи между содержанием и составом редких земель в минералах. – *Геохимия*, 1963, № 2, с. 115–121.
345. *Хомяков А.П.* Распределение редкоземельных элементов в карбонатно-гематитовых жилах Западного Танну-Ола. – *Геохимия*, 1964, № 1, с. 85–88.
346. *Хомяков А.П.* О роли химического и кристаллохимического факторов в распределении редких земель. – *Геохимия*, 1967, № 2, с. 197–205.
347. *Хомяков А.П.* Редкоземельные минералы как возможные геотермометры. – Докл. АН СССР, 1970, 191, № 2, с. 440–442.
348. *Хомяков А.П., Семенов Е.И.* Гидротермальные месторождения фторкарбонатов редких земель. Изд-во "Наука", 1971.
349. *Хомяков А.П.* Закономерности распределения редкоземельных элементов между сосуществующими минералами горных пород. – Сб. "Физико-химические исследования условий рудообразования", вып. 8. М., 1971, с. 5–27.

350. *Хомяков А.П.* Редкоземельные элементы в горных породах и аксессуарных минералах щелочного комплекса Бурпала (Севернее Прибайкалья), – Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 1, с. 94–101.
351. *Хомяков А.П., Семенов Е.И.* Распределение лантаноидов между сосуществующими аксессуарными минералами Повозерского массива. – Сб. "Мин. исследование", вып. 2. М., 1972, с. 40–50.
352. *Чайка В.М.* Некоторые проблемы эволюции россыпей. – Сб. "Состояние и задачи советской литологии", т. 2. Изд-во "Наука", 1970, с. 149–158.
353. *Червяковская В.В., Покровский П.В.* О потерях РЗЭ на "стартах" при разделительной хроматографии на бумаге. – "Ежегодник. Ин-т геол. и геохим. Уральск. научн. центра АН СССР, 1971". Свердловск, 1972, с. 118–120.
354. *Шатский Н.С.* Фосфоритовые формации и классификация фосфоритовых залежей. – В кн. "Совещание по осадочным породам", вып. 2. Изд-во АН СССР, 1955.
355. *Швей И.В.* Основные вопросы геохимии редкоземельных элементов и иттрия в эндогенных процессах. – "Геол. месторождений редких элементов", вып. 16. Госгеолтехиздат, 1962.
356. *Шестаков Ю.Г., Товбис С.И., Володина Э.Н., Беспалова Н.Я.* К вопросу достоверности данных полуколичественного спектрального анализа. – Сб. "Материалы по геол. и полезным ископаемым Красноярского края", вып. 8. Красноярск, 1972, с. 67–73.
357. *Шербин С.С.* Древние коры выветривания и их значение в формировании редкометаллических конгломератов. – Труды Свердл. горн. ин-та, 1971, вып. 81, с. 3–10.
358. *Шмакин Б.М., Ширяева В.А.* Распределение редкоземельных и некоторых других элементов в апатитах из мусковитовых пегматитов Восточной Сибири. – Геохимия, 1968, № 8.
359. *Ярошевский А.А.* Принцип зонной плавки и его применение при решении некоторых геохимических вопросов. – Сб. "Химия земной коры", т. 2. Изд-во "Наука", 1964.
360. *Ярцева Р.Д., Варшал Г.М., Сенявин М.М., Замокина Н.С.* О состоянии редкоземельных элементов в поверхностных водах. – Геохимия, 1972, № 9, с. 1141–1146.
361. *Яцимирский К.Б., Костромина И.А., Шека З.А., Давиденко Н.К., Красс Е.Е., Ермеленко В.И.* Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев, Изд-во "Наукова думка", 1966, с. 493.
362. *Abbey S.* "Standart samples" of silicate rocks and minerals – a review and compilation. – Pap. Geol. Surv. Can., 1972, N 30, 13.
363. *Adams J.W.* Distribution of lanthanides in minerals. – Geol. Surv. Prof. Pap., 1969, No 650-C, p. 38–44.
364. *Ahrens L.H.* Aspects of the geochemistry of the rare earths. Chapt. 1. – "Progress in the Science and Technology of the Rare Earths", 1, Pergamon Press, New York, 1964, p. 1–54.
365. *Alexiev E.* On eliminating absorption errors in X-ray-fluorescent analysis of rocks and minerals. – Докл. Бълг. АН, 1965, 18, No 4, p. 327–330.
366. *Alexiev E., Boyadjieva R.* Content of rare earth in the standard igneous rocks G-1, W-1 and G-B. – Geochim. Cosmochim. Acta, 1966, 30, N 5, p. 511.
367. *Alexiev E.* Rare earths in the earth's crust-average content and distribution in various types of rocks. – Докл. АН, 1969, 22, No 1, p. 73–76.
368. *Allen R.O., Haskin L.A., Anderson M.R., Müller O.* Neutron activation analysis for 39 elements in small or precious geologic samples. – J. Radioanal. Chem., 1970, 6, No 1, p. 115–117.
369. *Altschuler L.S., Berman S., Cuttitta F.* Rare earths in phosphorites-geochemistry and potential recovery. – Geol. Surv. Res., 1967, U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 575B, p. 131–139.

370. *Albarede F., Bottinga Y.* Kinetic disequilibrium in trace element partitioning between phenocrysts and host lava. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, 36, N 2, p. 141–156.
371. *Anderson C.A., Hinthorne J.R.* U, Th, Pb and REE abundance and  $Pb^{207}/Pb^{206}$  ages of individual minerals in returned Lunar material by ion microprobe mass analysis. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1972, 14, No 2, p. 195–200.
372. *Ando A., Kurasawa H., Ohinori T., Takeda R.* 1971 compilation of data on rock standards JC-1 and JB-1 issued from the Geological Survey of Japan. – *Geochem. J.*, 1971, 5, No 4, p. 151–164.
373. *Arrhenius G., Bonatti E.* Neptunium and vulcanism in the ocean. – In "Progress in Oceanography", 1975, 3, p. 7–22.
374. *Arth J.G., Hanson G.N.* Quartz diorites derived by partial melting of eclogite or amphibolite at mantle depths. – *Contribs Mineral. Petrol.*, 1972, 37, N 2, p. 161–174.
375. *Attrep M.Jr., Kuroda P.K.* Promethium in pitchblende. – *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, p. 699–703.
376. *Baas Becking L.G.M., Kaplan I.R., Moore D.* Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. – *J. Geol.*, 1960, 68, N 3, p. 243.
377. *Büchmann K., Lieser K.H.* Aktivierungsanalyse von Seltenen Erden in Kernbrennstoffen. – *Z. Anal. Chem.*, 1970, 250, 3, p. 172–178.
378. *Bakun-Czybarow N.* Rare earth content in eclogites from Nowa Wieś in the region of Śnieżnik Klodzki. – *Bull. de l'Academie Polonaise des Sci.*, 1965, 13, No 3, p. 187–194.
379. *Banno Sh., Matsui Y.* On the formulation of partition coefficients for trace elements distribution between minerals and magma. – *Vhem. Geol.*, 1973, 11, No 1, p. 1–15.
380. *Barth Th.* Die Pegmatitgänge der Kaledonischen Intrusivgesteine in Seilandgebiete. – *Vidensk. Akad. Oslo*, 1927, kl. I, 8, 34.
381. *Becknell D.E.* Instrumental activation analysis of rare earth mixtures. – *Diss. Ames. Lab., Iowa State Univ. Sci. Technol.*, 1970, 112 p.
382. *Bender M., Broecker W., Gormitz V., Middel U., Kay R., Sun Sh.-S., Biscaye P.* Geochemistry of three cores from the East Pacific Rise. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971, 12, No 4, p. 425–433.
383. *Bereznai T.* Activation analysis of rare earth elements. – *J. Radioanal. Chem.*, 1971, 9, No 1, p. 81–100.
384. *Berker R.A.* Phosphate removal from sea water by adsorption on volcanogenic ferric oxides. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1973, 18, No 1, p. 77–86.
385. *Birch F.* Speculations on the earth's thermal history. – *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1965, 76, p. 133–154.
386. *Bjoerlykke H.* The mineral paragenesis and classification of the granite pegmatite of Iveland, Scersdal, Southern Norway. – *Norsk. Geol. tidsskr.*, 1935, 14, No 3–4, 211 p.
387. *Blackburn W.H., Griswold T.B., Denken W.H.* Spectrochemical determination of trace elements in the U.S.G.S. silicate rock standards. – *Chem. Geol.*, 1971, 7, No 2, p. 140–147.
388. *Bouška V., Jelínek E., Pačesová M.* Distribuce vzácných zemin v magmatickém procesu. – *Geol. průzk.*, 1972, 14, No 8, p. 230–233.
389. *Boström K., Peterson M.N.A.* Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise. – *Econ. Geol.*, 1966, 61, No 7.
390. *Boström K., Peterson M.N.A., Joensun O., Fisher D.E.* Aluminium poor ferromanganous sediments on active oceanic ridges. – *J. Geophys. Res.*, 1969, 74, 3261.
391. *Boström K. I.* Submarine volcanism as a source for iron. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1970, 9, p. 348–354.

392. *Boström K.* 2. Origin of ironrich sediments on the east Pacific rise. – Trans. Amer. Geophys. Union, 1970, 51, No 4, 327.
393. *Boström K., Farquharson B., Eyl W.* Submarine hot springs as a source of active ridge sediments. – Chem. Geol., 1972, 10, No 3, p. 189–203.
394. *Brunfelt A.O., Steinnes E.* Instrumental neutron-activation analysis of "standard rocks". – Geochim. Cosmochim. Acta, 1966, 30, p. 921–928.
395. *Brunfelt A.O., Steinnes E.* Cerium and europium content of some standard rocks. – Chem. Geol., 1967, 2, No 3, p. 199–207.
396. *Brunfelt A.O., Steinnes E.* Determination of lutetium, ytterbium and terbium in rocks by neutron activation analysis and mixed-solvent anion-exchange chromatography. – Analyst, 1969, 94, No 1124, p. 979–984.
397. *Brunfelt A.O., Steinnes E.* A neutron activation scheme for the determination of 42 elements developed for lunar materials. – Talanta, 1971, 18, 802.
398. *Brunfelt A.O., Heier R.S., Nilssen B., Sundvoll B.* Distribution of elements between different phases of Apollo 14 rocks and soils. – Pr.III Lunar. Sci. Conf., 1972, 2, p. 1133–1147.
399. *Bryan W.B., Ewart A.* Petrology and geochemistry of volcanic rocks from Tonga. – In "Carnegie Inst. Annu. Rep. Director Geophys. Lab., 1969–1970". Washington, D.C. 1971, p. 249–258.
400. *Butler J.R.* The spectrographic determination of rare earths. – Spectrochim. Acta, 1957, 9, p. 332–340.
401. *Butler J.R.* Rare earths in some niobate-tantalates. – Min. Mag., 1958, 31, No 240, p. 763–780.
402. *Butler J.R., Hall R.A.* The separation of total rare earths and thorium from some multiple-oxides minerals. – Analyst, 1960, 85, No 1007, p. 149–150.
403. *Butler J.R., Hall R.* Chemical characteristics of davidite. – Econom. Geol., 1962, 55, No 7, 1641–1550.
404. *Carobbi G.* Ricerce sui Minerali del Apatite, Atti II. – "Congr. naz. Chim. Palermo", 1926, 1156.
405. *Carobbi G.* Ricerce spettrografiche sulla crocoite di Tasmania sulla wulfemite di Bleberg. – Annal Chim. appl. 1928, 18, Fase 11, 485.
406. *Cerrai E., Mezzadri M.G., Triulzi C.* Sorption experiments of strontium, cesium, promethium and europium on marine sediment samples. – Energia Nucleare, 1969, 16, No 6, p. 378–385.
407. *Chase J.W., Winchester J.W., Coryell C.D.* Lanthanum, europium and dysprosium distribution in igneous rocks and minerals. – J. Geophys. Res., 1963, 68, No 2, p. 567–575.
408. *Cobb J.C.* Determination of lanthanide distribution in rocks by neutron activation and direct gamma counting. – Anal. Chem. 1967, 39, No 1, p. 127–131.
409. *Cojocar V., Ipas M.* Instrumental neutron activation analysis of some new standard rocks. – Activat. Anal. Geochim. Cosmochim., Oslo, 1971, p. 73–77.
410. *Condie K.C., Potts M.J.* Calc-alkaline volcanism and the thickness of the early precambrian crust in North America. – Canad. J. Earth Sci., 1969, 6, No 5, p. 1179–1184.
411. *Copeland R.A., Frey F.A., Wones D.R.* Origin of clay minerals in a Mid-Atlantic ridge sediment. – Earth Planet. Sci. Lett., 1971, 10, No 2, p. 186–192.
412. *Cortiss J.B.* The origin of metal-bearing submarine hydrothermal solutions. – J. Geophys. Res., 1971, 76, No 33, p. 8128–8138.
413. *Coryell C.D., Chase J.W., Winchester J.W.* A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. – J. Geophys. Res., 1963, 68, No 2, p. 559–566.
414. *Cronan D.S., Thomas R.L.* Geochemistry of ferromanganese oxide concretions and associated deposits in lake Ontario. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1972, 83, No 5., p. 1493–1501.

415. *Cruff E.F.* Minor elements in igneous and metamorphic apatite. – *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1966, 30, No 4, p. 375–398.
416. *Cullers R.L., Medaris L.Jr., Haskin L.A.* Gadolinium: distribution between aqueous and silicate phases. – *Science*, 1970, 169, No 3945, p. 580–583.
417. *Cullers R.L., Medaris L.G., Haskin L.A.* Experimental studies of the distribution of rare earths as trace elements among silicate minerals and liquids and water. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37, No 6, p. 1499–1512.
418. *Dasch E., Dymond J.R., Heath G.R.* Isotopic analysis of metalliferous sediment from East Pacific rise. – *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, 13, No 1, p. 175–180.
419. *Denechaud E.B., Helmke P.A., Haskin L.A.* Analysis for the rare-earth elements by neutron activation and Ge(Li) spectrometry. – *J. Radioanalyt. Chem.*, 1970, 6, p. 97–113.
420. *Dryden L., Dryden D.* Comparative rates of weathering of some common heavy minerals. – *J. Sediment. Petrol.*, 1946, 16, p. 91–96.
421. *Dudas M.J., Schmitt R.A., Harward M.E.* Trace element partitioning between volcanic plagioclase and dacitic pyroclastic matrix. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971, 11, No 5, p. 440–446.
422. *Dutra C.V.* Trace elements determination of six new U.S. G.S. rock standards. – *Bol. Inst. Geociência. Geol.*, 1969, No 3, p. 9–13.
423. *Eberhard G.* Über die Weite Verbreitung des Scandium auf der Erde. – *Sitzber. Kgl. preuss. Akad. Wiss*, 1908, p. 851.
424. *Ehrlich A.M.* Rare earth abundances in manganese nodules. – Ph. D. Thesis, 1968.
425. *Erämetsä O.* Separation of promethium from a natural lanthanide mixture. – *Acta Polytechn. Scand. Chem.*, 1965, 37, 1.
426. *Erickson R.L., Myers A.T., Horr C.A.* Association of uranium and other metals with crude oils, asphalt and petroliferous rocks. – *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 1954, 38, p. 2200–2218.
427. *Eugster O., Tera F., Burnett D.S., Wasserburg G.J.* The isotopic composition of Gd and neutron capture effects in samples from Apollo 11. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1970, 8, 20.
428. *Eugster O., Tera F., Burnett D.S., Wasserburg G.J.* Isotopic composition of gadolinium and neutron capture effects in meteorites. – *J. Geophys. Res.*, 1970, 75, p. 2753.
429. *Ewart A., Bryan W.B.* Petrography and geochemistry of the igneous rocks from Eua, Tongan Islands. – *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1972, 83, No 11, p. 3281–3298.
430. *Ewart A., Taylor S.R.* Trace element geochemistry of the rhyolitic volcanic rocks, Central North Island, New Zealand. Phenocryst data. – *Contr. Min. Petrol.*, 1969, 22, No 2, p. 127–146.
431. *Filby R.M., Haller W.A., Shah K.R.* Determination of 32 elements in rocks by neutron activation analysis and high resolution gamma-ray spectroscopy. – *J. Radioanal. Chem.*, 1970, 5, No 2, p. 277–290.
432. *Flanagan F.J.* U.S. Geological Survey standards. – II. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969, 33, No 1, p. 81–120.
433. *Flanagan F.J.* U.S. 1972 values for international geochemical reference samples. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37, No 5, p. 1189–1200.
434. *Fleischer M., Stevens E.R.* Summary of new data on rock samples G-1 and W-1. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, 26, p. 525–543.
435. *Fleischer M.* Some aspects of the geochemistry of Y and the lanthanides. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, 29, No 7, p. 755.

436. *Fleischer M.* U.S. Geological Survey Standards-1. Additional data on rocks G-1, and W-1, 1965-67. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969, 33, p. 65-79.
437. *Flower M.F.J.* Rare earth element distribution in lavas and ultramafic xenoliths from the Comores Archipelago, western Indian Ocean. — *Contribs. Min. Petrol.*, 1971, 31, No 4, p. 335-346.
438. *Flower M.F.J.* Petrology of volcanic rocks from Anjouan, Comores archipelago. — *Bull. Volcanolog.*, 1972, 36-1, p. 238-250.
439. *Flower M.F.J.* Trace element distribution on lavas from Anjouan and Grande Comore Western Indian Ocean. — *Chem. Geol.*, 1973, 12, N 2, p. 81-88.
440. *Flower M.F.J.* Evolution of basaltic and differentiated lavas from Anjouan, Comores archipelago. — *Contr. Min. Petrol.*, 1973, 38, p. 237-260.
441. *Frey F.A., Haskin L.A.* Rare earths in oceanic basalts. — *J. Geophys. Res.*, 1964, 69, p. 775-779.
442. *Frey F.A., Haskin M.A., Poetz J.A., Haskin L.A.* Rare earth abundances in some basic rocks. — *J. Geophys. Res.*, 1968, 73, p. 6085-6098.
443. *Frey F.A.* Rare earth abundances in a high-temperature peridotite intrusion. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969, 33, No 11, p. 1429-47.
444. *Frey F.A.* Rare earth and potassium abundances in St. Paul's rocks. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1970, 7, No 4, p. 351-360.
445. *Frey F.A., Haskin L.A., Haskin M.A.* Rare earth abundances in some ultramafic rocks. — *J. Geophys. Res.*, 1971, 76, No 8, p. 2057-2070.
446. *Garrels R.M., Mackenzie F.T.* Evolution of sedimentary rocks. New York, Norton, 1971.
447. *Gast P.W.* Terrestrial ratio of potassium to rubidium and the composition of earth's mantle. — *Science*, 1965, 147, No 3660, p. 858.
448. *Gast P.W.* The chemical composition of the Earth's mantle. — *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1966, 47, No 1, p. 175-176.
449. *Gast P.W.* Trace element fractionation and the origin of tholeiitic and alkaline magmas types. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1968, 32, No 10, p. 1057-1086.
450. *Gast P.W.* Dispersed elements in oceanic volcanic rocks. — *Phys. Earth Planet Inter.*, 1970, 3, p. 246.
451. *Gast P.W., Hubbard N.J.* Abundance of Alkali metals, alkaline and rare earth's, and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios in Lunar samples. — *Sci.*, 1970, 167, No 3918, p. 485-487.
452. *Gast P.W., Hubbard N.J., Wiesmann H.* Chemical composition and petrogenesis of basalts from Tranquillity Base. — *Geochim. Cosmoch. Acta*, 1970, 34, Suppl. 1; 2, p. 1143-1163.
453. *Gast P.W.* Dispersed element chemistry of oceanic ridge basalts. — *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1971, A-268, No 1192, p. 467.
454. *Goldberg E.D., Koide M., Schmitt R.A., Smitt R.M.* Rare earth distributions in the marine environment. — *J. Geophys. Res.*, 1963, 68, No 14, p. 4209-4217.
455. *Goldschmidt V.M., Thomassen L.* Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. III. — *Skr. Vid. Selsk. Oslo. Mat.-Naturv. kl.* 1924, No 5, p. 1-58.
456. *Goldschmidt V.M., Ulrich F., Barth T.* Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. IV. — *Skr. Norske Vid. Selsk., Oslo. Mat.-Naturv. kl.*, 1925, No 5.
457. *Goldschmidt V.M.* Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. — *Skr. Norske Vid. Selsk., Oslo. Math.-Naturv. kl.*, 1926, No 2.
458. *Goldschmidt V.M., Peters C.* Zur Geochemie des Scandiums. — *Nach. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik.*, 1931, kl. III, p. 257.
459. *Goldschmidt V.M., Peters C.* Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen. — *Nachr. Ges. Wiss. Goettingen, Math. — Physik. kl., Fachgr. IV.* 1933, Nr. 40, p. 371-386.
460. *Goldschmidt V.M., Hauptmann H., Peters C.* Über die Berücksichtigung seltener Elemente bei Gesteins-Analysen. — *Naturwissenschaften*. 1933, 21, p. 363.
461. *Goldschmidt V.M.* Geochemie. — *Handwörterbuch der Naturwissenschaften*. Jena, 1933.

462. *Goldschmidt V.M.* The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. — J. Chem. Soc., London, 1937, p. 655.
463. *Goldschmidt V.M.* Geochemistry. Oxford University Press, London, 1954, p. 306–318.
464. *Goles G.G.* Rare earth geochemistry of precambrian plutonic rocks. Int. Geol. Congr., Rep. 23rd, 1968, 6, p. 237–249.
465. *Goldich S.S.* A study in rock weathering. — J. Geol., 1938, 46, p. 17–58.
466. *Gordon G.E., Randle K., Goles G.G., Corliss J.B., Beensen M.H., Oxiby S.* Instrumental activation analysis of standard rocks with high-resolution X-ray. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1968, 32, No 4, p. 369–396.
467. *Graber F.M., Lukens H.R., MacKenzie J.K.* Neutron activation analysis determination of all 14 stable rare earth elements with group separation and Ge(Li) spectrometry. — J. Radioanal. Chem., 1970, 4, No 2, p. 229–239.
468. *Graham A.L., Nicholls G.D.* Mass spectrographic determinations of lanthanide element contents in basalts. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, 33, p. 555–568.
469. *Grass F., Kittl R.* Quantitative Bestimmung Seltener Erden in Meteoriten mit Hilfe der Kochspannungs-Elektrophorese. — Mikrochim. Acta, 1971, No 2, p. 371–379.
470. *Green D.H., Ringwood A.E.* Mineral assemblages in a model mantle composition. — J. Geophys. Res., 1963, 68, No 3, p. 937.
471. *Green D.H., Ringwood A.E.* Crystallization of basalt and andesite under high pressure hydrous conditions. — Earth Planet. Sci. Lett., 1967, 3, No 5, p. 481.
472. *Green D.H., Ringwood A.E.* Mineralogy of peridotitic compositions under upper mantle conditions. — Phys. Earth Planet. Inter., 1970, 3, p. 359–371.
473. *Green D.H.* A review of experimental evidence on the origin basaltic and nephelinitic magmas. — Phys. Earth Planet. Inter., 1970, 3, p. 221–235.
474. *Green D.H.* Conclusions of melting of basanite magma from garnet peridotite. — Earth Planet. Sci. Letters, 1973, 17, No 2, p. 456–465.
475. *Green D.H.* Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-unsaturated conditions. — Earth Planet. Sci. Lett., 1973, 19, No 1, p. 37–53.
476. *Green J.H.S. G.G. Mosander (1797–1855), Aner von Welsbach (1858–1929)* and the rare earth elements. — Research, 1958, 2, No 10.
477. *Green T.H., Brunfelt A.O., Heier K.S.* Rare earth element distribution in anorthosites and associated high grade metamorphic rocks, Lofoten-Vesteraalen, Norway. — Earth Planet. Sci. Lett., 1969, 7, No 2, p. 93–98.
478. *Green T.H., Brunfelt A.O., Heier K.S.* Rare earth element distribution and K/Rb ratios in granulites, mangerites and anorthosites, Lofoten-Vesteraalen, Norway. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, 36, No 2, p. 241–257.
479. *Griffin W.L., Amlı R., Heier K.S.* Whitlockite and apatite from the Lunar rock 14310 and from Ödegarden, Norway. — Earth Planet. Sci. Lett., 1972, 15, No 1, p. 53–58.
480. *Griffin W.L., Murthy V.R.* Distribution of K, Rb, Sr and Ba in some minerals relevant to basalt genesis. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, 33, p. 1389–1414.
481. *Groos A.F. Koster van, Wyllie P.J.* Liquid immiscibility in the join  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . — Amer. J. Sci., 1973, 273, No 6, p. 465–487.
482. *Grossman L.* Condensation in the primitive solar nebula. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, 36, No 5, p. 597–619.
483. *Grossman L.* Refractory trace elements in Ca-Al-rich inclusions in the Allende meteorite. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, No 5, p. 1119–1140.
484. *Haberlandt H.* Die Bestimmung der Spurenelemente in der geochemischen Forschung. — Monatsh. Chemie, 1947, 77, p. 293.

485. Hart S.R. K, Rb and Sr in the ultramafic rocks of St. Paul's Islands. – Geol. Soc. Amer., 77 th Ann. Meeting Program, 1964, 87. (abstr.).
486. Hart S.T., Glassley W.E., Karig D.E. Basalts and sea floor spreading behind the Mariana island arc. – Earth Planet Sci. Lett., 1972, 15, No 1, p. 12–18.
487. Haskin L., Gehl M.A. The rare-earth distribution in sediments. – J. Geophys. Res., 1962, 67, No 6, p. 2537–2541.
488. Haskin L., Gehl M. The rare-earth contents of standard rocks G-1 and W-1 and their comparison with other rare-earth distribution patterns. – J. Geophys. Res., 1963, 68, No 7, p. 2037–2043.
489. Haskin L.A., Frey F.A., Schmitt R.A., Smith R.H. Meteoritic, solar and terrestrial rare-earth distributions. – In "Physics and chemistry of the Earth" . V.7. Oxford and N.Y., Pergamon Press., 1966, p. 167–321.
490. Haskin L.A., Wildeman Th. R., Frey F.A., Collins K.A., Keedy C.R., Haskin M.A. Rare earths in sediments. – J. Geophys. Res., 1966, 71, No 24, p. 6091–6105.
491. Haskin L.A., Haskin M.A. Rare earth elements in the Skaergaard intrusion. – Geoch. Cosmoch. Acta, 1968, 32, No 4, p.433–447.
492. Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A., Wildeman Th.R. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. – In books "Origin and distribution of the elements", 1968.
493. Haskin L.A., Wildeman Th.R., Haskin M.A. An accurate procedure for the determination of the rare earths by neutron activation. – J. Radioanalytical Chem., 1968, 1, p. 337–348.
494. Haskin L.A., Helmke P.A., Paster T.P., Allen R.O. Rare earths in meteoritic, terrestrial and lunar matter. – In "Activation analysis in geochemistry and cosmochemistry", Oslo, Universitetsforlaget, 1971, p. 201–218.
495. Hedge C.E., Lewis J.F. Isotopic composition of strontium in three basalt-andesite centres along the Lesser Antilles arc. – Contribs. Mineral. Petrol., 1971, 32, No 1, p. 39–47.
496. Helmke P.A., Haskin L.A., Korotev P.L., Liege K.E. Rare earths and other trace elements in Apollo 14 samples. – III Lunar Sci. Conf., 1972, 2, p. 1275–1292.
497. Helmke Ph.A., Haskin L.A. Rare earths and other trace elements in Luna 16 soil. – Earth Planet Sci. Lett., 1972, 13, No 2, p. 441–443.
498. Helmke P.A., Blanchard D.P., Jacobs J.W., Haskin L.A. Rare earths other trace elements and iron in Luna 20 samples. – Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, No 4, p. 869–874.
499. Helmke Ph.A., Haskin L.A. Rare-earth elements Co, Sc and Hf in the Steens Mountain basalts. – Geochim. Cosmochim. Acta, 1973, 37, p. 1513–1529.
500. Herrmann A.G., Wedepohl K.H. Die Verteilung des Yttriums und der Lanthaniden in einem Olivian-Alkali-Basalt mit Peridotit-Einschlüssen. – Contr. Mineral. Petrol., 1966, 13, p. 366–373.
501. Herrmann A.G., Wedepohl K.H. Die quantitative Bestimmung der Seltenen Erden (La-Lu) und des Yttriums in silicatischen Gesteinen. – Z. Anal. Chem., 1967, 22, p. 1–13.
502. Herrmann A.G. Die Verteilung der Lanthaniden in basaltischen Gesteinen. – Contr. Mineral. Petrol., 1968, 17, p. 275–314.
503. Herrmann A.G. Yttrium and Lanthanides, 39, 57–71. – In "Handbook of Geochemistry", vol. II/2. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1970.
504. Herrmann A.G., Jung D. Die Verteilung der Lanthaniden in tholeyt von Tholey (Saar) und in Palatiniten, Pseudopegmatiten und Apliten des permischen Vulkanismus im Saar-Nahe-Pfalz-Gebiet. – Contribs. Mineral. Petrol., 1970, 29, p. 33–42.

505. Herrmann A.G., Wedepohl K.H. Untersuchungen an splitischen Gesteinen der variskischen beosynklyne in Nordwestdeutschland. – *Contribs. Mineral. Petrol.*, 1970, 29, p. 255–274.
506. Higuchi H., Tomura K., Onuma N., Hamaguchi H. Rare earth abundances in several geochemical standard rocks. – *Geochim. J.*, 1969, 3, No 2–3, p. 171–180.
507. Higuchi H., Nagasawa H. Partition of trace elements between rock forming minerals and the host volcanic rocks. – *Earth Planet Sci. Lett.*, 1969, 7, No 3, p. 281–287.
508. Honda M., Shima M. Distribution of rare earths among component minerals of Bruderheim chondrite. – *Earth Plan. Sci. Lett.*, 1967, 2, No 4, p. 344–348.
509. Høgdahl O.T. Distribution of the rare earth elements in sea-water. – *Semianual Progress Report No 2*, 1966.
510. Høgdahl O.T. Distribution of the rare earth elements in sea-water. – *Semianual Progress Report No 5*, 1967.
511. Høgdahl O.T. Distribution of the rare earth elements in sea-water. – *Semianual Progress Report No 6*, 1968, Central Institute for Industrial Research, Oslo, Norway.
512. Høgdahl O.T., Melson S., Bowen V.T. Neutron activation analysis of lanthanide elements in sea-water. – "Advances in Chemistry Series", 1968, No 73, p. 308–325.
513. Høgdahl O. Distribution of the lanthanides in the waters and sediments of the river Gironde in France. A summary. – The first coordinating meeting within the JAEA Research Agreement Coordinated Programme on Marine Radioactivity Studies, Monaco, 1970.
514. Hubbard N.J., Gast P.W., Meyer C., Hyquist L.E., Shih C., Wiesmann H. Chemical composition of lunar anorthosites and their parent liquids. – *Earth Planet Sci. Lett.*, 1971, 13, No 1, p. 71–75.
515. Jakeš P., Gill J. Rare earth elements and the island arc tholeiitic series. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1970, 9, No 1, p. 17–18.
516. Jensen B.B., Brunfelt A.O. Distribution patterns of rare earth elements in terrestrial rocks. – *Norsk. Geologisk. Tidsskrift*, 1965, 45, HL, p. 249–283.
517. Jordanov N., Havezov I. Löslichkeitsprodukte der normalen Carbonate einiger deiwertiger Seltener Erden ( $E_2(CO_3)_3 \cdot n H_2O$ ). – *Z. anorgan. allgem. chem.*, 1966, 347, No 1-2, p. 101–106.
518. Karlik B., Przißbram K. Über die Fluoreszenz der zweiwertigen seltenen Erden. – *S.-B. Akad. Wiss. Wien*, 1937, Abt. IIa, 146, p. 209.
519. Kay R., Hubbard N.J., Gast P.W. Chemical characteristics and origin of oceanic ridge volcanic rocks. – *J. Geophys. Res.*, 1970, 75, No 8, p. 1585–1613.
520. Kay R., Gast P.W. Rare earths and europium anomalies in undersaturated basaltic rocks. – *Trans. Amer. Geoph. Union*, 1970, 51, No 4, p. 450.
521. Kawashima T., Osawa M., Mochizuki Y., Hamaguchi H. Determination of lanthanum, samarium and europium in manganese nodules by neutron activation. – *Bull. Chem. Soc., Japan.*, 1961, 34, p. 701–705.
522. Kolthoff J.M., Saudell E.B., Mechau E.J., Bruckenstein S. *Quantitative Chemical Analysis*. 4th Ed. London, Macmillan, 1969.
523. Korkisch J. *Modern methods for the separation of rarer metal ions*. Pergamon, Oxford et al., 1969 (3, Rare earth elements, p. 197–255).
524. Krähenbühl U., Rolli H.P., Gunten H.R. von. Aktivierungsanalytische Bestimmung von seltenen Erden in Gesteinsstandards und in Mondproben. – *Helv. Chim. Acta*, 1972, 55, No 2, p. 697–701.
525. Kuno H. Lateral variation of basalt magma type across continental margins and Island arcs. – *Bull. volcanolog.*, 1966, 24.
526. Kuno H., Aoki K. Chemistry of ultramafic nodules and their bearing on the origin of basaltic magmas. – *Phys. Earth Planet Inter.*, 1970, 3, p. 273–301.

527. *Kushiro J.* Effect of water on the composition of magmas formed at high pressures. — *J. Petrol.*, 1972, 63, No 2, p. 311–334.
528. *Kushiro J.* Origin of some magmas in oceanic and circum-oceanic regions. — *Tectonophysics*, 1973, 17, No 3, p. 211–222.
529. *Kushiro J., Shimizu N., Nakamura Y., Akimoto S.* Compositions of coexisting liquid and solid phases formed upon melting of natural garnet and spinel lherzolites at high pressures: a preliminary report. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1972, 14, No 1, p. 19–25.
530. *Kniseley R.N., Butler C.C., Fassel V.A.* Flame emission detection and determination limits for the rare earth elements in the nitrous oxide-acetylene flame. — *Anal. Chem.*, 1969, 41, No 11.
531. *Laul J.C., Wakita H., Showalter D.L., Boynton W.V., Schmitt R.A.* Bulk, rare earth and other trace elements in Apollo 14 and 15 and Luna 16 samples. — *Proc. III Lunar Sci. Conf.*, 1972, 2, p. 1181–1200.
532. *Laul J.C., Schmitt R.A.* Chemical composition of Luna 20 rocks and soil and Apollo 16 soils. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37, No 4, p. 927–942.
533. *Leake B.E., Hendry G.L., Kemp A., Plant A.G., Hyrvey P.K., Wilson J.R., Coats J.S., Ancott J.W., Lünel T., Howarth R.J.* The chemical analysis of rock powders by automatic X-ray fluorescence. — *Chem. Geol.*, 1969–1970, 5, No 1, p. 5–86.
534. *Lessing P., Catanzaro E.J.* Sr<sup>87</sup>/Sr<sup>86</sup> ratios in Hawaiian lavas. — *J. Geophys. Res.*, 1964, 69, No 8, p. 1599.
535. *Lewin J.C.* The dissolution of silica from deatom walls. — *Geoch. Cosm. Acta*, 1961, 21, No 3/4, p. 182–198.
536. *Lewis J.S.* Consequences of the presence of sulfur in the core of the earth. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1971, 11, No 2, p. 130–134.
537. *Loubet M., Allegre C.J.* Analyse des Terres Rares dans les échantillons géologiques par dilution isotopique et spectrométrie de masse. Application à la distinction entre carbonatites et calcaires. — *C.r. Acad. Sci. Paris*, 1970, D270, No 7, p. 912–915.
538. *Loubet M., Bernat M., Javoy M., Allegre C.J.* Rare earth contents in carbonatites. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1972, 14, No 2, p. 226–232.
539. *Loubet M., Birch J.L., Allegre C.J.* Teneurs en Rb<sup>87</sup> – Sr<sup>87</sup>, terres rares et K, Rb, Sr, Ba dans le sol lunaire ramené par la sonde soviétique Luna 20. — *C.r. Acad. sci.*, 1972, D275, No 11, p. 1095–1097.
540. *Loubet M., Birch J.L., Allegre C.J.* Teneurs en K, Rb, Sr, Ba et terres rares des échantillons ramenés par la sonde soviétique Luna 20 de la région du cratère Apollonius (Montagnes Lunaires). — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1972, 17, No 1, p. 19–23.
541. *Loveless A.I., Yanagita S., Mabuchi H., Ozima M., Russele R.D.* Isotopic ratios of Gd, Sm and Eu in "Abee" enstatite chondrite. — *Geochim. Cosmoch. Acta*, 1972, 36, No 6, p. 685.
542. *Lugmair G.W., Marti K.* Neutron capture effects in lunar gadolinium and the irradiation histories of some lunar rocks. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1971, 13, No 1, p. 32–42.
543. *Lytle F.W., Botsford J.I., Heller H.A.* X-ray emission spectrographic analysis of bastnasite rare earths. — *U.S. Bureau Mines, Rept. invest.*, 1957, p. 5378.
544. *Le Maitre R.W.* Petrology of volcanic rocks, Gough Island, South Atlantic. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1962, 73, p. 1309–1340.
545. *MacDonald G.A.* Composite lava flows on Halakala volcano, Hawaii. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1972, 83, No 10, p. 2971–2974.
546. *MacDonald G.A., Katsura T.* Chemical composition of Hawaiian lavas. — *J. Petrology*, 1964, 5, p. 82–133.

547. *Machacek V.* X-ray fluorescence determination of some trace elements in geochemical standards. – *Ces. miner. geol.*, 1972, 17, No 2, p. 171–182.
548. *Marcel R., Hubert de la, Kuppasami G.* Rapport sur quatre roches etalouses geo-chimiques granites GR, GA, GH et basalte BR. – *Sci. terre*, 1966, 11, No 1, p. 107–121.
549. *Marti K., Lightner B.D., Lugmair G.W., Osborn T.W., Scheinin N.I.* On the early lunar history: evidence from  $\text{Pu}^{244}$  and  $\text{Nd}^{143}$ . II. The age of North Ray crater. – *IV Lun. Sci. Conf.*, 1973, Abst., p. 502–504.
550. *Mason B.* The meteorite and tektite collection of the American Museum of Natural History. – *American Museum Novitates.*, 1964, 2190, p. 1–40.
551. *Mason B., Graham A.L.* Minor and trace elements in meteoritic minerals. – *Smithsonian contributions to the Earth sciences*, 1970, No 3, p. 1–17.
552. *Mason B.* Ytterby, Sweden: a classic mineral locality. – *Miner. Rec.*, 1971, 2, No 3, p. 136–138.
553. *Massart D.L., Hoste J.* Activation analysis of rare earths. – *Anal. Chim. Acta*, 1968, 42, No 1, p. 7–28.
554. *Masuda A.* Simple regularity in the variation of relative abundances of rare earth elements. – *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 1957, 5, p. 125–134.
555. *Masuda A.* Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation – index patterns of some minerals. – *J. Earth Sci., Nag. Univ.*, 1962, 10, No 2, p. 173–187.
556. *Masuda A.* Partition coefficiente and reciprocal ionic radii. – *Inst. Nucl. Study, Univ., Tokyo*, 1963, INSI-54.
557. *Masuda A.* The abundance ratios between the average basic rock and chondrites as a function of reciprocal ionic radii. – *Techonophysica*, 1965, 2, 4, p. 299–317.
558. *Masuda A.* Size effect of oxygen anion on partition coefficients. – *Nature*, 1965, 205, p. 971–976.
559. *Masuda A.* Effect of coordination number lanthanide abundance variation. – *Nature*, 1966, 212, p. 757.
560. *Masuda A.* Lanthanides in basalts of Japan with three distinct types. – *Geochem. J.*, 1966, 1, p. 11–26.
561. *Masuda A.* Lanthanide concentration ratios between pyroxene and garnet. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1967, 3, No 1.
562. *Masuda A.* An estimation of lanthanide partition coefficient for the calcium effect. – *Earth Planet Sci. Lett.*, 1967, 2, No 4, p. 277–279.
563. *Masuda A.* Lanthanides in the Norton County achondrite. – *Geochim. J.*, 1968, 2, p. 111–135.
564. *Masuda A.* Geochemistry of Lanthanides in basalts of Central Japan. – *Earth Planet Sci. Letters*, 1968, 4, No 4, p. 284–292.
565. *Masuda A.* Nature of the experimental Mohole basalt: redetermination of lanthanides. – *J. Geophys. Res.*, 1968, 73, No 16, p. 5425–5427.
566. *Masuda A., Kushiro J.* Experimental determination of partition coefficients of ten rare earth elements and barium between clinopyroxene and liquid in the synthetic silicate system at 20 kilobar pressure. – *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1970, 26, No 1, p. 42–49.
567. *Masuda A., Nakamura N., Tanaka T.* Rare earth elements in metagabbros from the Mid-Atlantic ridge and their possible implications for the genesis of alkali olivine basalts as well as the Lizard peridotite. – *Contr. Mineral. Petrol.*, 1971, 32, No 4, p. 295–306.
568. *Masuda A., Nakamura N., Kurasawa H., Tanaka T.* Precise determination of rare-earth elements in the Apollo 14 and 15 samples. – *Proc. Third Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, 2, p. 1307–1313.

569. Masuda A., Nakamura N., Tanaka T. Fine structures of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37, p. 239–248.
570. Masuda A., Jibiki H. Rare-earth patterns of Mid-Atlantic Ridge gabbros: continental nature. — *Geochemical J.*, 1973, 7, p. 55–65.
571. McCall G.A., Hornung G.A. A geochemical study of Silali volcano, Kenya, with special reference to the origin of the intermediate-acid eruptives of the Central Rift valley. — *Tectonophysics*, 1972, 15, No 1-2, p. 97–113.
572. McIntire W.L. Trace element partition coefficients — a review of theory and applications to geology. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, 27, No 12, p. 1209–1264.
573. Meier H., Zimmerhackl E., Albrecht W., Bösch D., Hecker W., Menge P., Unger E., Zeitler G. Zum Vorkommen von Promethium in der Nature. — *Z. Naturforsch.*, 1970, 25a, p. 1945–1953.
574. Meier H., Zimmerhackl E., Albrecht W., Bösch D., Hecker W., Menge P., Unger E., Zeiler G., Germany F.R. On the existence of promethium in Nature. — 24 Internash. Geol. Congr., Montreal, 1972, Sec. 10, *Geochem.*, p. 186–192.
575. Mellor J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry. 1924, 5, p. 495.
576. Melson S. Precision and accuracy of rare earth determinations on rock samples using instrumental neutron activation analysis and a Ge(Li) detector. — *J. Radioanal. Chem.*, 1970, 4, No 2, p. 355–63.
577. Merkaader S. Quantitative Bestimmung von Europium und Samarium in Fluoriten. — *S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa*, 1940, 149, p. 349.
578. Minami E. Gehalte an seltenen Erden in europäischen und japanischen Ton-schiefern. — *Nachr. Ges. Wiss. Goettingen. Math. — Physik. Kl. Fachgruppe*, 1935, 4, N 1 No 14, p. 155–170.
579. Morrison G.H., Gerard J.T., Traversi A., Currie R.L., Peterson S.F., Potter N.M. Multielement neutron activation analysis of rock using chemical group separations and high resolution gamma spectrometry. — *Anal. Chem.*, 1969, 41, No 12, p. 1633–1637.
580. Morrison G.H., Kashuba A.T., Rothenberg A.M. Analysis of lunar materials by sparksource mass spectrometry. — *Adv. Mass Spectromet.*, 1971, 5, London, p. 520–525.
581. Mosen A.W., Schmitt R.A., Vasilevski J. A procedure for the determination of the rare-earth elements lanthanum through lutetium in chondritic, achondritic and iron meteorites by neutron-activation analysis. — *Anal. Chim. Acta*, 1961, 25, p. 10.
582. Murata K., Rose H., Carron M. Systematic variation of rare earths in monazite. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1953, 4, No 6, p. 292–300.
583. Murata K., Rose H., Carron M., Glass J. Systematic variation of rare-earth elements in cerium-earth minerals. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1957, 11, No 3.
584. Murthy V.R., Schmitt R.A. Isotope abundances of rare-earth elements in meteorites. I. Implications of Sm, Eu, and Gd to the early history of the solar system. — *J. Geophys. Res.*, 1963, 68, No 3, p. 911.
585. Nagasawa H., Wakita H., Higuchi H., Onuma N. Rare earths in peridotite nodules: an explanation of the genetic relationship between basalt and peridotite nodules. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1969, 5, No 6, p. 377–381.
586. Nagasawa H. Rare earth concentration in zircon and apatite and their host dacites and granites. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1970, 9, p. 359–364.

587. *Nagasawa H., Schnetzler C.C.* Partitioning of rare earth, alkali and alkaline earth elements between phenocrysts and acidic igneous magma. — *Geoch. Cosmoch. Acta*, 1971, 35, No 9, p. 953–968.
588. *Nagasawa H.* Partitioning of Eu and Sr between coexisting plagioclase and K-feldspar. — *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971, 13, No 1, p. 139–144.
589. *Nagasawa H.* Rare-earth distribution in alkali rocks from Oki – Dogo Island, Japan. — *Contribs. Mineral. Petrol.*, 1973, 39, No 4, p. 301–308.
590. *Nagle K.S., Murthy T.K.S.* An ion-exchange method for the separation of thorium from the rare earth and its application to monazite analysis. — *Analyst.*, 1959, 34, p. 37–41.
591. *Nakamura N., Masuda A.* Rare earth elements in abyssal basalts and plateau basalts. — *Nature, Phys. Sci.*, 1971, 233, No 42, p. 130–131.
592. *Nakamura N., Masuda A. 1.* A detailed chemical study on the Barwise chondrite. — *Meteoritics*, 1973, 8, No 2, p. 149–167.
593. *Nakamura N., Masuda A. 2.* Chondrites with peculiar rare earth patterns. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1973, 19, No 4, p. 429–437.
594. *Neumann H., Jensen B.B., Brunfelt A.O.* Distribution patterns of rare earth elements in minerals. — *Norsk. Geol. Tidssk.*, 1966, 46, pt 2, p. 141–179.
595. *Nickolls G.D., Graham A.L., Williams E., Wood M.* Precision and accuracy in trace element analysis of geological materials using solid source spark mass spectrography. — *Anal. Chem.*, 1967, 39, No 6, p. 584–590.
596. *Noddack J.* Die Häufigkeiten der seltenen Erden in Meteoriten. — *Z. Anorg. Chem.*, 225, 1935, p. 337–364.
597. *O'Nions R.K., Clarke D.B.* Comparative trace element geochemistry of tertiary basalts from Baffin bay. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1972, 15, No 4, p. 436–446.
598. *O'Nions R.K., Pankhurst R.J., Fridleifsson J.B., Jakobsson S.P.* Strontium isotopes and rare earth elements in basalts from the Heimaey and Surtsey volcanic eruptions. — *Nature*, 1973, 243, No 5404, p. 213–214.
599. *O'Nions R.K., Grönvold K.* Petrogenetic relationships of acid and basic rocks in Iceland: Sr-isotopes and Rare-earth elements in late and postglacial volcanics. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1973, 19, No 4, p. 397–409.
600. *Onuma N., Higuchi H., Wakita H., Nagasawa H.* Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1968, 5, No 1, p. 42–51.
601. *Osborn T.W., Dudas M.J., Schmitt R.A.* Trace-element variation of individual plagioclase and hornblende phenocrysts. — *Chem. Geol.*, 1972, 10, No 3, p. 205–210.
602. *Parker A.* Some trace element determinations on the new U.S.G.S. silicate rock standards. — *Chem. Geol.*, 1969, 4, No 3-4, p. 445–449.
603. *Pettijohn F.J.* Persistence of heavy minerals and geologic age. — *J. Geol.*, 1941, 49, p. 610–625.
604. *Philpotts J.A., Schnetzler C.C., Thomas H.H.* Rare earth abundances in anorthosite and a mangerite. — *Nature*, 1966, 212, No 5064, p. 805–806.
605. *Philpotts J.A., Schnetzler C.C.* Europium anomalies and the genesis of basalt. — *Chem. Geol.*, 1968, 3, p. 5–13.
606. *Philpotts J.A., Schnetzler C.C.* Genesis of continental diabbases and oceanic tholeiites considered in light of rare earth and barium abundances and partition coefficients. — In: "Origin and distribution of the elements", 1968.
607. *Philpotts J.A., Schnetzler C.C., Hart S.R.* Submarine basalts: some K, Rb, Sr, Ba, rare earth, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> data bearing on their alteration, modification by plagioclase, and possible materials. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1969, 7, No 3, p. 293–299.

608. *Philpotts J.A., Schnetzler C.C.* Phenocryst-matrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba with applications to anorthosite and basalt genesis. — *Geochim. Acta*, 1970, 34, p. 307–322.
609. *Philpotts J.A., Schnetzler C.C.* Potassium, rubidium, strontium, barium and rare earth concentrations in lunar rock and separated phases. — *Sci.*, 1970, 167, No 3918, p. 493–495.
610. *Philpotts J.A.* Redox estimation from a calculation of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  concentrations in natural phases. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1970, 9, No 3, p. 257–268.
611. *Philpotts J.A., Martin W., Schnetzler C.C.* Geochemical aspects of some Japanese lavas. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1971, 12, No 1, p. 89–96.
612. *Philpotts J.A., Schnetzler C.C., Bottino M.L., Schuhmann S., Thomas H.H.* Luna 16 some Li, K, Rb, Sr, Ba, Rare earth, Zr, and Hf concentrations. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1972, 13, No 2, p. 429–435.
613. *Philpotts J.A., Schnetzler C.C., Thomas H.H.* Petrogenetic implications of some new geochemical data on eclogitic and ultrabasic inclusions. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, 36, No 10, p. 1131–1166.
614. *Philpotts J.A., Schnetzler C.C., Nava D.F., Schuhmann S., Konus C.W., Lum R.K.L., Bickel A.L.* Apollo 16: Large ion lithophile trace element abundances in some tines, a basalt and an anorthosite. — *IV Lun. Sci. Conf.*, 1973, *Abst.*, p. 592–594.
615. *Piper D.Z.* Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1974, 38, 7, p. 1007–1022.
616. *Potts M.J., Condie K.C.* Rare earth element distributions in a proto-stratiform ultramafic intrusion. — *Contr. Mineral. Petrol.*, 1971, 33, p. 245–258.
617. *Potts M.J.* Origin of a precambrian ultramafic intrusion in Southeastern Wyoming, USA. — *Contr. Mineral. Petrol.*, 1972, 36, p. 249–264.
618. *Potts M.J., Early Th.O., Herrmann A.G.* Determination of rare earth element distribution patterns in rocks and minerals by neutron-activation analysis. — *Z. Anal. Chem.*, 1973, 263, p. 97–100.
619. *Rankama K., Sahama Th.G.* *Geochemistry*. The Univ. of Chicago Pr., Chicago, 1950, p. 508–531.
620. *Reid J.B., Frey F.A.* Rare earth distributions in lherzolite and garnet pyroxenite and the constitution of the upper mantle. — *J. Geophys. Res.*, 1971, 76, 5, p. 1184–1196.
621. *Rey P., Wakita H., Schmitt R.A.* Radiochemical neutron activation analysis of indium, cadmium, yttrium and the 14 rare earth elements in rocks. — *Anal. Chem. Acta*, 1970, 51, No 2, p. 163–178.
622. *Ringwood A.E.* A model for the upper mantle. — *J. Geophys. Res.*, 67, 857, 1962.
623. *Roldalset E.* Rare earth elements in quaternary clays the Numedal area. southern Norway. — *Lithos*, 1973, 4, p. 349–372.
624. *Robinson W.O.* The presence and determination of molybdenum and rare earth in phosphate rock. — *Soil Sci.*, 1948, 66, No 4, p. 317–322.
625. *Robinson W.O., Bastron H., Murata K.L.* Biogeochemistry of the rare-earth elements with particular reference to Hickory trees. — *Geoch. Cosm. Acta*, 1958, 14, p. 55–67.
626. *Rose H.J., Murata K.J., Carron M.K.* A chemical-spectrochemical method for the determination of rare earth elements and thorium in cerium minerals. — *Spectrochim. Acta*, 1954, 6, p. 161–168.
627. *Roy S., Clarke Jr., Jarosewich E., Mason B., Nelen J., Gómez M., Hyde J.R.* The Allende, Mexico, Meteorite Shower. — *Smithsonian Contributions to the earth sciences*, 1970, No 5.

628. *Russ G.P., Burnett D.S., Lingenfelter R.E., Wasserburg G.J.* Neutron capture on  $\text{Sm}^{149}$  in lunar samples. - *Earth Planet Lett.*, 1971, 13, p. 53-57.
629. *Russ G.P.* Neutron capture on Gd and Sm in the Luna 16, G-2 soil. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1972, 13, No 2, p. 384-386.
630. *Sahama Th.G., Vähätalo V.* X-ray spectrographic study of the rare earth in some Finnish eruptive rocks and minerals. - *Compt. Rend. Sci. Geol. Finlande*, 1939, 14; *Bull. Comn. Geol. Finlande*, 126, 50.
631. *Sahama Th.G.* On the chemistry of the east Fennoscandian rapakivi granites. *C. r. Soc. Geol. Finlande*, No, 18, *Bull. Comn. geol. Finl.*, 1945, No 136, 15.
632. *Sahama Th. G.* Spurenelemente der Gesteine in südlichen Finnisch-Lapland. *Bull. Comm. Geol. Finlande*, 1945, 135, p. 1-86.
633. *Sahama Th.G.* *Geokemia*, Otava, 1947.
634. *Schilling J.G.* Rare earth fractionation on Hawaiian volcanic rocks. *Doc. Thesis. M.I.T.*, 1966.
635. *Schilling J.G., Winchester J.W.* Rare earth fractionation and magmatic processes. - In "Mantles of the Earth and Terrestrial Planets", London, N.Y., Sydney, 1967, p. 267-283.
636. *Schilling J.G.* Red sea floor origin: rare earth evidence. - *Sci.*, 1969, 165, No 3900, p. 1357-60.
637. *Schilling J.G., Winchester J.W.* Rare earth contribution to the origin of Hawaiian lavas. - *Contribs Mineral. Petrol.*, 1969, 23, No 1, p. 27-37.
638. *Schilling J.G.* Sea-floor evolution rare-earth evidence. - *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A.*, 1971, 268, p. 663-706.
639. *Schilling J.G.* Rare earths in basalts. - in "Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Science", v. IVA. N.Y., Van Nostrand Reinhold Co., 1972, p. 1029-1039.
640. *Schilling J.G.* Afar mantle plume: rare earth evidence. - *Nature, Phys. Sci.*, 1973, 242, 2-5.
641. *Schilling J.G.* Iceland mantle plume: geochemical study of Reykjanes ridge. - *Nature*, 1973, 242, p. 565-571.
642. *Schmitt R.A., Mosen A.W., Suffredini C.S., Lasch J.E., Sharp R.A., Olehy D.A.* Abundances of the rare-earth elements, lanthanum to lutetium, in chondritic meteorites. - *Nature*, 1960, 186, p. 543-566.
643. *Schmitt R.A., Smith R.H., Lasch J.E., Mosen A.W., Olehy D.A., Vasilevskis J.* Abundances of the 14-REE, Sc and Y in meteoritic and terrestrial matter. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1963, 27, No 6, 577.
644. *Schmitt R.A., Smith R.H., Olehy D.A.* Rare-earth, yttrium and scandium abundances in meteoritic and terrestrial matter-II. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, 28, p. 67-86.
645. *Schmitt R.A., Smith R.H., Olehy D.A.* Rare earth abundances in meteoritic chondrules. - In: "Origin and distribution of the elements", Ed. by L.H. Ahrens, International series of monographs in Earth Sciences, 30, 1968.
646. *Schnetzler C.C., Thomas H.H., Philpotts J.A.* Determination of rare earth elements in rocks and minerals by mass spectrometric, stable isotope dilution technique. - *Anal. Chem.*, 1967, 39, No 14, p. 1885-1890.
647. *Schnetzler C.C., Philpotts J.A.* Has the Earth's crust changed with time? Rare earth abundances in ancient sediments. - Goddard Space Flight Center report, 1967, Greenbelt, Md.
648. *Schnetzler C.C., Philpotts J.A.* Partition coefficients of rare-earth elements and barium between igneous matrix material and rock-forming-mineral pheno-

- crysts I. — In "Origin and distribution of the elements". Oxford, N.Y., Pergamon Press, 1968, p. 929–947.
649. *Schnetzler C.C., Philpotts J.A.* Genesis of the calcium-rich achondrites in light rare-earth and barium concentrations. — in "Meteorite Research", Dordrecht Holland, D.Reidel Publishing Comp., 1969, p. 206–216.
650. *Schnetzler C.C., Philpotts J.A.* Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rockforming mineral phenocrysts-II. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1970, 34, p. 331.
651. *Schnetzler C.C., Bottino M.L.* Some alalkali, alkaline earths, and rare earth element concentrations and the Rb-Sr age of the Lost Coty meteorite and separated phases. — *J. Geophys. Res.*, 1971, 76, No 17, p. 4061–4066.
652. *Schafield A., Haskin L.* Rare-earth distribution patterns in eight terrestrial materials. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, 28, p. 437–446.
653. *Schubert C.E.* Rare earth elements distributions in equatorial Mid-Atlantic Ridge gabbros. — *Nature Phys. Sci.*, 1972, 237, No 71, p. 26–28.
654. *Semenov E.J., Bukin V.J., Balashov Yu.A., Sørensen H.* Rare earths in minerals of the joaquinite group. — *Amer. Min.*, 1967, 52, No 11-12, 1762.
655. *Semenov E.J., Kazakova M.E., Bukin V.J.* Ilimaussite, a new rare earth-niobium-barium silicate from Ilimaussag, S.Greenland. — *Med. Crønland*, 1968, 181, No 7, p. 5–7.
656. *Servigne M.* Sur la photoluminescence des scheelites. — *C.R. hebd. Seances Acad. Sci.*, 1940, 210, p. 440.
657. *Shih Chi-Yu.* The rare earth geochemistry of oceanic igneous rocks. — *Doc. Thesis, Columbia Univ.*, 1972.
658. *Sharp W.E., Kennedy G.C.* The system  $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$  in the twophase region calcite+aqueous solution. — *J. Geol.*, 1965, 2, p. 391–403.
659. *Shimokawa T., Masuda A.* Rare earths in Icelandic neovolcanic rocks. — *Contribs Miner. Petrol.*, 1972, 37, 1, p. 39–46.
660. *Shimokawa T., Masuda A., Izawa K.* Rare-earth elements in the top samples of the cores from the Pacific Ocean floor. — *Geochim. J.*, 1972, 6, p.75–81.
661. *Tauson L.V., Kovalenko V.I., Znamenskaya A.S., Petrov L.L., Legeido V.A., Popolitov E.I., Prokopenko S.K.* Distribution of rare-earth elements (RE), yttrium, beryllium and tin in alkaline granitoids and their metasomatites. — In: "Origin and distribution of elements" (by Ahrens), 1968, 30, p. 663–677.
662. *Taylor S.R.* Meteoritic and terrestrial rare earth abundance patterns. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1962, 26, p. 81.
663. *Taylor S.R.* Abundance of elements in the continental crust: a new table. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, 28, p. 1273–85.
664. *Taylor S.R.* Geochemical analysis by spark source mass spectrography. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, 29, p. 1243–1262.
665. *Taylor S.R., White A.S.R.* Trace element abundance in andesites. — *Bull. Volcanolog.*, 1966, 29.
666. *Taylor S.R.* Geochemistry of andesites. — "Origin and distribution of the elements", 1968.
667. *Taylor S.R., Capp A.C., Craham A.L., Blake D.H.* Trace element abundances in andesites. II. Saipan, Bougainville and Fiji. — *Contribs Mineral. Petrol.*, 1969, 23, No 1, p. 1–26.
668. *Tertian R.* A rapid and accurate X-ray determination of the rare earths element in solid or liquid materials using the double dilution method. — In: "Advances in X-ray analysis", v. 12, Plenum Press, New York, 1969, p. 546–562.
669. *Tiba T.* IB-1 and IG-1. Geological survey of Japan silicate rock standards. — *J. Geol. Soc. Jap.*, 1970, 76, No 9, p. 441–447.

670. *Thompson G., Bankston D.C., Pasley S.M.* Trace elements data for U.S.G.S. reference silicate rocks. — *Chem. Geol.*, 1970, 5, No 3, p. 215–221.
671. *Thompson G.W., Bryan W.B., Frey F.A., Sung C.M.* Petrology and geochemistry of basalts and related rocks from sites 214, 215, 216, DSDP Leg 22, Indian Ocean. — DSDP Initial Report, 1973, 22.
672. *Thompson R.N., Flower M.F.J.* One-atmosphere melting and crystallization relations of lavas from Anjonan, Comores archipelago, Western Indian ocean. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1971, 12, p. 97–107.
673. *Tomura K., Higuchi H., Miyagi N., Onuma N., Hamaguchi H.* Determination of rare-earth elements in rock samples by neutron activation analysis with a lithium-drifted germanium detector after chemical group-separation. — *Anal. Chim. acta*, 1968, 41, 2, p. 217–228.
674. *Towell D.G.* Rare-earth distributions in some rocks and associated minerals of the batholith of Southern California. — Ph.D. Thesis, M.I.T. Department of Geology and Geophysics., 1963.
675. *Towell D.G., Winchester J.W., Volfovsky Spir R.V.* Rare earth distributions in some rocks and associated minerals of the batholith of Southern California. — *J. Geophys. Res.*, 1965, 70, p. 3485–3496.
676. *Towell D.G., Volfovsky R.S., Winchester J.W.* Rare earth abundances in the standard granite G-1 and standard diabase W-1. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, 29, No 5, p. 569.
677. *Tucker D.M., Collerson K.D.* Lamprophyric intrusions of probable carbonatitic affinity from South Australia. — *J. Geol. Soc. Austral.*, 1972, 19, No 3, p. 387–391.
678. *Varne R., Graham A.L.* Rare earth abundances in Hornblende and Clinopyroxene of a Hornblende lherzolite xenolith: implications for upper mantle fraction processes. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1971, 13, No 1, p. 11–18.
679. *Vickery R.C.* Analytical chemistry of the rare earths. Pergamon Press, New York, 1971.
680. *Vickery R.C.* Scandium, yttrium and lanthanum. — In: "Comprehensive Inorganic Chemistry", v. 3, Pergamon Press, 1973.
681. *Vine F.J., Hess H.H.* Sea-Floor Spreading. Monogr. The Sea Wiley Interscience, 1970.
682. *Volfovsky Spir R.* Rare earth distributions in the marine environment. Thesis Department of Geology and Geophysics. M.I.T., 1965.
683. *Vinogradov A.P., Dmitriev L.V., Udintsev G.B.* Distribution of trace elements in crystalline rocks of rift zones. — *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 1971, A268, 1192, p. 487–491.
684. *Vinogradov A.P., Yaroshevsky A.A., Ilyin N.P.* A physico-chemical model of element separation in the differentiation of mantle material. — *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A.*, 1971, 268, p. 409–421.
685. *Udintsev G.B., Dmitriev L.V., Vinogradov A.P.* The tectonics of the Mid-Indian Ocean ridge and the petrography of the solid rocks of its rift zones. — *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A.*, 1971, 268, p. 653.
686. *Umemoto Sh.* Isotopic composition of Ba and Ce in stone meteorites. — *J. Geophys. Res.*, 1962, 67, No 1, p. 375.
687. *Wakita H., Schmitt R.A.* Rare earth and other elemental abundances in the Allende meteorite. — *Nature*, 1970, 227, No 5257, p. 478–479.
688. *Walton H.F.* Ion exchange chromatography. — *Anal. Chem.*, 1964, 36, No 5, 51R–55R.
689. *Warshaw J., Roy R.* Polymorphism of the rare earth sesquioxides. — *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, p. 2048–2051.
690. *Wildeman T.R., Haskin L.* Rare-earth elements in ocean sediments. — *J. Geophys. Res.*, 1965, 70, No 12, p. 2905–2910.

691. *Wildeman T.R., Haskin L.A.* Rare earths in Precambrian sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37, No 3, p. 419–438.
692. *Wildeman T.R., Condie K.C.* Rare earth in Archean graywackes from Wuoming and from the Fig Tree Group, South Africa. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37, No 3, p. 439–453.
693. *Yajima T., Higuchi H., Nagasawa H.* Variation of rare earth concentrations in pigeonitic and hypersthentic rock series from Izu-Hakone region. Japan. — *Contribs Mineral. Petrol.*, 1972, 35, No 3, p. 235–244.
694. *Zielinski R.A., Frey F.A.* Gough island: evaluation of a fractional crystallization model. — *Contr. Mineral. Petrol.*, 1970, 29, p. 242–254.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> . . . . .	3
<b>ГЛАВА 1. ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ГЕОХИМИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.</b> . . . . .	7
<b>ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.</b> . . . . .	21
Химические свойства РЗЭ . . . . .	22
Методы концентрирования и выделения РЗЭ из пород и минералов . . . . .	28
Методы определения РЗЭ . . . . .	30
Методы обработки геохимических данных . . . . .	43
<b>ГЛАВА 3. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ.</b> . . . . .	46
Факторы фракционирования РЗЭ . . . . .	—
Распространенность РЗЭ в мантии и метеоритах . . . . .	66
Поведение РЗЭ при парциальном плавлении в верхней мантии . . . . .	83
Распространенность РЗЭ в первичных магмах . . . . .	88
Поведение РЗЭ при фракционной кристаллизации расплавов . . . . .	102
Влияние щелочности и летучих компонентов на разделение РЗЭ в магматических системах . . . . .	118
<b>ГЛАВА 4. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОСТМАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ</b> . . . . .	123
<b>ГЛАВА 5. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОСАДОЧНЫХ ПРОЦЕССАХ.</b> . . . . .	128
Разделение РЗЭ в породах выветривания . . . . .	129
Речной и эоловый перенос РЗЭ . . . . .	147
Влияние климатических и фациальных условий на разделение РЗЭ в процессах седиментации . . . . .	151
Аномальное поведение церия в осадочном цикле платформ . . . . .	159
Механизм и направление перераспределения РЗЭ в океанах . . . . .	161
Зональность в распределении РЗЭ океанических илов и диагенетических образований . . . . .	171
Процессы гомогенизации РЗЭ — влияние климатических и тектонических условий осадконакопления . . . . .	179
Перераспределение РЗЭ в диагенезе . . . . .	182
Роль механической и гравитационной сортировки на распределение РЗЭ в осадках . . . . .	196
Региональные особенности распределения РЗЭ в осадочных породах . . . . .	197
Общий итог фракционирования РЗЭ в осадочном цикле . . . . .	213
<b>ГЛАВА 6. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ.</b> . . . . .	216
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> . . . . .	226
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> . . . . .	234
	267

**Юрий Андреевич БАЛАШОВ**

**ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Утверждено к печати  
Ордена Ленина институтом геохимии  
и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского

Редактор *А.В. Лапин*

Редактор издательства *И.А. Клинцева*

Художественный редактор *С.А. Литвак*

Технический редактор *Г.В. Лазарева*

Подписано к печати 29/III - 76 г. Т-07615.

Усл. печ. л. 16,8. Уч.-изд. л. 27,5

Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная №1

Тираж 1300 экз. Тип. зак. 946

Цена 2 р. 64 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП,

Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

1-я типография издательства "Наука".

199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

2 р. 64 к.

2126



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»