Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 2

ГЕОХИМИЯ

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН, А. И. ТУГАРИНОВ и Н. В. ТУРАНСКАЯ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ В МОНАЦИТАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 4 IV 1955)

Изучение распределения редких земель в породообразующих минералах и разностях, встречающихся в пегматитовых выделениях, представляет собой одну из интереснейших геохимических задач. Незначительность различий в химических свойствах отдельных редкоземельных элементов и присутствие среди них элементов, способных в известных условиях менять свою нормальную валентность, позволяет рассматривать всю эту группу элементов и содержащие их минералы в качестве весьма чувствительного индикатора геохимических процессов.

Одним из первых на это обстоятельство обратил внимание В. И. Вернадский (1). Он указывал на необходимость детального изучения состава редкоземельных минералов и недостаточную обоснованность перенесения данных о химическом составе разностей, встречающихся в пегматитовых выделениях, на породообразующие минералы. За последние два десятилетия было выполнено достаточно большое число исследований, посвященных экспериментальному изучению распределения редкоземельных элементов в минералах.

Накопление этих данных стало возможным благодаря крупным успехам, достигнутым за это время при разработке методов количественного определения индивидуальных редкоземельных элементов и, в частности, благодаря успешному применению для этих целей рентгено-спектрального анализа. Распределение редких земель в монацитах изучалось в ряде работ (2–8). Анализ результатов этих работ мог бы представить большой интерес для решения вопроса, поставленного В. И. Вернадским. К сожалению, однако, данные о распределении редких земель в монацитах, полученные различными авторами, выполнены с различной степенью точности и достоверности. Так например (что отмечалось уже рядом исследователей), в работах Гольдшмидта и Томассена (2), так же как и К. К. Матвеева (3), работавшего в той же лаборатории, несомненно занижены цифры, характеризующие относительные содержания La. Резко отличаются от всех прочих данные по содержанию Pr в монацитах в определениях И. Б. Боровского и В. И. Герасимовского (7). Создается впечатление, что они завышены. Некоторые недоумения может вызвать цифра, характеризующая содержание La в монаците, проанализированном В. Н. Протопоповым (6), и т. д.

В связи с вышесказанным в основу настоящего исследования было решено положить результаты выполненных в нашей лаборатории рентгено-спектральных анализов монацитов разных провинций и разного генезиса. Рассмотрение этих данных в совокупности с материалами, известными из литературных источников, позволяет, как нам кажется, сделать некоторые достаточно общие выводы о распределении редких земель в монацитах различного генезиса и степени постоянства состава редких земель в них. Были подвергнуты изучению монациты различного генезиса и различных провинций, полученные из Минералогического музея

им. А. П. Карпинского, из коллекций Г. Т. Кравченко. В. С. Чурикова, С. Д. Попова и др. Всем этим товарищам и организациям пользуемся случаем выразить нашу признательность. Рентгено-спектральные анализы минералов проводились на вакуумном фокусирующем спектрографе, при помощи приемов, используемых в нашей лаборатории (9).

Таблица 1

Распределение редких земель в монацитах

№№ пп.	Район	La/Nd	Ce/Nd	Pr/Nd	Sm/Nd	Gd/Nd	Примечание	Источник
1	Аннерод							
2	Нарест							
3	Рамскер	0,5	2,1	0,33	0,29	0,17		(4)
4	Лиллехольт							
5	Ляндсверк							
6	Керарфед							
7	Тарака	1,15	2,3	0,32	—	—	Из гранита	
8	"	1,45	2,3	0,43	—	—		
9	Ю. Урал	1,47	2,3	0,44	—	—	Из пегматита	
10	"	1,40	2,0	0,40	—	—	" "	(7)
11	Урускиская	2,0	2,3	0,57	—	—	Из гранита	
12	Коунрад (Прибалхашье)	4,6	4,2	1,2	—	—	" "	
13	" "	3,5	4,2	0,53	—	—	" "	
14	Байрон-бэй	1,3	2,3	0,28	0,19	—	Из пегматита	
15	Скоттедал	1,3	2,4	0,29	0,20	—	" "	
16	Норманвилль	0,9	1,85	0,26	0,19	—	" "	
17	Олари	1,58	2,3	0,28	0,20	—	" "	
18	Кинг I	1,45	2,6	0,28	0,25	—	" "	(8)
19	Пильбара	1,17	2,5	0,32	0,27	—	" "	
20	Эверард	1,48	2,5	0,26	0,22	—	" "	
21	Станнум	1,25	2,5	0,29	0,20	—	" "	
22	Альпы	1	2,5	0,38	0,20	0,17		(4)
23	Сев. Карелия	0,29	1,9	0,25	0,29	—		(6)
24	Кокола Турку	1,23	1,92	0,38	0,23	0,29	Из гранита	(4)
25	Импилахта	1,07	1,59	0,38	0,36	—	Из пегматита	
26	Бразилия	1,25	2,4	0,26	0,17	0,12	Из гранита	
27	"	1,0	2,0	0,26	0,23	0,28	Из пегматита	
28	Боршевочный кряж	1,4	2,5	0,27	0,16	0,105	Из гранита (среднее по 44 опред.)	
29	" "	1,0	2,1	0,25	0,23	0,15	Из пегматита (среднее по 7 опред.)	
30	Мадагаскар	0,8	1,7	—	0,23	0,15	Из пегматита	
31	Карелия	0,95	1,9	0,25	0,55	0,36	" "	
32	"	0,9	1,8	0,26	0,58		" "	
33	Украина, Остропольский	1,25	2,5	0,27	0,15	0,10	Из гранита	
34	Украина, б. Торговицы	1,2	2,3	0,27	0,16	0,10	" "	
35	Украина, Кривой Рог	1,45	2,4	0,28	0,16	0,11	" "	
36	Украина, Приазовье	1,32	2,33	0,27	0,16	0,11	Из пегматита (среднее по 8 опред.)	
37	Украина, Остропольский	1,45	2,6	0,26	0,14	0,08	Из пегматита	
38	Украина, б. Торговицы	1,25	2,3	0,26	0,15	0,09	" "	
39	Корея	1,35	2,65	0,28	0,15	0,105	" "	
40	Бодайбо	1,4	2,8	0,28	0,16	0,16	" "	
41	Алдан	1,9	3,0	0,28	0,10	0,16		
42	Урал	1,4	2,5	0,26	0,16	0,12	Из гранита	
43	"	2,2	3,4	0,30	<0,1	—	Из пегматита	
44	"	3,9	5,2	0,45	<0,10	—	Из карбонатной жилы	
45	Средняя Азия	1,7	3,05	0,29	<0,10	—	Из кварцевой жилы	
46	Центр. Казахстан	3,6	5,2	0,36	<0,10	—	Из гидротермально	
47	" "	4,2	5,5	0,35	<0,10	—	измененных пегматитов	
48	" "	4,0	5,2	0,37	<0,10	—	Из кварцевой жилы	

Точность определения относительного содержания редкоземельных элементов составляет около 10%.

Полная сводка данных о составе редких земель в монацитах различного генезиса, включающая как результаты наших измерений (№№ 26—48), так и литературные материалы, представлена в табл. 1. Содержание Nd, валентность которого, как известно, не претерпевает изменений, в смеси редких земель условно принято за единицу.

Рассмотрение данных табл. 1 и рис. 1 позволяет сделать следующие выводы.

Все «породообразующие» монациты, полученные из искусственных шлихов протолочек гранитов самых различных провинций (Украина, Урал, Забайкалье, Бразилия), показывают удивительное постоянство состава редких земель, не выходящее за пределы точности измерения.

Вместе с тем оказывается справедливым предположение В. И. Вернадского об отсутствии тождественности состава редких земель в одних и

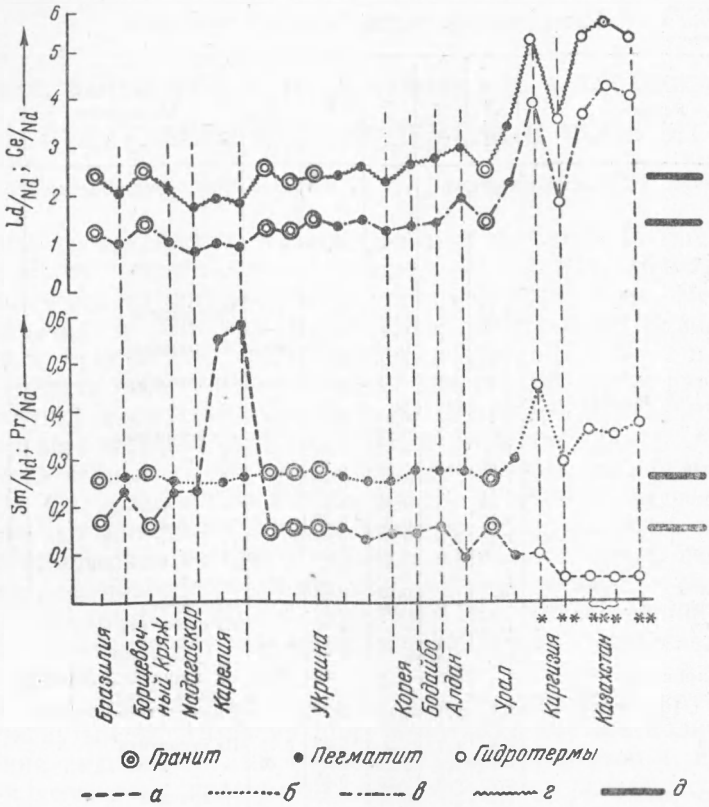


Рис. 1. Распределение редких земель в монацитах. *а*: Sm/Nd, *б*: Pr/Nd, *в*: La/Nd, *г*: Ce/Nd, *д*—величина отношения содержания пары редкоземельных элементов, характерная для монацита из гранита. * —из карбонатной жилы; ** — из кварцевой жилы; *** —из гидротермально измененных пегматитов

тех же минералах различного генезиса. Так, монациты пегматитов разбиваются на две отчетливо различающиеся группы минералов:

а) монациты, отличающиеся от тех же минералов гранитов заметным обогащением Sm и более тяжелых редких земель и падением содержания La и Ce (Забайкалье, Борщевочный кряж, Бразилия, Мадагаскар, Карелия);

б) монациты, состав которых вполне аналогичен монацитам гранитов, с которыми пегматиты генетически связаны (Украина, Якутия и Корея).

Монациты гидротермально измененных пегматитов и монациты, найденные в карбонатных и кварцевых жилах (в последних двух случаях представляющие минералогическую редкость), резко отличаются от всех остальных в сторону, противоположную монацитам пегматитов первого («гранитного») типа, а именно: содержание в них La и Ce резко возрастает, а Sm падает до величин, трудно поддающихся количественному определению.

Заслуживает специального упоминания, что во всех обнаруженных

на опыте случаях изменения в распределении редких земель в монаците при изменении состава редких земель в минерале наблюдается либо согласное друг с другом уменьшение относительного содержания La и Ce при одновременном увеличении содержания Sm, либо обратная картина. При этом отношение La/Ce остается практически постоянным. Что касается Pr, то его относительное содержание в монацитах различного генезиса изменяется очень незначительно, но в ту же сторону по отношению к Nd, что и для La и Ce. Это, конечно, совершенно закономерно.

Упомянутые тенденции в изменении состава редких земель монацитов можно было бы понять, если допустить, что они являются результатом дифференциации редких земель при образовании остаточного расплава (приведшего к созданию пегматитов) и возникновении гидротермальных растворов.

Косвенным подтверждением такого объяснения может служить факт существования пегматитов второго типа — с монацитами, распределение редких земель в которых близко к гранитному типу. Такие пегматиты распространены на Украине, Якутии, где их образование не сопровождалось процессами рудообразования — интенсивной гидротермальной деятельностью. В этих условиях дифференциация редких земель не происходит вовсе или проявляется в чрезвычайно слабой степени. Иными словами, не исключена возможность того, что обнаружение в пегматитах монацитов, в которых соотношение редких земель резко отличается от такового в породообразующих монацитах гранитоидов, может рассматриваться, как своеобразный критерий потенциальной рудоносности гранитоида, с которым данный пегматит генетически связан*.

С этой точки зрения часто наблюдающееся постоянство состава редких земель в монацитах гранитоидов, вероятно, указывает на исключительное сходство термодинамических условий их образования, при которых кристаллизация монацита из расплава сопровождалась захватом редких земель в строго постоянных соотношениях.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
30 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Вернадский, ДАН, сер. А, 35 (1929). [2] V. M. Goldschmidt, L. Thomassen, Skr. Vid. Selsk. Oslo, Mat.-naturv. Kl., № 5 (1924). [3] К. К. Матвеев, Изв. АН СССР, ОМЕН, 1329 (1931). [4] P. Bearth, Schweiz. Min. Petr. Mitt., 14, 442 (1934). [5] T. Sahama, V. Vähätalo, Bull. Comm. Geol. Finlande, No. 126, 50 (1941). [6] В. Н. Протопопов, Мат. ЦНИГРИ, Геохимия, № 5, 30 (1940). [7] И. Б. Боровский, В. И. Герасимовский, ДАН, 49, № 5, 362 (1945). [8] A. W. Wylie, Austral. J. appl. Science, 1, No. 1 (1950). [9] Э. Е. Вайнштейн, Н. В. Туранская, Журн. аналит. хим., 8, 6, 346 (1953).

---

* Труднее объяснить причину противоположного пегматитам изменения состава редких земель в «гидротермальных» монацитах. Предположение, что наблюдаемый эффект вызван дифференциацией редких земель при образовании гидротерм, благодаря которой с водными растворами уходят главным образом легкие редкие земли цериевой подгруппы, находится в противоречии с данными Гольдшмидта и Ранкама о преимущественном накоплении в карбонатах жильных тел иттриевых редких земель. Поскольку последняя объясняется изоморфным вхождением редких земель иттриевой группы в кальцийсодержащие минералы (карбонаты) в силу большей близости их ионных радиусов (R^{+2}_{Ca} = 0,05; R^{+3}_{Sm} = 1,11; R^{+3}_{Yb} = 1,00 Å), то относительное увеличение цериевых редких земель в гидротермальных монацитах указывает, повидимому, лишь на характер распределения редких земель среди жильных минералов, а не на общее изменение состава редких земель в гидротермах. Однако последнее предположение также нельзя считать окончательным. Оно требует для своего подтверждения дополнительных исследований.