

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЫ КАК НОСИТЕЛИ ИТТРИЯ И ЛАНТАНОИДОВ В ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ КОРЫ

Н.А. Григорьев

Введение

Настоящая статья – краткая, оперативная информация о впервые установленной роли редкоземельных минералов как носителей Y и лантаноидов в верхней части континентальной коры. Повышенное содержание Y и лантаноидов характерно для гидроксилсодержащих цепочечных и листовых силикатов Fe и Mg, высокое – для минералов: ниобиевых, танталовых, циркониевых, титановых, урановых, ториевых, некоторых кальциевых и других. Но главные концентраты этих элементов – редкоземельные минералы. Данные о минеральных балансах Y и лантаноидов в континентальных поро-

дах эпизодичны и немногочисленны [Григорьев, 1999]. Их мало для корректных заключений о роли редкоземельных минералов в геохимии рассматриваемых элементов. Но в литературе есть результаты количественных и полуколичественных минералогических анализов тысяч проб горных пород. Часть их получена такими методами, которые обеспечивали возможность учета редкоземельных минералов. Использование этих материалов для решения поставленного вопроса стало возможно после дополнения и уточнения данных о средних содержаниях Y и лантаноидов в континентальных породах [Григорьев, 2003].

Исходные данные

Расчеты выполнены на базе фрагмента модели химического строения земной коры А.Б. Ронина и др. [1990], несколько детализированного автором. Верхняя часть континентальной коры рассматривается в составе двух слоев: осадочного и гранитно-гнейсового. Средние содержания Y и лантаноидов в континентальных породах (табл. 1, 2) преимущественно соответствуют приведенным раньше [Григорьев, 2003]. Но часть их рассчитана вновь с использованием дополнительных данных, в том числе новых уральских [Маслов, 2004]. Средние содержания Y и лантаноидов в минералах определены приблизительно по ре-

зультатам анализов, заимствованным из справочников. Средние содержания минералов в горных породах рассчитаны по опубликованным результатам количественных и полуколичественных минералогических анализов больше чем 3410 проб горных пород. Главные источники данных опубликованы [Григорьев, 2004]. В использованных материалах редкоземельные минералы не упоминаются: в осадочных породах (кроме песков), в большинстве магматических и метаморфических пород основного, ультраосновного и карбонатного состава. При расчетах предполагалось, что здесь этих минералов нет.

Таблица 1
Среднее содержание Y легких и средних лантаноидов ($\times 10^{-4}\%$) в горных породах верхней части континентальной коры

Горные породы, слои	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Пески и песчаники	29	20	39	4.3	16	3.8	0.84
Глины, сланцы	31	48	75	10	36	8	1.2
Карбонатные породы	30	7	12	2.6	6.6	1.9	0.5
Кремнистые породы	He	16	15	He	7	He	0.28
Эвапориты	опр.	He	He	опр.	He	опр.	He
Осадочные породы	He	He	He	He	He	He	He
	опр.	опр.	опр.	опр.	опр.	опр.	опр.
	29	32	52	6.8	24	5.5	0.94
Кислые вулканыты	24	31	58	10	27	5.2	1.5
Средние вулканыты	19	28	50	4	20	4.3	1.2
Основные вулканыты	25	19	43	4.7	21	5.1	1.6
Вулканыты в целом	23	23	47	5.1	21	4.9	1.5
Осадочный слой	28	30	51	6.6	24	5.4	1
Граниты	50	48	72	7.4	31	7.5	1.4
Гранодиориты	36	51	75	6.4	23	8.2	1.4
Базиты	23	17	48	5	22	5.3	1.3
Сиениты	17	45	95	10	42	10	1.8
Ультрабазиты	2	3.9	8.6	1.4	4.8	0.83	0.24
Магматические породы	43	45	70	6.9	28	7.4	1.4
Метапесчаники	15	22	37	5.2	24	3.4	0.76
Парагнейсы, сланцы	24	32	76	11	36	6.4	1.4
Карбонатные породы	4	26	51	4.6	23	2.4	0.6
Железистые породы	20	He	He	He	He	He	He
Параметаморфиты	23	опр.	опр.	опр.	опр.	опр.	опр.
		31	71	10	34	6	1.3
Гранито-гнейсы	17	33	65	11	32	5.1	1.5
Метариолиты	53	20	43	3.1	11	2.7	1.3
Метаандезиты	24	34	69	He	He	2.6	1.5
Метабазиты	24	12	26	опр.	опр.	3.7	1.4
Ортометаморфиты	19	30	60	9.5	28	4.8	1.5
Гранитно-гнейсовый слой	25	33	67	9.4	31	5.8	1.4
Верхняя часть коры	26	32	63	8.7	29	5.7	1.3
<i>Верхняя континентальная кора [Wedepohl, 1995]</i>	<i>21</i>	<i>32</i>	<i>66</i>	<i>6.3</i>	<i>26</i>	<i>4.7</i>	<i>0.95</i>
<i>То же [Тейлор, Мак-Леннон, 1988]</i>	<i>22</i>	<i>30</i>	<i>64</i>	<i>7.1</i>	<i>26</i>	<i>4.5</i>	<i>0.88</i>

Среднее содержание ($\times 10^{-4}\%$) средних и тяжелых лантаноидов в горных породах верхней части континентальной коры

Горные породы, слои	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
Пески и песчаники	2.8	0.7	2.9	1.5	2.3	1.8	0.3*
Глины, глинистые сланцы	5.8	0.83	4.4	0.9	1.9	2.5	0.39
Карбонатные породы	1.5	0.38	2.9	0.35	0.75	0.9	0.11
Кремнистые породы	He	0.22	1.5	He	He	2	He
Эвапориты	опр.	He	He	He	He	He	He
Осадочные породы	4	0.69	3.6	0.92	1.7	2	0.3
Кислые вулканы	5	0.82	6	1.7	3.6	2.5	0.55
Средние вулканы	4.5	0.71	3	0.72	2.1	2	0.32
Основные вулканы	5.1	0.95	5.1	1.3	2.6	2.3	0.46
Вулканы в целом	4.9	0.86	4.6	1.2	2.6	2.2	0.43
Осадочный слой	4.2	0.72	3.8	0.96	1.9	2	0.32
Граниты	6.8	1.1	5	1.3	3.1	4	0.9
Гранодиориты	6.1	1.3	5.2	1.9	3.8	3.6	1.1
Базиты	5.2	0.83	2.5	0.99	2.2	2	0.5
Сиениты	10	1.6	7	2	4.4	4.3	1.2
Ультрабазиты	0.93	0.2	0.28	0.16	0.35	0.48	0.07
Магматические породы	6.4	1.1	4.8	1.4	3.2	3.7	0.9
Метапесчаники	4.3	0.48	4.9	1	2.7	1.6	0.26
Парагнейсы, сланцы	7.5	0.94	5.7	1.7*	3.2	2.5	0.54
Карбонатные породы	2.2	0.15	2.1	0.28	0.9	0.7	0.1
Железистые породы	He	He	He	He	He	4.5	He
Параметаморфиты	опр.	опр.	опр.	опр.	опр.		опр.
Параметаморфиты	7	0.87	5.5	1.6*	3	2.4	0.5
Гранито-гнейсы	8.1	0.94	5.2	1.3	2.9	2.2	0.38
Метариолиты	3.9	0.68	He	He	He	3.8	He
Метаандезиты	He	1.5	He	He	He	3.5	0.51
Метабазиты	опр.	опр.	опр.	опр.	опр.		
Метабазиты	3.9	0.88	4.2	1	2.5	2.9	0.48
Ортометаморфиты	7.2	0.95	4.8	1.2	2.7	2.4	0.39
Гранитно-гнейсовый слой	7	0.94	5.1	1.4*	2.9	2.6	0.53
Верхняя часть коры	6.3	0.89	4.8	1.3*	2.7	2.5	0.48
<i>Верхняя континентальная кора [Wedepohl, 1995]</i>	2.8	0.51	2.9	0.62	He	1.5	0.27
					опр.		
<i>То же [Тейлор, Мак-Леннон, 1988]</i>	3.8	0.64	3.5	0.8	2.3	2.2	0.32

Примечание. * – предполагаемое значение

О средних содержаниях Y и лантаноидов в континентальных породах

Наши данные о средних содержаниях Y и лантаноидов в континентальных породах подробнее имевшихся литературных. Средние содержания Y, La и Ce близки к литературным. Средние же содержания остальных лантаноидов в целом выше литературных (табл. 1, 2). Главные концентраторы: Y и лантаноидов – гра-

ниты, гранодиориты и сиениты. Главные носители – метаморфические породы гранитно-гнейсового слоя. Находящиеся в них доли массы варьируют от 51,7 % (Y) до 71,7 % (Pr). Из остальных горных пород наибольшую роль играют граниты, а также глины и глинистые сланцы. В ряду Y – Lu имеет место тенденция обратной зависимости «избыточности» в осадочных породах от номера элемента и, следовательно, от массы его атома. Ниже приведены отно-

шения содержаний этих элементов в совокупности континентальных осадочных пород: установленных (C_1) и тех, которые могли быть заимствованы при выветривании гранитно-гнейсового слоя современного состава (C_2):

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm
C_1/C_2	1,5	1,2	1	0,9	1	1,2

Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb
0,9	0,7	0,9	0,9	0,8	0,7	1

Lu
0,7

Начало ряда – элементы «умеренно избыточные»; середина – преимущественно элементы, распределение которых близкое к требованиям геохимического баланса; конец – преимущественно элементы «умеренно недостаточные». Некоторые отклонения от отмеченной зависимости, возможно, обусловлены погрешностями определений средних содержаний некоторых элементов в континентальных породах.

Доли масс иттрия и лантана, сконцентрированные в редкоземельных минералах

Среди редкоземельных минералов как носителей Y и всех лантаноидов главная роль принадлежит ортиту. В отношении же легких и средних лантаноидов первостепенная роль принадлежит также и монациту (табл. 3). В верхней части континентальной коры есть тенденция прямой зависимости суммарной доли массы данного редкоземельного элемента, сконцентрированной в редкоземельных минералах (ДМ), от среднего содержания этого элемента (С):

	Ce	La	Nd	Y	Pr	Gd
$C, n \cdot 10^{-4}\%$	63	32	29	26	8,7	6,3
(ДМ), %	11,96	12,69	9,13	4,25	12,06	4,24

	Sm	Dy	Er	Yb	Eu	Ho
$C, n \cdot 10^{-4}\%$	5,7	4,8	2,7	2,5	1,3	1,3
(ДМ), %	7,43	5,42	4,51	6,47	1,87	4,43

	Tb	Lu
$C, n \cdot 10^{-4}\%$	0,89	0,48
(ДМ), %	9,71	6,87

На фоне этой зависимости наиболее видна аномалия Eu. Роль минералов как носителей Y и лантаноидов существенна в гранитно-гнейсовом слое и верхней части континентальной коры в целом (табл. 4). Она максимальная в сиенитах и гранитах.

Обсуждение полученных данных

Степень корректности полученных данных предопределяется качеством исходных. Отметим главные недостатки последних. Первый – данные о содержании Y и лантаноидов в горных породах оставляют желать лучшего. Особенно это относится к средним и тяжелым лантаноидам. Второй – при количественных минералогических анализах учитывали лишь частицы редкоземельных минералов > 30-50 мкм. Поэтому приведенные выше данные – минимально возможные. С учетом этого, отметим две главные особенности распределения масс Y и лантаноидов в совокупностях минералов. Первая – в целом большие (для элементов с данным уровнем кларковых содержаний) величины долей масс, сконцентрированных в собственных (редкоземельных) минералах. Вторая – относительно малая разница сконцентрированных в редкоземельных минералах долей масс элементов при значительной разнице кларковых содержаний последних. Главная причина обеих особенностей – близость кристаллохимических свойств рассматриваемых элементов. В таких случаях доля массы элемента, сконцентрированная в минералах-концентраторах, зависит не только от содержания самого химического элемента в данной среде (горной породе, руде, части земной коры), но и от суммарного содержания здесь всех элементов достаточно близких в кристаллохимическом отношении. Это явление впервые было установлено на примере Nb и Ta [Григорьев, 1999].

Полученные данные – очередное приближение к пониманию истинной ситуации в верхней части континентальной коры. Возможности их уточнения и детализации пока проблематичны. Для этого нужна более совершенная модель верхней части континентальной коры и дополнительные данные о вариациях содержаний Y и лантаноидов в горных породах и минералах.

Выводы

Полученные данные не противоречат общепризнанному представлению о том, что боль-

Таблица 3

Сконцентрированные в редкоземельных минералах доли масс Y и лантаноидов
(в % от масс этих элементов, имеющих в верхней части континентальной коры)

Минералы	Доли массы химических элементов, сконцентрированные в редкоземельных минералах, %													
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
Чевкинит	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
Ортит	1.85	6	5.64	4.86	3.48	3.2	0.7	1.45	7.01	4.5	3.32	3.73	5.74	6
Монацит	1.45	5.28	5.06	5.98	5.38	3.88	0.9	2.48	2.34	0.43	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Рабдофан	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Делоренцит	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Эвксенит	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06	0.03
Фергусонит	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.06	0.05	0.06
Иттриалит	0.14	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.03	0.01	0.05	0.1	0.14	0.1	0.18	0.26	0.2
Бломстрандин	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01
Гадолинит	0.06	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.02	<0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	<0.01
Ксенотим	0.69	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.13	0.21	0.29	0.89	0.47	0.34	0.58
Бастнезит	<0.01	1.4	1.26	1.21	0.25	0.28	0.25	0.1	<0.01	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01
Всего	4.25	12.69	11.96	12.06	9.13	7.43	1.87	4.24	9.71	5.42	4.43	4.51	6.47	6.87

Таблица 4

Доли масс Y и лантаноидов, сконцентрированные в редкоземельных минералах
(в % от массы элемента в горной породе или слое)

Горные породы, слои	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
Пески и песчаники	0.79	0.85	0.82	1.21	0.98	0.58	0.14	0.85	0.59	0.58	0.77	0.59	0.51	0.93
Кислые вулканиты	3.09	8.06	8.06	6.64	6.77	5.46	0.98	3.66	6.89	2.71	2.1	2.03	3.88	3.65
Средние вулканиты	0.05	0.14	0.15	0.22	0.11	0.09	0.02	0.04	0.18	0.15	0.13	0.1	0.15	0.19
Осадочный слой	0.24	0.28	0.31	0.36	0.28	0.19	0.05	0.21	0.28	0.19	0.36	0.25	0.21	0.33
Граниты	7.55	19.76	24.6	35.1	22.63	14.69	4.28	11.51	18.02	12.41	12.03	10.53	9.97	8.66
Гранодиориты	1.35	3.38	4.29	6.68	4.88	2.3	0.74	1.89	3.7	3.12	1.67	2.24	2.98	2.01
Сиениты	23.17	28.57	34.35	30.9	19.48	13.7	4.11	15.49	21.93	16.38	11.4	18.62	18.73	14.5
Метапесчаники	1.38	3.95	4.39	4.34	2.55	2.84	0.66	1.37	4.25	1.2	1.08	0.93	2.25	2.77
Парагнейсы, сланцы	4.42	13.66	10.69	9.67	7.67	7.14	1.67	3.47	12.63	6.57	4.24	5.25	9.6	8.89
Гранито-гнейсы	10.62	23.7	22.29	18.7	15.29	15.1	3.26	6.05	14.13	7.07	6.53	5.66	9.77	11.87
Метариолиты	1.51	16.01	13.78	22.73	15.32	11.31	1.17	3.91	He опр.	6.92	He опр.	5.8	6.3	He опр.
Метабазиты	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Гранито-гнейсовый слой	5.61	15.73	14.39	14.2	10.79	9.26	2.21	4.8	11.86	6.69	5.35	5.55	8.16	8.14

шая часть масс Y и лантаноидов в верхней части континентальной коры находится в породообразующих минералах. Но вместе с тем, они показывают, что доли масс этих элементов, сконцентрированные в редкоземельных минералах значительны даже в геохимическом отношении. Резерв Y и лантаноидов, сконцентрированный в этих минералах огромен. Не считаться с ним нельзя не только из-за ценности отмеченных элементов, но и из-за их токсичности.

Список литературы

Григорьев Н.А. Введение в минералогическую геохимию. Екатеринбург: УрО РАН. 1999. 302 с.

Григорьев Н.А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785-792.

Григорьев Н.А. Ниобаты и танталаты как носители ниобия и тантала в верхней части континентальной коры // Уральский геологический журнал. 2004. № 3. С. 37-50.

Маслов А.В., Ронкин Ю.Л., Крупенин М.Т. и др. Нижнерифейские тонкозернистые алюмосиликокластические осадочные образования Башкирского мегантиклинория на Южном Урале: состав, эволюция, источники сноса // Геохимия. 2004. № 6. С. 648-669.

Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 182 с.

Тейлор С.Р., Мак-Леннон С.М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. С. 379.

Wedepohl K.H. The Composition of the Continental Crust // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1995. № 7. V. 59. P. 1217-1232.