

УДК 551

**ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКЕАНЕ**

© 2004 г. А. В. Дубинин

*Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН**117997 Москва, Нахимовский проспект, 36**E-mail: geochem@geo.sio.rssi.ru*

Поступила в редакцию 24.11.2003 г.

В работе кратко рассмотрены современные представления о геохимии редкоземельных элементов (РЗЭ) в океане, включая химические свойства РЗЭ, которые определяют их миграционную способность в природных процессах, охарактеризованы источники РЗЭ в океане. Показано поведение РЗЭ в зоне смешения река–море, фракционирование растворенных и взвешенных РЗЭ в океанской воде в аэробных и анаэробных условиях. Изменчивость состава РЗЭ в донных отложениях пелагиали является отражением их фракционирования в океанской воде, как следствие океанской дифференциации вещества. Рассмотрено распределение РЗЭ в терригенных, аутигенных, гидротермальных и биогенных составляющих осадков: глинах, костном детрите, барите, филлипсита, оксигидроксидах железа и марганца (железомарганцевых конкрециях и микроконкрециях), гидроксофосфате железозакальция, диатомеях и фораминиферах.

Редкоземельными элементами принято называть группу из 15 элементов – от лантана до лютеция с зарядом ядра 57–71. Уникальная близость химических свойств этих элементов связана с достройкой внутренней 4f электронной оболочки, что в ряду редкоземельных элементов приводит к уменьшению атомного радиуса (лантаноидное сжатие). В химических соединениях в природе редкоземельные элементы отдают преимущественно три электрона (кроме церия и европия, которые вследствие реакций окисления-восстановления меняют степень окисления на 4+ и 2+ соответственно). Уменьшение размера атомов и трехзарядных ионов с ростом заряда ядра приводит к медленному изменению свойств лантаноидов, которое не отмечается ни в одной другой группе элементов (кроме актиноидов). Но большая часть группы актиноидов является искусственно полученными элементами и не имеет такого значения в геохимии, как редкоземельные элементы. Вследствие лантаноидного сжатия последние элементы ряда приближаются по размеру атомов и трехзарядных ионов к иттрию, который рассматривается как ближайший аналог редкоземельных элементов. Как более распространенный в природе, иттрий часто замещается тяжелыми РЗЭ (от гадолиния до лютеция), которые получили название “иттриевые земли”. В противоположность им легкие РЗЭ (от лантана до европия) получили название “цериевые земли”. В настоящее время оба эти названия устарели, “цериевые земли” называют легкими РЗЭ, а “иттриевые” – тяжелыми РЗЭ. В отдельных случаях выделяют средние РЗЭ, в английском варианте – middle rare

earth elements, под которыми обычно рассматривают РЗЭ от самария до гольмия включительно.

Распространенность редкоземельных элементов в природе – прекрасное подтверждение правила Оддо-Гаркинса: четные элементы имеют более высокие кларковые содержания, чем нечетные. Кроме того, четные элементы состоят из большего количества изотопов (Ce – 4, Nd – 7, Sm – 7, Gd – 7, Dy – 7, Er – 6, Yb – 7), нечетные, исключая La, Eu, Lu, у которых по два стабильных изотопа, имеют по одному изотопу, а прометий в природе не имеет ни одного стабильного изотопа. Чтобы уловить тонкие нюансы в изменении состава РЗЭ в природных процессах, необходимо исключить влияние их разной распространенности. Это достигается нормализацией изучаемых составов РЗЭ на состав РЗЭ в хондритах или в сланце. В первом случае вариации составов РЗЭ принято рассматривать в гипогенных процессах, так как состав РЗЭ в хондритах, как считается, отражает их состав в протопланетном веществе. Во втором случае вариации составов РЗЭ рассматриваются в гипергенных процессах относительно среднего состава магматических, метаморфических и осадочных пород, который, как предполагают, наиболее полно отражается в составе сланцев или глинах докембрийских платформ. Наиболее часто для нормализации используют Австралийский постархейский сланец (PAAS) или Северо-Американский сланец (NASC), хотя на сегодняшний день предпочтительными являются данные по глинам Русской платформы (табл. 1).

РЗЭ относят к элементам-гидролизатам, поскольку их ионы легко гидролизуются в водных растворах. В ряду лантаноидов рН гидролиза ме-

Содержания редкоземельных элементов (г/т) в сланцах, глинах, верхней континентальной коре и хондритах

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Северо-Американский сланец (NASC)	32	73	7.9	33	5.7	1.24	5.2	0.85
Австралийский постархейский сланец (PAAS)	38.2	79.6	8.83	33.9	5.55	1.08	4.66	0.774
Глины Русской платформы	37.5	74.8	8.6	32.2	6.2	1.30	5.21	0.79
Мировой сланец	41	83	10.1	38	7.5	1.61	6.35	1.23
Верхняя континентальная кора	30	64	7.1	26	4.5	0.88	3.8	0.64
Хондрит	0.31	0.808	0.122	0.60	0.195	0.0735	0.259	0.0474
	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Источник данных	
Северо-Американский сланец (NASC)	<u>5.2</u>	1.04	3.4	0.5	3.1	0.48	Gromet et al., 1984	
Австралийский постархейский сланец (PAAS)	4.68	0.991	2.85	0.405	2.82	0.433	McLennan, 1989	
Глины Русской платформы	4.88	0.96	2.78	0.41	2.73	0.41	Мигдисов и др., 1994	
Мировой сланец	5.5	1.34	3.75	0.63	3.53	0.61	Piper, 1974	
Верхняя континентальная кора	3.5	0.80	2.3	0.33	2.2	0.32	Тейлор, Мак-Леннан, 1988	
Хондрит	0.322	0.0718	0.210	0.0324	0.209	0.0322	Boynnton, 1984	

Примечание. Содержание для диспрозия в Северо-Американском сланце (NASC) получено, исходя из содержаний тербия и гольмия в сланце и тербия, диспрозия и гольмия в хондритах.

няется от 8 у лантана до 6.2 у лютеция. Как можно видеть, РЗЭ, подвергаясь гидролизу, могли бы разделяться в природных растворах, рН которых варьирует шире. Но, учитывая низкие содержания РЗЭ в породах и природных водах, подвижность лантаноидов в природных процессах контролируется не растворимостью их соединений, а способностью к комплексообразованию с неорганическими и органическими лигандами. Для трехвалентных РЗЭ эта способность возрастает с уменьшением ионного радиуса от легких к тяжелым РЗЭ, что отражается в росте содержания тяжелых РЗЭ относительно легких в ряде природных вод и растворов нейтрального и щелочного типа (речная и океанская вода). Ограничение подвижности РЗЭ связано с их сорбцией на твердых частицах в результате формирования ионных пар на поверхности частиц или с соосаждением при образовании твердых фаз за счет все той же сорбции на формирующейся твердой фазе и последующего изоморфного замещения. Из неорганических комплексов для РЗЭ наиболее значимы карбонатные и фосфатные в морских, речных и озерных водах; хлоридные и фторидные – в гидротермальных растворах. Периодичность изменения величин констант устойчивости комплексов соединений РЗЭ при заполнения электрона-

ми на четверть 4f слоя получило название “эффект тетрадь” [Masuda, Ikeuchi, 1979; McLennan, 1994; Kawabe et al., 1999; Ohta, Kawabe, 2001].

Церий и европий могут менять степень окисления в природных процессах, в результате чего отделяться от остальных РЗЭ. Церий легко окисляется до степени 4+ в растворах речных и морских вод, имея изобарно-изотермический потенциал реакции окисления близкий по величине к таковому для марганца ( $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ ) и восстанавливается, как и марганец, в анаэробных условиях [Moffett, 1990; Bau, 1999; Ohta, Kawabe, 2001]. Поведение церия при его сорбции на оксигидроксидных поверхностях в океане совпадает с поведением тория, степень окисления которого 4+ и не меняется в природных процессах (рис. 1). Величину фракционирования церия относительно трехвалентных РЗЭ обычно называют аномалией церия и рассчитывают как

$$Ce_{an} = 2 \times Ce/Ce^{NASC} / (La/La^{NASC} + Pr/Pr^{NASC}),$$

где NASC – Северо-Американский сланец (см. табл. 1). Представленный вариант расчета величины аномалии церия не единственный. Вместо праэодима (или при отсутствии данных о его количестве) используют неодим, при этом иногда

увеличивая значимость данных по лантану, рассчитывая по формуле:

$$\text{Ce an} = \frac{\text{Ce}/\text{Ce}^{\text{NASC}}}{(2/3 \times \text{La}/\text{La}^{\text{NASC}} + 1/3 \times \text{Nd}/\text{Nd}^{\text{NASC}})}$$

В любом случае, исходя из формул, для Северо-Американского сланца величина аномалии церия будет равна 1.

При обычных для гипергенных процессов температурах европий не восстанавливается. По расчетам [Sverjensky, 1984] восстановление европия может происходить в иловой воде морских осадков в анаэробных условиях и при повышенных температурах, например, в гидротермальном процессе. В анаэробных условиях, по-видимому, существует единственное свидетельство об аномальном поведении европия. Положительная аномалия европия обнаружена во флюиде в системе базальт–морская вода атолла Муруороа в условиях, когда отношение порода/вода велико, а вода просачивается через базальты и собирается для анализа из пробуренных скважин [Guy et al., 1999]. В магматических, метаморфических и гидротермальных процессах для европия степень окисления 2+ – обычное состояние. Величина фракционирования европия оценивается как для церия, только вместо лантана, празеодима и неодима в расчетах фигурируют соседи европия самарий и гадолиний, при отсутствии данных о последнем обычно рассматривается величина отношения Eu/Sm.

#### ИСТОЧНИКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКЕАНЕ

В качестве доминирующего источника редкоземельных элементов в океане считается взвешенный и растворенный речной сток. Подчиненное значение могут иметь эоловый источник, гальмиролиз магматических пород, гидротермальный источник и ледниковый сток [Балашов, Лисицын, 1968; Гурвич и др., 1980].

**Взвешенный речной сток** по составу РЗЭ может отражать состав пород водосборного бассейна реки, но чем больше бассейн и разнообразие пород его представляющих, тем больше состав взвешенного вещества напоминает состав сланца или глин платформ [Martin et al., 1976; Keasler, Loveland, 1982; Sholkovitz, 1995; Dupre et al., 1996; Rachold et al., 1996]. Растворенный сток РЗЭ (фракция обычно меньше 0.45 мкм) представлен истинно растворенной формой и коллоидной составляющей, которая в основном состоит из коллоидов железа (органических и неорганических). Чем больше pH речных вод, тем меньше содержание растворенных РЗЭ и в большей степени состав РЗЭ отличается от состава сланца. Увеличение pH приводит к сорбции легких РЗЭ на части-

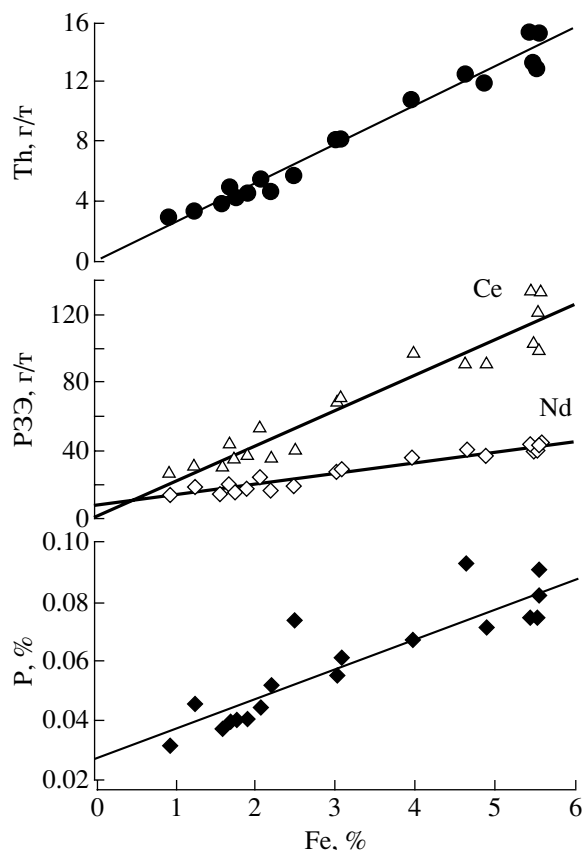


Рис. 1. Зависимость содержаний фосфора, церия, неодима и тория от содержаний железа в осадках трансатлантического профиля [Дубинин, Розанов, 2001].

цах взвеси в большей степени, чем тяжелых РЗЭ, изменяя состав РЗЭ растворенного стока. Именно химические свойства РЗЭ в растворах определяют состав растворенных РЗЭ в речной воде, а не состав пород дренируемых областей [Goldstein, Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1993, 1995].

В эстуариях, в зонах смешения морских и речных вод уже при небольшом увеличении солености (до 6‰) происходит значительное уменьшение содержаний РЗЭ в растворенной части, причем легкие РЗЭ удаляются из раствора в большей степени, чем средние и тяжелые [Hoyle et al., 1984; Sholkovitz, 1993, 1995]. Это связано с сорбцией РЗЭ на образующихся в результате смешения с морскими водами коллоидах солей органических кислот и оксигидроксидов железа. В то же время происходит окисление церия, образующаяся аномалия церия не подчиняется законам консервативного смешивания.

Полный состав РЗЭ в эоловой взвеси стал известен относительно недавно [Sholkovitz et al., 1993; Greaves et al., 1994, 1999]. Ранее в эоловой взвеси изучались содержания отдельных редкоземельных элементов [Балашов, Лисицын, 1968;

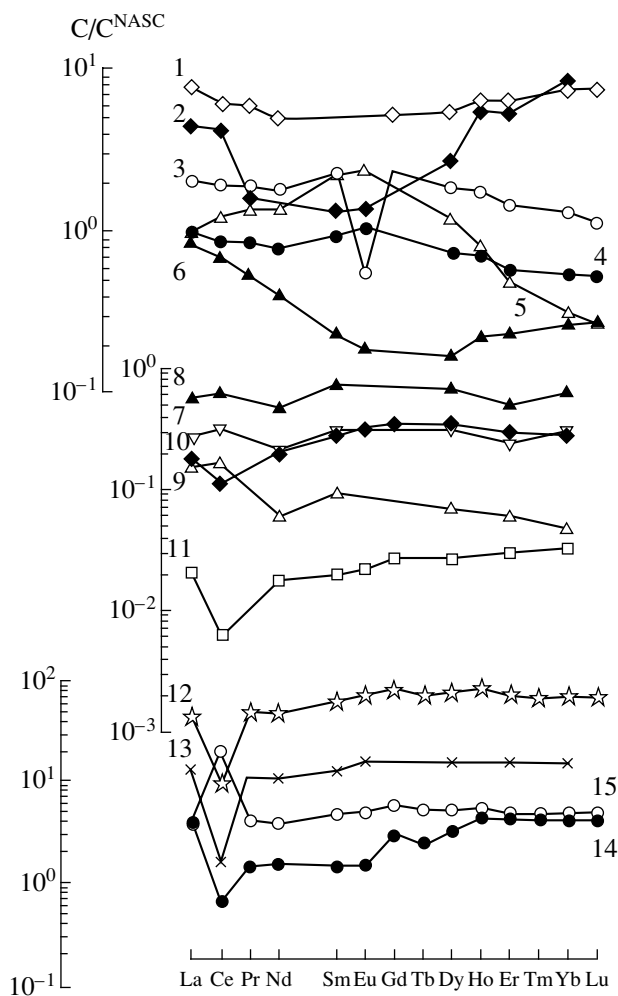


Рис. 2. Нормализованные на сланец составы РЗЭ.

1 – фракция осадков, обогащенная баритом ( $Ba = 14\%$ ) [Fagel et al., 1997]; 2 – захороненный в осадках барит [Guichard et al., 1979]; 3 – смектит; 4 – илит; 5 – каолинит; 6 – хлорит [Fagel et al., 1997]; 7–9 – филлипсит, Южная котловина [Дубинин, 2000]; 10 – раковины диатомей [Elderfield et al., 1981a]; 11 – карбонатная матрица фораминифер Атлантического океана [Palmer, 1985]; 12 – костный детрит, Южная котловина Тихого океана [Дубинин, Свальнов, 2001]; 13 – гидроксофосфаты железа-кальция [Дубинин, 2001]; 14 – фосфорит гайота Wodejebato, Тихий океан; 15 – Fe-Mn корка гайота Wodejebato [Богданов и др., 1998].

Гурвич и др., 1980]. Отмечалось влияние пыли Сахары на состав растворенных РЗЭ в поверхностном слое вод Атлантического океана [Elderfield, Greaves, 1982]. От 1 до 3% от общего содержания РЗЭ переходит из эоловых частиц в океанскую воду, причем средние РЗЭ переходят в большей степени. Анализ поверхностных вод Тихого океана на разрезе от Азии до Калифорнии ( $24^{\circ}$ – $32^{\circ}$  с.ш.) показал влияние эоловой взвеси, состоящей из лессовой пыли, на состав растворенных и взвешенных РЗЭ вплоть до  $180^{\circ}$  (линии перемены дат). Сравнивая потоки РЗЭ в океан с

речным стоком и эоловой пылью, авторы статьи [Greaves et al., 1994] считают, что он может составлять от 30 до 130% от речного.

**Ледниковый сток** представлен обломочным терригенным материалом, разносимым тающими льдами. Его влияние на состав растворенных и взвешенных РЗЭ океанских вод не изучено.

Нет данных и о масштабах поступления РЗЭ в океан с вулканокластикой. Вулканогенный материал попадает в океан из атмосферы в виде пеплов при извержении вулканов, а также при подводном извержении. Как показали исследования [Дубинин, 2000], при полной цеолитизации вулканокластики в окисленных осадках океана ее состав и содержания РЗЭ не наследуются в филлипситах. Не наследуют филлипситы РЗЭ из глубинных океанских вод. Состав РЗЭ филлипситов подобен сланцу (рис. 2) и, возможно, сформирован под суммарным влиянием обменного комплекса твердых фаз осадка – глинистого вещества и оксигидроксидов железа.

Содержания редкоземельных элементов в гидротермальных флюидах современных подводных гидротермальных систем достигают целых микрограммов на килограмм раствора. Их состав характеризуется обогащением легкими РЗЭ и особенно европием (рис. 3). Европий в гидротермальном флюиде при температуре  $300^{\circ}$ – $400^{\circ}\text{C}$  и  $\text{pH} \sim 3$  находится в степени окисления 2+. Считается, что состав РЗЭ гидротермального флюида формируется при взаимодействии магматических пород океанского дна с морской водой при повышенной температуре. В процессе гидротермального воздействия устойчивость породообразующих минералов изменяемых пород (а именно они в большей степени, особенно в основных породах, определяют состав РЗЭ) уменьшается в направлении кислый плагиоклаз  $\rightarrow$  основной плагиоклаз и для темноцветных породообразующих минералов: биотит  $\rightarrow$  амфибол  $\rightarrow$  пироксен  $\rightarrow$  оливин. Накопление легких РЗЭ относительно тяжелых РЗЭ в гидротермальных флюидах подводных гидротерм может быть обусловлено не только источником РЗЭ, а и более высокой устойчивостью хлоридных и фторидных комплексных соединений легких РЗЭ относительно тяжелых, а также, возможно, близостью ионных радиусов последних к главным минералообразующим элементам осаждающихся гидротермальных сульфидов. Содержание РЗЭ во флюидах возрастают с увеличением температуры раствора и уменьшением  $\text{pH}$  [Michard et al., 1983; Michard, 1989; Mitra et al., 1994; James et al., 1995; Bau, Dulski, 1999; Douville et al., 2002; Римская-Корсакова, Дубинин, 2003].

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ  
В ОКЕАНСКОЙ ВОДЕ

На континентальных шельфах осаждаются порядка 93% терригенного материала, поставляемого реками [Лисицын, 1978]. Потеря основной части взвешенного терригенного материала приводит к осаждению большей части РЗЭ в виде взвеси. И хотя в результате сорбции и соосаждения на оксигидроксидах и солях органических кислот железа происходит извлечение растворенных РЗЭ при смешении пресных речных и соленых морских вод, доля растворенных РЗЭ неизменно возрастает по направлению к пелагиали и достигает там порядка 95% от общего содержания РЗЭ в океанской воде [Балашов, Лисицын, 1968; Гурвич и др., 1980; Bertram, Elderfield, 1993; Sholkovitz et al., 1993]. Содержания РЗЭ в океанской воде составляют от нескольких долей единиц до десятка наннограммов в литре, их изменения подчиняются циркумконтинентальной зональности [Tachikawa et al., 1999; Дубинин, Розанов, 2001]. Это связано с тем, что в морской воде происходит обмен между растворенными РЗЭ и сорбированным комплексом терригенной (и эоловой) взвеси. Уменьшение количества терригенной взвеси при удалении в пелагиаль приводит к преобладанию растворенных форм РЗЭ, состав которых контролируется способностью РЗЭ к комплексообразованию. Содержание растворенных РЗЭ с глубиной возрастает иногда в несколько раз и коррелирует с содержанием растворенного кремнезема. Отрицательная аномалия церия формируется в поверхностных водах океана как результат окисления церия (рис. 4, 5). Окисление церия происходит одновременно с окислением марганца в верхней толще океанских вод, причем возникающий дефицит церия в составе растворенных РЗЭ компенсируется наличием положительной аномалии в составе взвешенных РЗЭ [Masuzawa, Koyama, 1989; Bertram, Elderfield, 1993; Sholkovitz et al., 1993; Lerche, Nozaki, 1998; Tachikawa et al., 1999]. В случае, если происходит восстановление марганца в зоне кислородного минимума при переходе от аэробных условий к анаэробным – в Черном море, во впадинах с повышенной соленостью в Средиземном море, во впадине Кариакто и заливе Саанич (Saanih Inlet) восстанавливается и церий [De Baar et al., 1988; German, Elderfield, 1989, 1990; Schijf et al., 1991; Bau et al., 1997]. Окисление церия в аэробной зоне приводит к преимущественному его извлечению взвесью (рис. 6). В зоне восстановления марганца происходит восстановление церия и переход его обратно в растворенное состояние, что приводит к появлению в анаэробной зоне положительной аномалии церия.

Появление повышенных для океанской воды содержаний взвешенного вещества, сформиро-

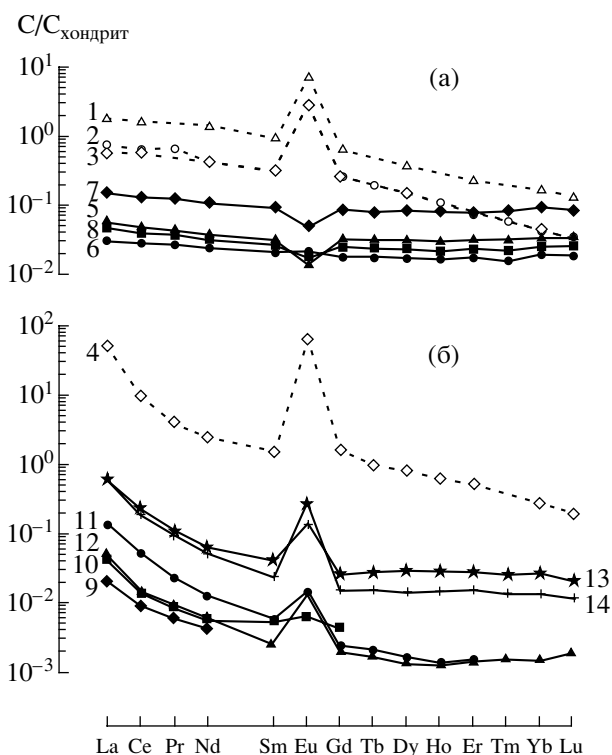


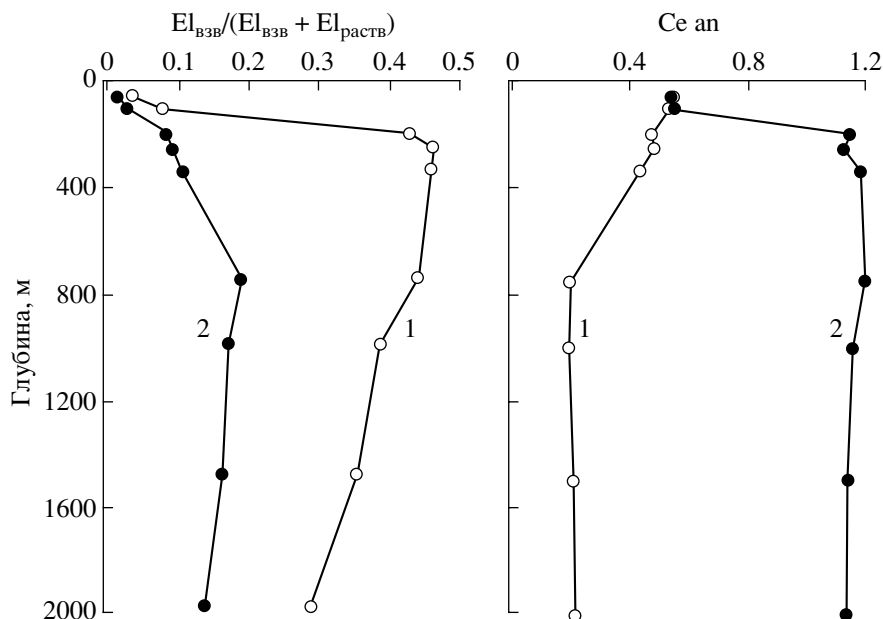
Рис. 3. Составы РЗЭ в гидротермальном флюиде и сульфидных минералах, нормализованные на состав РЗЭ в хондритах.

а – поля ТАГ и Брокен Спур; б – поле Рейнбоу. 1–4 – гидротермальные флюиды: 1 – ТАГ [Mitra et al., 1994]; 2,3 – Брокен Спур [James et al., 1995; Bau, Dulski, 1999]; 4 – Рейнбоу [Douville et al., 2002]; 5–14 – сульфидные минералы (номера образцов) (5 – 3348-3-4; 6 – 3384-1-2; 7 – 3393-2; 8 – 3393-7-2; 9 – 3840-2-8; 10 – 3840-3-3; 11 – 3840-4-6; 12 – 3844-2-10; 13 – 3848-1-96; 14 – 3848-6-13 [Римская-Корсакова, Дубинин, 2003]).

ванного в основном при окислении восстановленного железа гидротермального флюида в зонах разгрузки гидротерм, приводит к извлечению растворенных РЗЭ, как из флюида по мере его разбавления океанской водой, так и из окружающих вод [Murphy, Dymond, 1984; German et al., 1990; Rudnicki, Elderfield, 1993; Sherrell et al., 1999]. Для РЗЭ взвеси характерна отрицательная аномалия церия, которая затем наследуется в таких гидротермально-осадочных донных отложениях океана, как металлоносные осадки (рис. 7). Вблизи выхода гидротерм в составе взвеси фиксируется положительная аномалия европия, которая также иногда наследуется металлоносными осадками в осевой части спрединговых зон.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ  
В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОКЕАНА

Трансформации состава РЗЭ в растворенном состоянии и во взвеси находят свое отражение в океанских осадках. Наименее изменены составы



**Рис. 4.** Изменение форм марганца, церия и величины цериевой аномалии в Саргассовом море [Sholkovitz et al., 1994]. а – изменение доли лабильной части взвеси относительно суммы содержаний элементов в растворенной форме и лабильной форме взвеси: 1 – Mn, 2 – Ce; б – величина аномалии церия: 1 – растворенная форма, 2 – лабильная взвешенная форма.

РЗЭ относительно сланца по периферии океана в области развития терригенных отложений. Некоторую специфику в состав РЗЭ могут вносить лишь локальные источники вулканогенного материала. Чем ближе к берегу и чем более грубообломочный материал представлен в осадках, тем больше вероятность сохранения состава РЗЭ исходных пород источника сноса [Стрекопытов, Дубинин, 1996]. В случае поступления вулканогенного материала или продуктов его выветривания в условиях пелагического осадконакопления состав РЗЭ осадков практически полностью наследует состав исходных пород. В частности, это отмечено в осадках пригавайского района в Тихом океане (рис. 8). Ближайшие к островам осадки станций 685, 686 и 641 практически полностью повторяют состав РЗЭ базальтов с характерной для них положительной европиевой аномалией. При удалении от источника вулканогенного материала (станции 677 и 678) или разбавлении его биогенным карбонатом (станция 629, 64%  $\text{CaCO}_3$ ) особенности состава базальтов постепенно сглаживаются.

Содержание РЗЭ в терригенных осадках возрастает в ряду пески – алевролиты – глины. Связано это, прежде всего, с растущей сорбционной поверхностью частиц отложений в этом ряду. С увеличением доли тонких фракций в осадках пелагиали океанов растет общее содержание РЗЭ. Поведение РЗЭ в океанском литогенезе достаточно подробно рассмотрено на профилях через северо-западную и северо-восточную котловины Тихого

океана [Стрекопытов и др., 1995, 1999], через северную приэкваториальную часть Тихого океана [Дубинин и др., 1997], через зону развития металлоносных осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия [Дубинин, Волков, 1986, 1988], в Атлантическом океане на субширотном профиле по  $22^\circ$  с.ш. [Дубинин, Розанов, 2001]. В результате этих исследований было показано, что распределение РЗЭ подчиняется циркумконтинентальной зональности. При переходе от зоны терригенных отложений в пелагиаль с возрастанием доли растворенных РЗЭ в океанской воде в осадках вместе с общим ростом содержаний РЗЭ увеличивается доля легких РЗЭ. Вариации доли легких РЗЭ (ЛРЗЭ) относительно тяжелых (ТРЗЭ) в нормализованном на сланец (NASC) виде можно представить как:

$$\begin{aligned} (\text{ЛРЗЭ}/\text{ТРЗЭ})^{\text{NASC}} = & (\text{La}/\text{La}^{\text{NASC}} + \\ & + 2 \times \text{Pr}/\text{Pr}^{\text{NASC}} + \text{Nd}/\text{Nd}^{\text{NASC}})/(\text{Er}/\text{Er}^{\text{NASC}} + \\ & + \text{Tm}/\text{Tm}^{\text{NASC}} + \text{Yb}/\text{Yb}^{\text{NASC}} + \text{Lu}/\text{Lu}^{\text{NASC}}). \end{aligned}$$

Вследствие окисления церия на взвеси его содержание в осадках растет, опережая легкие РЗЭ. Для красных пелагических глин океана обычно характерны положительная аномалия церия и повышенные содержания средних РЗЭ, что является следствием накопления лантаноидов из океанских вод гидрогенными оксигидроксидами железа, а для церия еще и оксигидроксидами марганца (см. рис. 7, 9). В Атлантическом океане в нор-

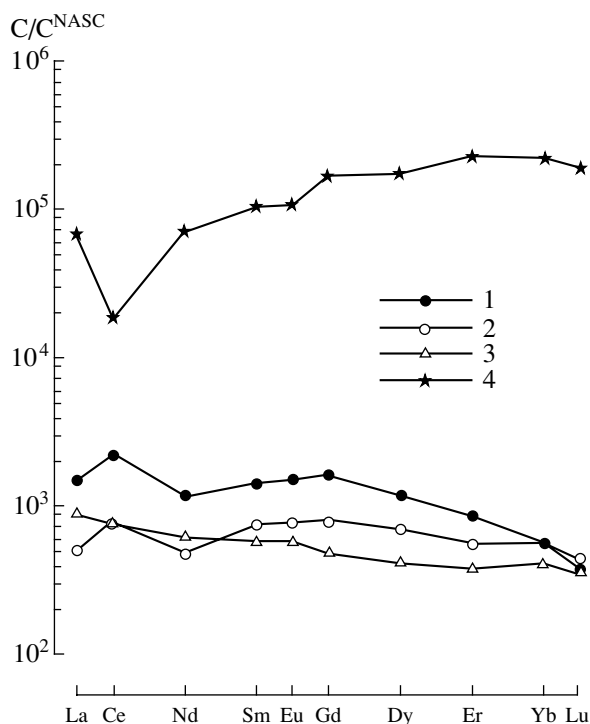


Рис. 5. Составы РЗЭ, нормализованные на сланец, в воде Саргассова моря [Sholkovitz et al., 1994].

1–3 – РЗЭ во взвеси: 1 – извлекаемые 25% уксусной кислотой, 2 – смесью 2М HCl и 1М HNO<sub>3</sub>, 3 – смесью концентрированных HCl, HNO<sub>3</sub> и HF при 100°C; 4 – РЗЭ, растворенные в морской воде.

мальном пелагическом процессе осадконакопления максимально возможное накопление церия и средних РЗЭ относительно сланца завершается в зоне Канарской и Северо-Американской котловин в красных пелагических глинах. При дальнейшем снижении скорости осадконакопления в основном за счет удаленности от континентов в осадках происходит инверсия в составах РЗЭ при дальнейшем росте их содержаний. В составе РЗЭ уменьшается доля легких РЗЭ, появляется значительная отрицательная аномалия церия. Как показали исследования [Волков, Ягодинская, 1979; Toyoda et al., 1990; Стрекопытов и др., 1999], эти трансформации состава связаны с накоплением фосфора в осадках в основном в виде костного детрита. Костный детрит, в основном находясь на границе вода–дно, накапливает РЗЭ растворенных (глубинных) океанских вод в весьма значительных количествах за счет сорбции (см. рис. 2) [Elderfield, Paggett, 1986; Батулин и др., 1986; Дубинин, Свальнов, 2001]. Примером таких осадков могут служить отложения поднятия Маркус-Неккер в Тихом океане (см. рис. 9). Черты составов растворенных РЗЭ океанских вод имеют и другие осадки океана биогенного происхождения – карбонатные и кремнистые илы (см. рис. 2). Они отличаются очень низкими содержаниями РЗЭ, по-

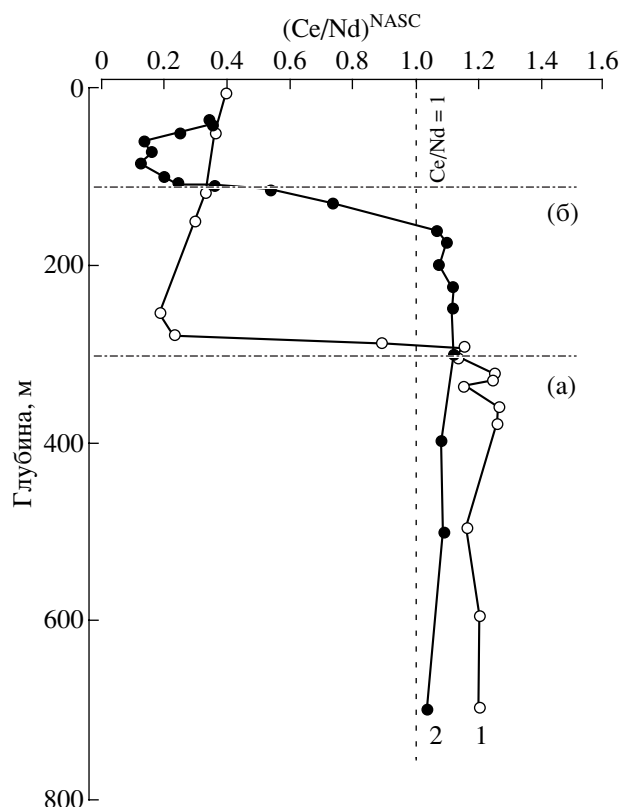


Рис. 6. Изменение аномалии церия в составе растворенных РЗЭ в бассейнах с анаэробными условиями:

1 – впадина Кариако, 2 – Черное море [De Baar et al., 1988; Schijf et al., 1991].  $(Ce/Nd)^{NASC} = (Ce/Ce^{NASC})/(Nd/Nd^{NASC})$ . Горизонтальные линии соответствуют глубине границы между аэробной и анаэробной зонами во впадине Кариако (а) и Черном море (б).

скольку присутствие биогенного карбоната и кремнезема в осадках приводит к существенному их снижению [Elderfield et al., 1981a; Palmer, 1985; Дубинин, Розанов, 2001].

На нормальные процессы седиментации в океанах (циркумконтинентальная, климатическая и вертикальная зональности) накладывается поступление вещества в результате зарождения новой коры в зонах срединно-океанских хребтов, внутриплитного магматизма и субдукции. Помимо выноса вулканокластического материала, влияние которого уже было рассмотрено на примере района Гавайских островов, большую роль в геохимии РЗЭ в осадках океанов играет поставка вещества в гидротермальном процессе, непосредственно связанном с вулканической деятельностью. В зонах выхода гидротермального флюида на поверхность дна формируются залежи сульфидных руд – преимущественно пирита, халькопирита, сфалерита и пирротина. Сульфиды, несмотря на значительные количества РЗЭ в кислых (рН ~ 3) горячих ( $t \sim 300^\circ\text{--}360^\circ\text{C}$ ) флюидах, не

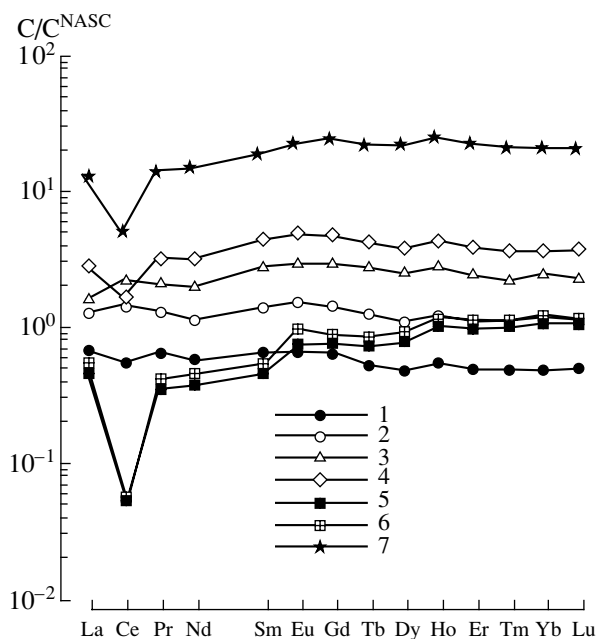


Рис. 7. Составы РЗЭ в осадках океана.

1 – карбонатно-терригенный ил, станция 3840, гор. 0–2 см, Атлантический океан; 2 – красная пелагическая глина северо-восточной части Тихого океана, станция 6175, гор. 0–1 см; 3 – красная пелагическая глина Южной котловины Тихого океана, станция 34, гор. 0–2 см; 4 – пелагическая глина с повышенным содержанием костного детрита, Тихий океан, станция 6177, гор. 0–2 см; 5, 6 – металлоносные осадки ВТП, станция 45: 5 – гор. 0–10 см, 6 – 365 см; 7 – глинистый ил с примесью гидротермального материала, Южная котловина Тихого океана, станция 35. Данные взяты из работ [Стрекопытов и др., 1999; Дубинин, Розанов, 2001; Дубинин, Свальнов, 2001], также использованы наши неопубликованные материалы.

накапливают РЗЭ (см. рис. 3) и, видимо, не играют большой роли в аккумуляции РЗЭ в отложениях океанов. Гораздо большее влияние на геохимию РЗЭ в океане имеют взвешенные оксигидроксиды железа, которые образуются в результате окисления железа, поступающего в составе гидротермального флюида. Выпадение из растворов взвеси оксигидроксидов железа сопровождается процессами сорбции РЗЭ из океанских глубинных вод. Состав РЗЭ во взвеси характеризуется отрицательной аномалией церия и дефицитом легких РЗЭ [Murphy, Dymond, 1984; German et al., 1990; Rudnicki, Elderfield, 1993; Sherrell et al., 1999]. Осаждение такой взвеси на океанское дно на фоне океанской пелагической седиментации приводит к образованию металлоносных осадков. Их определяют как осадки с содержанием железа в виде рентгеноаморфных окислов и гетита более 10% на бескарбонатное вещество, и отличающихся повышенным содержанием марганца и других переходных металлов и пониженным – алюминия, титана, тория, галлия и других. Ареалы рас-

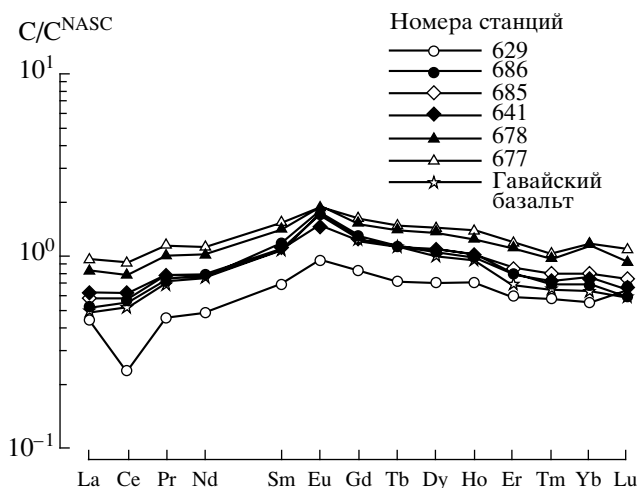


Рис. 8. Составы РЗЭ осадков около Гавайских островов [Стрекопытов, Дубинин, 1996].

пространения металлоносных осадков особенно велики в Тихом океане в районе Восточно-Тихоокеанского поднятия [Мигдисов и др., 1979; Гурвич, 1998]. В Индийском океане металлоносные осадки известны в районе тройного сочленения, в Атлантическом океане они развиты только в узкой долине Срединно-Атлантического хребта, хотя влияние гидротермального привноса вещества ощущается во всей приосевой зоне [Кронен, 1982; Дубинин, Розанов, 2001].

Поскольку количество сорбированных РЗЭ океанских вод на оксигидроксидах железа зависит от времени взаимодействия, а следовательно, от расстояния до источника гидротерм, содержание РЗЭ в металлоносных осадках – величина переменная [Дубинин, Волков, 1986, 1988]. Чем ближе к источнику, тем меньше содержание РЗЭ, тем больше вероятность появления в составе РЗЭ металлоносных осадков положительной аномалии европия (см. рис. 7).

Более глубокое понимание поведения РЗЭ в осадках океана дает представление о распределении РЗЭ между отдельными фазами в пелагических осадках. Океанские пелагические осадки – образования полигенные, в их составе присутствуют терригенная, биогенная, гидрогенная, вулканогенная и гидротермальная составляющие, которые характеризуются своим составом РЗЭ (см. рис. 2). Кроме того, процессы диагенеза приводят к появлению новых минеральных образований. К ним можно отнести барит, цеолиты, железомарганцевые микроконкреции, апатит. Общие закономерности, установленные на основе корреляционного анализа для осадков Тихого [Стрекопытов и др., 1999] и Атлантического океанов [Дубинин, Розанов, 2001] (см. рис. 1), показывают, что РЗЭ связаны в основном с фосфором и железом. Но если железо в осадках присутству-



ет в виде оксигидроксидов и в составе алюмосиликатов терригенного и вулканогенного происхождения, то фосфор может быть представлен биогенным апатитом, входит в состав органического и терригенного вещества, быть сорбированным на оксигидроксидах железа, а также находится в виде гидроксиофосфатов железа-кальция. Подвижность РЗЭ в постседиментационных условиях зависит от стабильности фаз осадков, в состав которых они входят.

Исследовать распределение РЗЭ между минеральными фазами в осадках пытались с помощью гранулометрического анализа [Волков, Ягодина, 1979; Tlig, 1982; Tlig, Steinberg, 1982; Toyoda et al., 1990]. В результате разделения осадков Индийского океана на 8 фракций было показано, что более крупные фракции (>35, 35–20 и 20–5 мкм) представлены в основном опалом и кальцитом биогенного происхождения и имеют в своем составе отрицательную аномалию церия, которая в тонких фракциях (2–5, 1–2, 0.5–1, 0.2–0.5 и <0.2 мкм), содержащих глинистые минералы и оксигидроксиды, переходит в положительную. В осадках с гидротермальной компонентой в тонких фракциях имеется отрицательная аномалия церия, и состав РЗЭ подобен металлоносным осадкам [Tlig, 1982; Tlig, Steinberg, 1982]. Анализ фракций пелагических осадков Тихого океана (<10 и >10 мкм) позволил выяснить, что РЗЭ накапливаются во фракции с биогенным апатитом [Волков, Ягодина, 1979]. Разделение на шесть фракций пелагической красной глины показало, что максимальное накопление РЗЭ совпадает с накоплением биогенного фосфора (фракция 38–100 мкм) [Toyoda et al., 1990].

Второй метод, часто применяемый для изучения распределения РЗЭ между минеральными фазами в осадках, – селективное их выщелачивание. Трудность интерпретации данных, полученных с помощью метода вытяжек химическими реагентами, связана с низкой селективностью вытяжек по отношению к легко растворимым аутигенным минералам осадков. Результаты изучения химического состава реакционноспособной (растворимой) части осадка зависят от концентрации кислоты (соли) в применяемой вытяжке, окислительно-восстановительных свойств реактива, соотношения жидкой и твердой фаз, длительности обработки и крупности зерен осадочного материала [Дубинин, Стрекопытов, 2001]. Несмотря на эти ограничения, с помощью вытяжек можно определить условно реакционноспособные (лабильные) РЗЭ, которые потенциально могут участвовать в диагенетических процессах. Примером может служить изучение состава железомарганцевых конкреций и микроконкреций вместе с составом реакционноспособной части вмещающих осадков [Elderfield et al., 1981a; Дубинин, Стрекопытов, 1994; Дубинин, 1996; Дубинин, Свальнов, 1996;

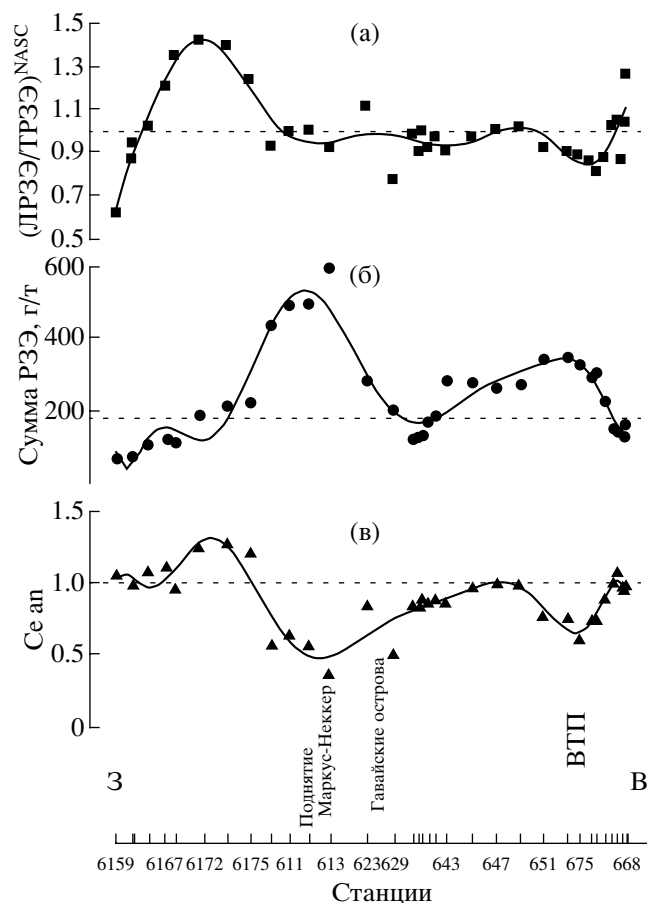


Рис. 9. Вариации состава РЗЭ в осадках профиля от Японских островов до Калифорнийского залива [Стрекопытов и др., 1999].

а – отношение легких РЗЭ к тяжелым  $(LP3Э/TP3Э)^{NASC}$ ; б – сумма РЗЭ (в пересчете на бескарбонатное вещество); в – величина аномалии церия. Пунктирной линией показаны значения для сланца NASC.

Дубинин и др., 1997 и др.]. Другим примером может служить исследование поведения церия в глинистых илах с примесью гидротермального материала, содержание которого постепенно увеличивается вниз по колонке (рис.10). Вне зависимости от типа вытяжки трехвалентные РЗЭ на 88–98% переходят в раствор. Высокий выход РЗЭ в вытяжки свидетельствует о преобладании сорбированной формы в их составе. Полное удаление вытяжкой Честера оксигидроксидов марганца и слабокристаллизованных оксигидроксидов железа приводит к тому, что в осадке остаются, помимо алюмосиликатного материала, также и оксигидроксиды железа. Причем если в валовом осадке на горизонтах 12–15 и 20–25 см имеется отрицательная аномалия церия, в остатках от вытяжек она уже положительная, а к нижним частям колонки она постепенно вместе с увеличением примеси гидротермального материала становится отрицательной, свидетельствуя о преобладании в

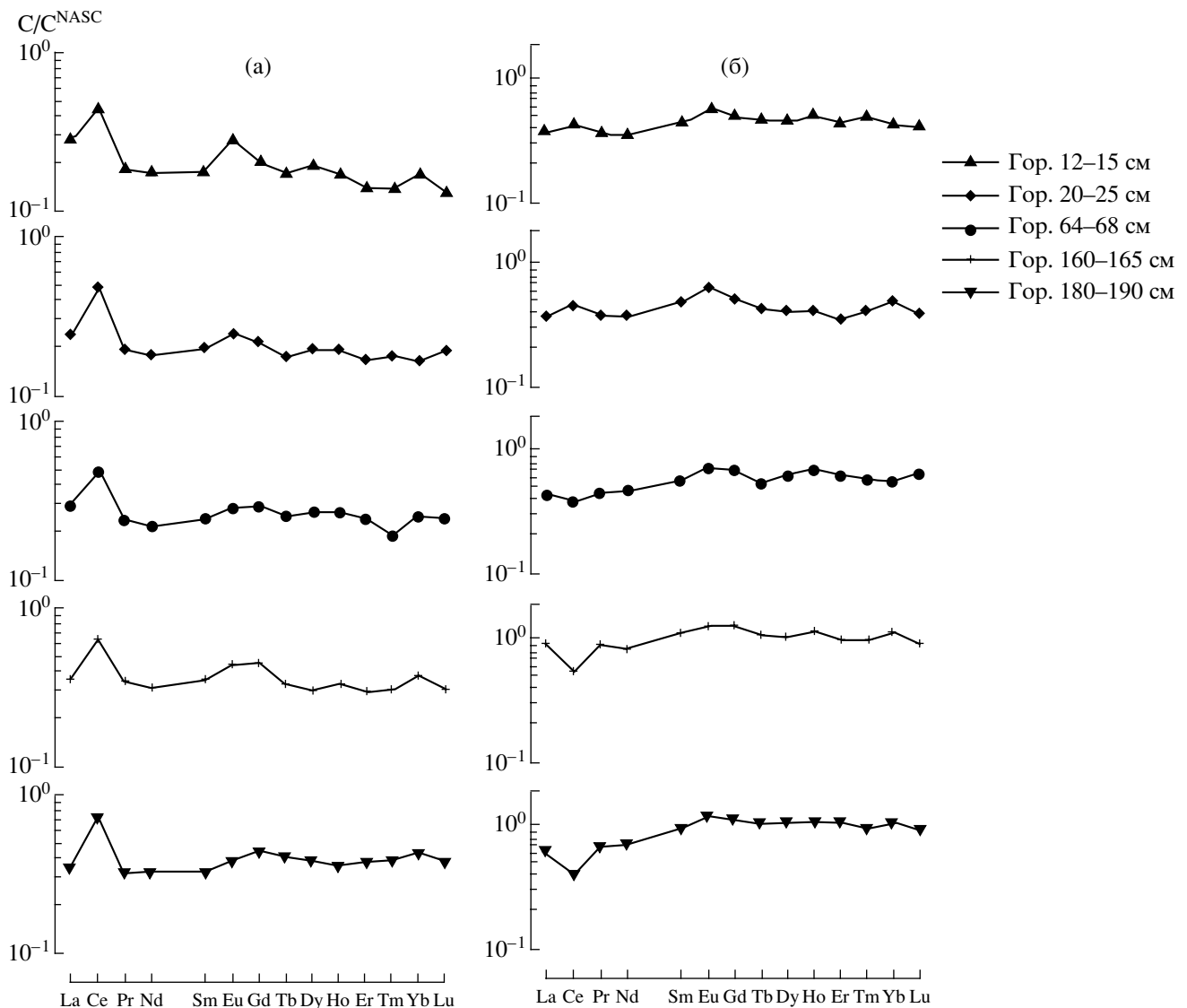


Рис. 10. Составы РЗЭ, нормализованные на сланец, в остатках из осадков после вытяжек.

а – 3.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, б – 1M NH<sub>2</sub>OH × HCl + 25% CH<sub>3</sub>COOH. Станция 35, Южная котловина Тихого океана [Дубинин, Свальнов, 2000б].

осадках раскристаллизованных гидротермальных оксигидроксидов железа.

Положительная аномалия церия появляется в остатках после вытяжки 3.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Волков и др., 1980]. Ее возникновение связано с оксигидроксидами Mn(IV), которые нерастворимы в данной вытяжке в отличие от оксигидроксидов железа. Отсюда следует, что часть церия связана с оксигидроксидами марганца, по-видимому, благодаря сопряженным процессам окисления Mn<sup>2+</sup> → Mn<sup>4+</sup> и Ce<sup>3+</sup> → Ce<sup>4+</sup> в поверхностных океанских водах [Дубинин, Свальнов, 2001].

Другим примером применения вытяжек может служить исследование поведения РЗЭ в процессах восстановительного диагенеза в осадках океана [Дубинин, 1998]. Поведение редкоземель-

ных элементов ранее было изучено в иловых водах осадков прибрежных районов заливов Базардс и Чесапик и пролива Саанич [Elderfield, Sholkovitz, 1987; German, Elderfield, 1989; Sholkovitz et al., 1989, 1992]. Концентрации РЗЭ в иловой воде были в 10–50 раз выше, чем в придонной, и зависели от окислительно-восстановительных условий среды. Изменение концентраций РЗЭ в иловых (и придонных) водах носило сезонный характер и совпадало с периодами развития окислительных и восстановительных условий в осадках (рис. 11) [Sholkovitz et al., 1992]. Колебания содержания РЗЭ связаны с колебаниями содержания железа в иловой воде. С развитием в осадках восстановительных условий в наибольшей степени возрастают содержания церия и легких РЗЭ. При смене восстановительных условий на окисли-

тельные концентрации церия и легких РЗЭ уменьшаются в большей степени, чем тяжелых. Преимущественное возрастание содержаний церия обусловлено его восстановлением и переходом в иловую воду из твердых фаз осадков.

Попытка оценить возможное влияние сезонного изменения содержаний РЗЭ в иловых водах на состав осадка показала, что при коэффициенте распределения РЗЭ в системе осадки–иловые воды около  $10^6$  колебание состава РЗЭ иловых вод не изменит реакционноспособной части осадка [Elderfield, Sholkovitz, 1987; Sholkovitz et al., 1989].

Развитие восстановительных условий в осадках связано с окислением органического вещества, где в качестве окислителя последовательно используются растворенный кислород, нитраты иловых вод, оксигидроксиды марганца (IV), оксигидроксиды железа (III), сульфаты иловых вод [Stumm, Morgan, 1981]. В направлении пелагиали океана рост в осадках содержания оксигидроксидов Fe и Mn сопровождается одновременным уменьшением количества органического вещества, что приводит в конечном счете к невозможности развития восстановительного диагенеза. Вместе с тем, извлечение микроэлементов из океанской воды оксигидроксидами Fe и Mn в ходе пелагической седиментации приводит к росту их содержаний в пелагических осадках. В ходе восстановительного диагенеза оксигидроксидные соединения железа и марганца могут частично растворяться, что должно приводить к перераспределению связанных с ними микроэлементов и, в частности, РЗЭ. Наиболее сильно эти процессы могут проявляться в гемипелагических осадках, где, наряду с достаточным количеством для развития восстановительного диагенеза захороненного органического вещества, присутствуют значительные количества гидрогенных оксигидроксидов железа и марганца. Поведение растворенных РЗЭ на границе окисленных и восстановленных вод во впадине Кариакко, заливе Саанич и Черном море контролируется процессами окисления-восстановления железа и марганца. В окислительных условиях происходит сорбция РЗЭ на взвеси оксигидроксидов Fe и Mn, а в восстановительных – переход их в воду в результате восстановления Fe и Mn [De Baar et al., 1988; German, Elderfield, 1989; Schijf et al., 1991]. Такие же процессы могут идти в осадках.

Перераспределение РЗЭ в процессах раннего диагенеза было рассмотрено в гемипелагических осадках станции 6171, расположенной в Северо-Западной котловине Тихого океана [Дубинин, 1998]. Верхняя часть глинистого ила до горизонта 40 см окислена. Ниже этого горизонта в осадках отмечено диагенетическое перераспределение Mn и Fe, которое проявлено в форме накопления их оксигидроксидов на горизонтах 40–57 (до 13% Mn) и

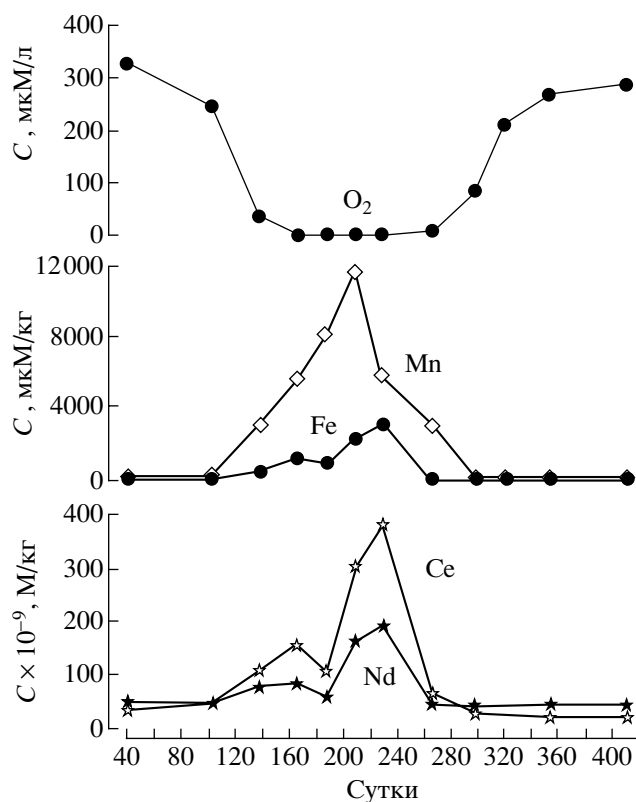
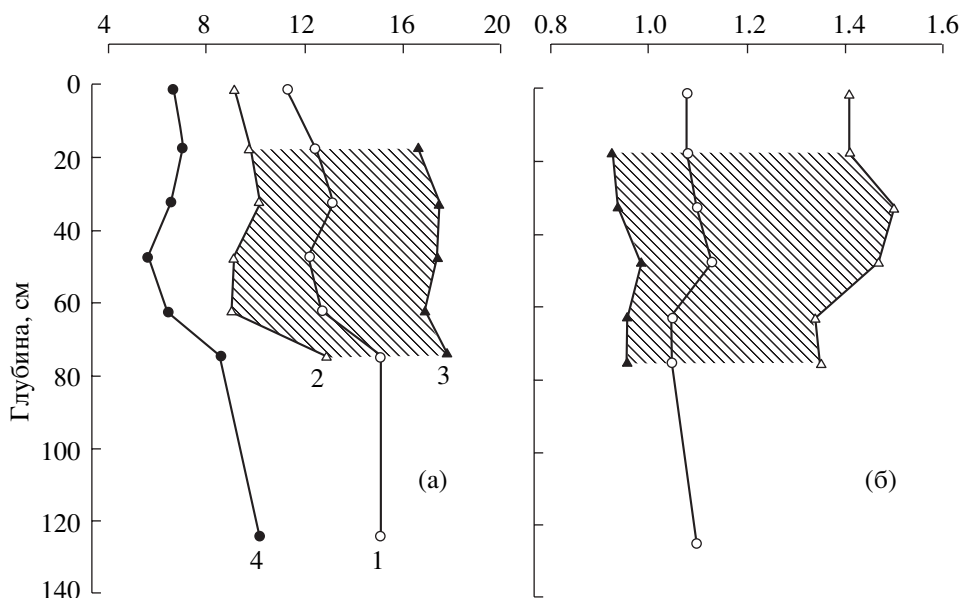


Рис. 11. Изменение содержаний растворенного кислорода, железа, марганца, церия и неодима в придонной воде залива Чесапик [Sholkovitz et al., 1992].

57–67 см (до 6.4% Fe). Ниже горизонта 67 см осадки восстановлены. Наличие 40 см окисленного осадка не позволило перейти восстановленным формам Fe и Mn (а вместе с ними и микроэлементами) в придонную воду. Для выделения и изучения реакционноспособной части осадка был использован реактив Честера, который практически полностью восстанавливает оксигидроксид марганца (IV) и частично растворяет слабокристаллизованные оксигидроксиды железа (III). Около половины всего содержания средних РЗЭ переходили в вытяжку, в наименьшей степени переходил в нее лантан, но и его доля в вытяжке составляла порядка 25%. Алюминий – наименее подвижный элемент в процессах раннего восстановительного диагенеза. Относительно алюминия РЗЭ, за исключением лантана и празеодима, накапливаются в прослоях осадков, обогащенных железом и марганцем. Легкие РЗЭ наименее подвижны в диагенезе. Установлено накопление церия в слоях осадков, обогащенных марганцем и железом, величина аномалии церия достигала 1.50 при фоновых значениях 1.34–1.41 (рис. 12). Накопление фосфатов иловых вод на диагенетическом оксигидроксида железа привело к дополнительному извлечению тяжелых РЗЭ.



**Рис. 12.** Изменение величин (а)  $(LP3Э/TP3Э)^{NASC} (\times 10)$  и (б)  $Ce_{an}$  с глубиной в осадках ст. 6171 [Дубинин, 1998]. 1 – валовая проба, 2 – вытяжка, 3 – остаток, 4 –  $(Fe/P)/10$ . Область, выделенная штриховкой, отражает различие в значениях  $(LP3Э/TP3Э)^{NASC}$  и  $Ce_{an}$  для вытяжки и остатка.

Наиболее полно охарактеризовать поведение РЗЭ в полигенных океанских осадках можно лишь изучив распределение РЗЭ между отдельными их фазами. Если учесть, что многие аутигенные минералы плохо окристаллизованы и содержат много примесей, то проблема их выделения становится трудно разрешимой. Например, на содержание РЗЭ в филлипситах [Piper, 1974; Дубинин, 2000] сильно влияют примеси оксигидроксидов железа и костного детрита, захваченные во время роста филлипситов и которые невозможно отделить механически и химически.

Аутигенные минералы – хемогенные (гидрогенные) и отчасти биогенные новообразования, появившиеся в диагенезе как результат приведения в равновесие системы донный осадок – придонная морская вода – поровые воды. Выделяются две парагенетические ассоциации аутигенных минералов: 1 – связанные с восстановленной зоной в приконтинентальных областях океанов и внутренних морях; 2 – связанные с окисленными осадками пелагических областей океанов. Первые формируются в терригенных и терригенно-карбонатных осадках, где состав РЗЭ близок к сланцевому. По этой причине состав РЗЭ в фосфоритах шельфовых областей не отличается от состава сланца [McArthur, Walsh, 1984].

Состав РЗЭ в осадках пелагических областей формируется в результате совокупного вклада различных по генезису составляющих осадка. Составы глинистых минералов пелагических осадков Индийского океана показаны на рис. 2. Фосфатные фазы в пелагиали океана представлены

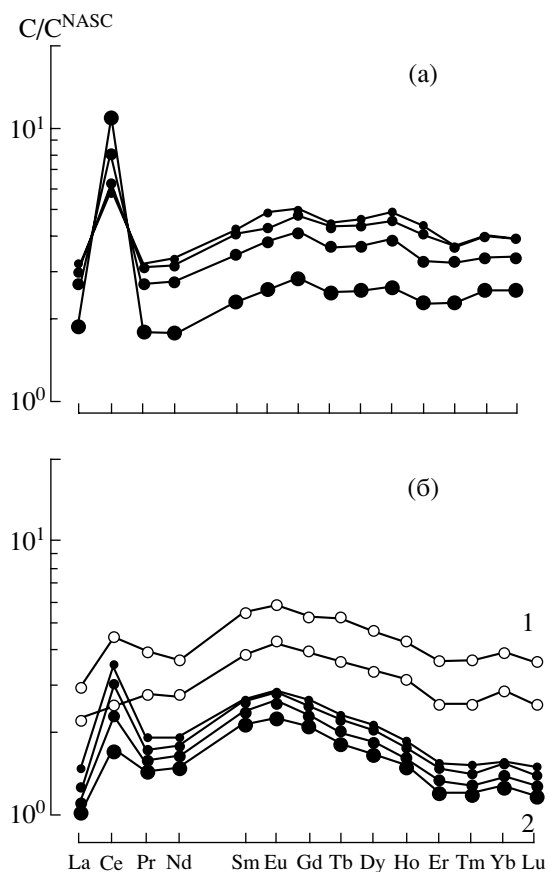
костным детритом, фосфоритами подводных гор и гидроксофосфатами железа-кальция [McArthur, Walsh, 1984; Elderfield, Paggett, 1986; Батулин и др., 1986; Дубинин, 2001; Дубинин, Свальнов, 2001]. Составы их РЗЭ образуются с небольшим фракционированием под непосредственным влиянием растворенных РЗЭ океанских вод, так как всегда характеризуются дефицитом церия и легких РЗЭ (см. рис. 2). Кроме костного детрита, который накапливает РЗЭ в постседиментационных условиях, дефицит церия и состав трехвалентных РЗЭ типа океанских вод имеют другие биогенные фазы в осадках – скелеты фораминифер и диатомей (см. рис. 2). Состав баритов отличается дефицитом средних РЗЭ (см. рис. 2). Такой состав, по мнению [Guichard et al., 1979], является следствием близости радиусов ионов легких РЗЭ к барию и повышенным содержанием тяжелых РЗЭ в океанской воде.

Железомарганцевые оксигидроксиды гидрогенного и гидротермального генезиса формируют свой состав РЗЭ еще во взвешенном состоянии (см. рис. 5). Гидрогенные оксигидроксиды железа и марганца играют, видимо, основную роль при формировании состава растворенных РЗЭ в океане, включая возникновение отрицательной аномалии церия. Состав РЗЭ диспергированных в осадке гидрогенных оксигидроксидов железа и марганца с положительной аномалией фиксируется в субколлоидных фракциях пелагических осадков, а затем и в железомарганцевых корках, микроконкрециях и конкрециях (рис. 13). Железомарганцевые микроконкреции обычные аутиген-

ные образования пелагических осадков. Они – результат постседиментационных диагенетических преобразований и по морфологии, химическому и минеральному составу близки к конкрециям [Addy, 1979; Kunzendorf et al., 1989; Свальнов и др., 1991а, б; Pattan, 1993; Pattan et al., 1994; Дубинин, Свальнов, 1995, 1996, 2000а, б, 2003]. Состав РЗЭ микроконкреций 4-х размерных фракций осадков Южной котловины и северной приэкваториальной части Тихого океана показан на рис. 13, откуда видно, что с увеличением размера микроконкреций составы РЗЭ постепенно меняются в обоих случаях. При этом происходит снижение содержаний трехвалентных РЗЭ с увеличением размера микроконкреций. Поведение церия сильно различается (см. рис. 13). В первом случае, характерном для непродуктивных областей океана, содержание церия, а следовательно, и величина положительной аномалии растет, во втором – характерном для биопродуктивных областей – величина цериевой аномалии, как и содержание самого церия, убывает, причем быстрее, чем трехвалентные РЗЭ. Подобно церию в процессах железомарганцевого рудообразования ведет себя торий и кобальт [Дубинин, Свальнов, 2000а, 2003]. Поведение тория сходно с поведением церия в степени окисления 4+ в сорбционных процессах в водной толще. Кобальт окисляется в верхней части водной толщи океана вместе с марганцем и церием [Moffett, 1990; Moffett, Ho, 1996].

В сходных условиях осадконакопления (например, в пределах одной станции) состав железомарганцевых конкреций и микроконкреций довольно сильно различается. В биопродуктивных районах океана состав микроконкреций по мере их роста приближается к составу макроконкреций и реакционноспособной части вмещающего осадка, отражая все более усиливающееся влияние процессов раннего диагенеза (рис. 14). В непродуктивных районах наибольшее влияние диагенеза проявляется в составе самых мелких фракций микроконкреций. С ростом размера микроконкреций их состав приближается к составу макроконкреций седиментационного типа [Дубинин, Свальнов, 2000а, б, 2003].

С увеличением размера микроконкреций происходит изменение состава оксигидроксидных железомарганцевых образований после их обособления от осадка в связи с усилением роли диагенеза или потока гидрогенного взвешенного вещества (из-за увеличения площади поверхности микроконкреций в связи с увеличением их размера). Направление эволюции состава микроконкреций и тип конкреций зависит от продуктивности поверхностных вод океана, то есть от количества органического вещества, попадающего в осадки с учетом его окисления в толще вод. Для северной приэкваториальной зоны Тихого океана изменчивость состава конкреций связана с придонными

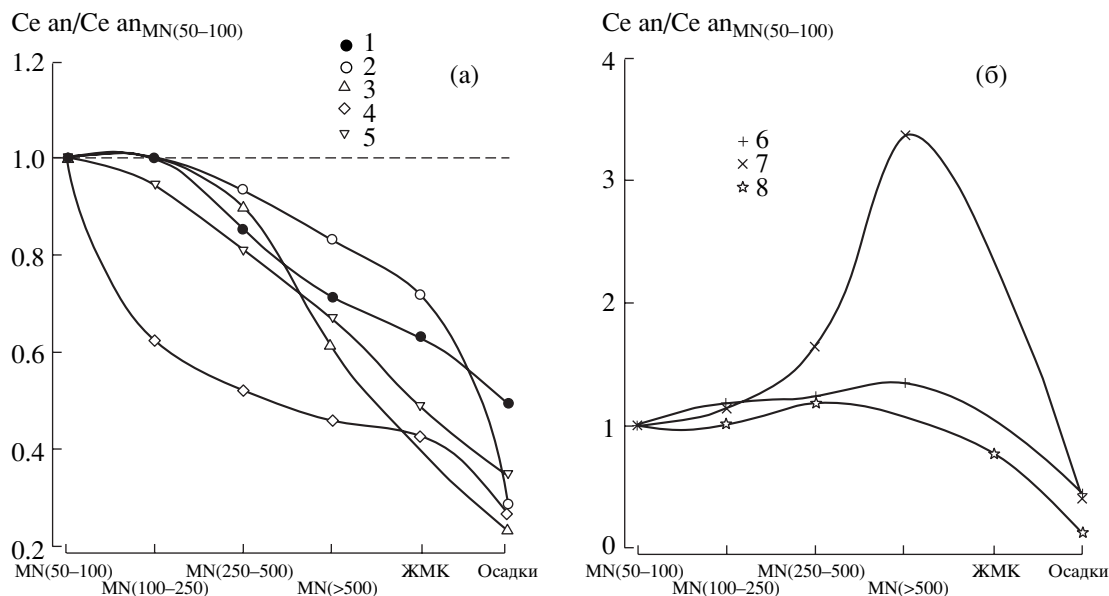


**Рис. 13.** Нормализованные на сланец составы РЗЭ. а – железомарганцевые микроконкреции Южной котловины Тихого океана (непродуктивная область); б – железомарганцевые конкреции и микроконкреции северной приэкваториальной зоны Тихого океана (биопродуктивная область) [Дубинин, Свальнов, 2000б; 2003]; 1 – конкреции, 2 – микроконкреции. Для микроконкреций увеличение величины символа соответствует увеличению размера фракции: 50–100, 100–250, 250–500 и >500 мкм.

течениями и холмистым рельефом дна [Дубинин и др., 1997].

Учитывая, что аккумуляция церия на гидрогенных оксигидроксидах железа и марганца происходит на взвеси (см. рис. 5), можно ожидать, что океанские железомарганцевые конкреции будут иметь положительную аномалию церия. В действительности, эта аномалия, кроме гидрогенных корок, отмечена только в так называемых седиментационных конкрециях с соотношением  $Mn/Fe < 2.5$  [Успенская, Скорнякова, 1991].

В зонах развития гидротермально-осадочных отложений (депрессия Бауер, Гватемальская котловина) в состав конкреций входят оксигидроксиды железа и марганца гидротермального происхождения [Elderfield, Greaves, 1981; Murphy, Dymond, 1984; Дубинин, 1996]. Состав РЗЭ этих отложений формируется в процессе сорбции рас-



**Рис. 14.** Изменение величины  $Ce_{an}$  (нормализованной на  $Ce_{an}$  в самой тонкой фракции Fe-Mn микроконкреций (50–100 мкм)) с увеличением размера микроконкреций, в железомарганцевых конкрециях и реакционноспособной части вмещающих осадков.

а – биопродуктивные области, б – непродуктивные области океана [Дубинин, Свальнов, 2000а, б, 2003 и неопубликованные данные].

1–8 – номера станций: 1 – 3874; 2 – 56; 3 – 3834; 4 – 3911; 5 – 3915; 6 – 35 (гор. 37–40 см); 7 – 35 (гор. 105–110 см); 8 – 2492.

MN – микроконкреции, ЖМК – конкреции, осадки – реакционноспособная часть вмещающих осадков.

творенных РЗЭ глубинных вод с отрицательной аномалией церия и дефицитом легких РЗЭ [Murphy, Dymond, 1984; German et al., 1990; Rudnicki, Elderfield, 1993; Sherrell et al., 1999]. И хотя в этих процессах происходит преимущественное накопление церия и легких РЗЭ, фактор фракционирования не настолько велик, чтобы при нормализации состава гидротермально-осадочных отложений на состав РЗЭ в сланце получить положительную аномалию церия. Костный детрит в пелагических осадках приводит к инверсии аномалии церия, но предположение, что он является причиной наблюдаемой отрицательной аномалии церия в Fe-Mn конкрециях, является маловероятным, так как костный детрит лишь случайно попадает в состав конкреций.

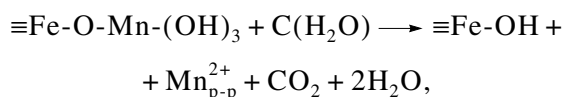
Объяснить различия в составах РЗЭ и, особенно, величину аномалии церия, в конкрециях, микроконкрециях и корках можно было бы процессами сорбции РЗЭ на гидrogenных и гидротермальных оксигидроксидах железа от разных исходных составов растворенных РЗЭ (поверхностных и глубинных) [Дубинин, Волков, 1988]. Однако значительные вариации состава РЗЭ в железомарганцевых образованиях океана известны и вне зон гидротермального влияния. Различия в составе РЗЭ в железомарганцевых конкрециях и микроконкрециях встречены в пределах одной станции в одинаковых условиях потока взвешенного

вещества на дно [Дубинин, Свальнов, 1996, 2000, 2003].

Лантаноиды входят в состав сорбционного комплекса оксигидроксилов железа в железомарганцевых аутигенных образованиях в океане. Изменение состава сорбционного комплекса в диагенезе возможно либо в ходе обменных реакций (например, с протоном при подкислении), либо при растворении фазы, на которой сформировался сорбционный комплекс. В пелагических условиях в осадках при наличии оксигидроксилов Mn(IV) растворение за счет восстановления Fe(III) органическим веществом не происходит. В поровых и придонных водах величина pH незначительно отличается от той, при которой происходило образование сорбированного комплекса гидrogenной взвешенной частицы оксигидроксилов железа и марганца в поверхностных океанских водах. Следовательно, причина в разнообразии составов железомарганцевых аутигенных отложений в осадках не связана с процессами десорбции РЗЭ. Она связана с процессами раннего диагенеза, которые приводят к растворению оксигидроксилов марганца (IV) за счет восстановления органическим веществом. Об этом свидетельствует диагенетическое обогащение как верхнего слоя осадков, так и микроконкреций и конкреций (возрастание величины Mn/Fe).

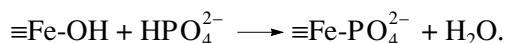
Разнообразие составов РЗЭ в оксигидроксидных отложениях, сформированных в одинаковых усло-

виях, зависит от величины P/Fe, которая растет в процессе диагенеза (рис. 15). При диагенетической переработке гидrogenных сростков оксигидроксидов железа и марганца последний переходит в поровые растворы. Процессы восстановления марганца органическим веществом идут уже во взвеси (см. рис. 4, уменьшение относительного содержания марганца на взвеси с глубиной) и, в сущности, совпадают с таковыми при раннем диагенезе в осадках:

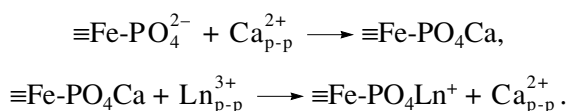


где  $\equiv\text{Fe-OH}$  отражает состав поверхности частиц оксигидроксидов железа.

Вновь образованные поверхности оксигидроксидов железа (из-за удаления оксигидроксидов марганца) сорбируют анионы и катионы, формируя свой сорбционный комплекс. Оксигидроксиды железа необратимо сорбируют фосфат-ион из океанских и поровых вод, тем самым повышая величину P/Fe по реакции:



Подобные процессы происходят не только в ходе восстановительного диагенеза, но и на гидротермальных оксигидроксидах железа. Та же реакция идет на оксигидроксидах железа, образованных в ходе подводного выветривания магматических пород. Кальций сорбируется для компенсации заряда и частично замещается трехвалентными РЗЭ, что приводит к значимой связи между РЗЭ и фосфором [Дубинин, Свальнов, 2003]:



Дополнительная сорбция фосфат-иона влечет дополнительный переход в твердую фазу трехвалентных РЗЭ, которые, в свою очередь, снижают положительную или увеличивают отрицательную аномалию церия. Именно этими химическими реакциями можно объяснить наблюдаемую локальную изменчивость составов РЗЭ в железомарганцевых конкрециях в северной приэкваториальной части Тихого океана [Elderfield et al., 1981a, б; Дубинин и др., 1997]. Рост влияния диагенетического источника приводит к тому, что в составе микроконкреций растет величина P/Fe и уменьшается положительная аномалия церия (см. рис. 15).

Накопление фосфора относительно железа в диагенетических, гидротермальных и, полученных в ходе гальмиролиза вулканических пород, оксигидроксидах железа приводит к дополнительному накоплению кальция и трехвалентных

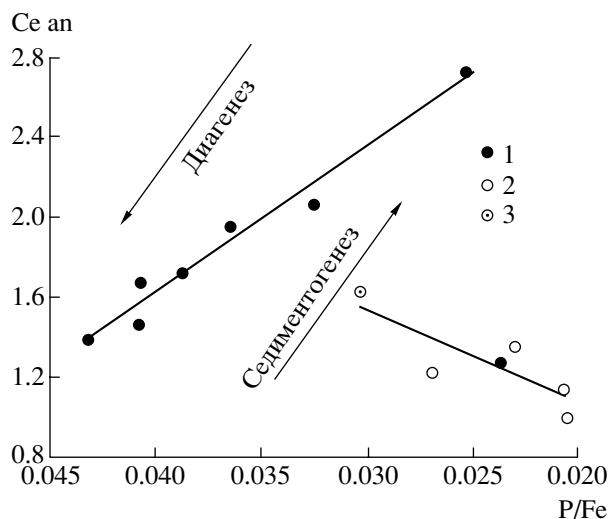
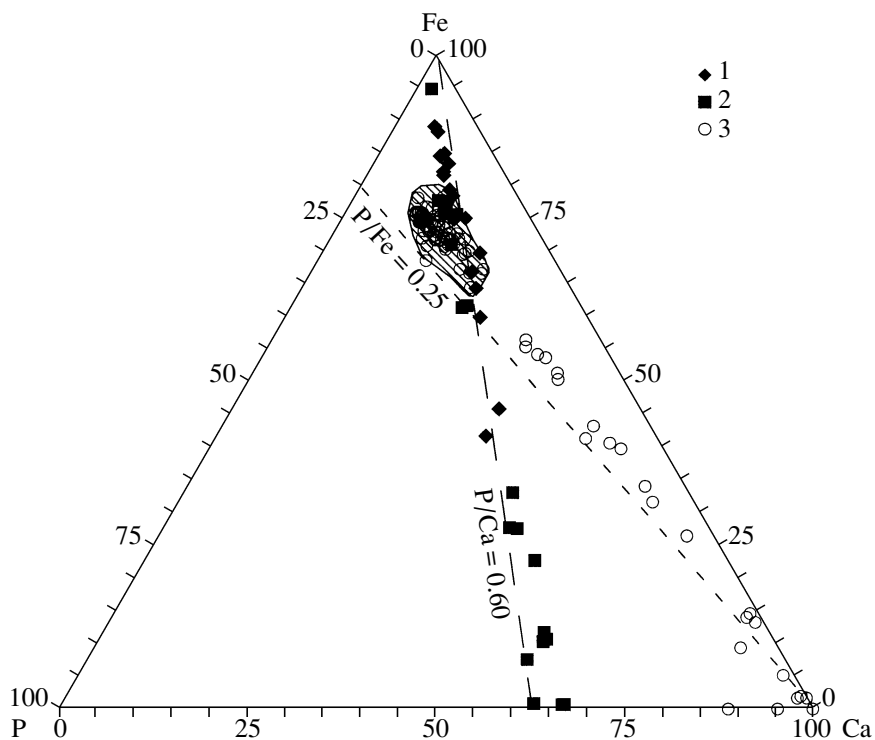


Рис. 15. Соотношение величин аномалии церия (Ce an) и отношения P/Fe в микроконкрециях и конкрециях станций 3911/76, 3915 и 3913-3 [Дубинин, Свальнов, 2003].

1 – микроконкреции; 2 – конкреции; 3 – ядро большой конкреции станции 3915.

лантаноидов, которые связаны в большей степени с фосфором, чем с железом. Связь между трехвалентными РЗЭ и фазой, состоящей из основных фосфатов железа и кальция неоднократно наблюдалась в осадках, конкрециях и микроконкрециях [Elderfield et al., 1981a; Дубинин, Стрекопытов, 1994; Дубинин и др., 1997]. Гидроксофосфаты железа-кальция были обнаружены во фракции >50 мкм пелагических глин Южной котловины с аномально высоким содержанием РЗЭ и отрицательной аномалией церия [Дубинин, 2001]. На рис. 16 показаны составы гидроксофосфатов Fe-Ca на тройной диаграмме в координатах Fe-Ca-P. Как можно видеть, отношение P/Ca в гидроксофосфатах близко к 0.6. Такое соотношение фосфора и кальция соответствует молярному (атомному) отношению этих элементов в апатите  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . На той же диаграмме показан состав гидротермальной взвеси, отобранной на 19° ю.ш. Восточно-Тихоокеанского поднятия [Feely et al., 1996]. Изменение составов взвеси происходит вдоль линии, которая соответствует молярному отношению P/Fe = 0.25. Эта максимально возможная величина P/Fe получена в экспериментах по накоплению фосфора при соосаждении на гидроксиде железа в морской воде [Савенко, 1995]. Взвесь с наибольшим гидротермальным вкладом содержит максимальное количество железа. Поле составов гидротермальной взвеси находится на линии P/Ca = 0.6, и именно эта взвесь может быть источником гидроксофосфатов Fe-Ca в осадках.

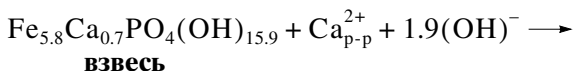
Молярное отношение Fe/Ca/P в гидротермальной взвеси равно 5.8/0.7/1, а в осадках в среднем



**Рис. 16.** Составы гидроксофосфатов Fe-Ca на тройной диаграмме в координатах P-Ca-Fe.

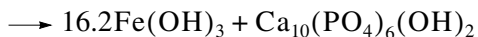
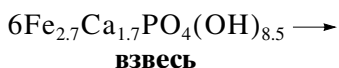
1, 2 – осадки Южной котловины Тихого океана, станция 35: 1 – гор. 37–40 см, 2 – гор. 105–110 см; 3 – гидротермальная взвесь 19° ю.ш. Восточно-Тихоокеанского поднятия [Feely et al., 1996]. Линиями показаны молярные отношения P/Ca = 0.6 (апатит) и P/Fe = 0.25 – максимальное отношение в экспериментах по сосаждению фосфат-иона из морской воды оксигидроксидом железа [Савенко, 1995]. Заштриховано поле составов взвеси с максимальным содержанием железа.

оно равняется 2.7/1.7/1. В ходе **седиментации** происходит сорбция кальция из морской воды и, возможно, в дальнейшем замещение части кальция трехвалентными РЗЭ:



**осадок**

Данные анализа состава гидроксофосфатов в осадках показывают, что эта фаза не устойчива (см. рис. 16). В процессах **диагенеза** происходит распад гидроксофосфатов Fe-Ca на гидроксид железа и апатит по реакции:



**осадок**

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены основные химические свойства, источники и поведение РЗЭ в океанской воде и в

донных отложениях. Предпочтение отдавалось данным, полученным примерно с 1980 г., когда в практику аналитической химии РЗЭ активно внедрялись методы термо-ионизационной масс-спектрометрии, а позже с 1987 г. – масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Последний метод дал возможность получать полные спектры РЗЭ, включая элементы-моноизотопы – Pr, Tb, Ho, Tm. Совершенствование методик позволило определять весьма низкие содержания РЗЭ в морской воде, взвеси, гидротермальном флюиде, сульфидных минералах с высоким уровнем достоверности результатов.

Однако следует заметить, что совершенствование методов анализа лишь расширило сегодняшние знания о геохимии РЗЭ в океане. В результате исследований, проводившихся в 50–70 годах, были впервые определены составы и содержания РЗЭ в осадках, океанской и речной воде, в железомарганцевых конкрециях, металлоносных осадках, фосфоритах [Остроумов, 1953; Goldberg et al., 1963; Wildeman, Haskin, 1965; Høgdahl et al., 1968; Piper, Graef, 1974; Martin et al., 1976]. Полученные данные позволили сделать первые выводы о поведении РЗЭ в океане [Балашов, Лисицын, 1968; Piper, 1974; Балашов, 1976; Гурвич и др., 1980].



Продолжение исследований геохимии РЗЭ подтвердило, что основная поставка РЗЭ в океан осуществляется реками и в результате эолового переноса. Составы взвешенных РЗЭ в реках отражают состав дренируемых пород водосборных бассейнов, а составы растворенных РЗЭ определяются устойчивостью их комплексных соединений. Содержания растворенных РЗЭ находятся в обратной зависимости от величины рН. Расположенные на периферии океана терригенные осадки не отличаются по составу и содержанию РЗЭ от сланца или от доминирующих пород площадей денудации суши. Фракционирование растворенных РЗЭ в океане начинается в зоне смещения река–море и после осаждения основной части терригенной взвеси. Состав растворенных РЗЭ приобретает дефицит церия и легких РЗЭ, состав взвеси с увеличением водородных компонентов обогащается церием преимущественно за счет окисления и легкими РЗЭ за счет процессов сорбции. С глубиной в океане содержания растворенных РЗЭ возрастают, в том числе за счет процессов десорбции взвешенных РЗЭ.

Фракционирование РЗЭ в океанской воде отражается в донных отложениях. В процессах седиментации с увеличением доли реакционноспособных железа и марганца растет содержание РЗЭ и увеличивается положительная аномалия церия. Увеличение в осадках количества костного детрита, как следствие уменьшения скоростей накопления осадков в пелагиали, приводит к инверсии состава РЗЭ. Увеличивается дефицит церия и легких РЗЭ, так как костный детрит накапливает значительные количества РЗЭ, растворенных в океанских водах, видимо, без заметного фракционирования. Такие осадки являются крайним членом ряда отложений в процессах океанской дифференциации вещества, обнаружены под циклоническими вихрями в Тихом океане, и не обнаружены в Атлантическом океане. Биогенные отложения (карбонатные, кремнистые илы) не накапливают РЗЭ и действуют как разбавитель, наследуя черты растворенных РЗЭ в океане. Поставка гидротермально-осадочного вещества в донные отложения ведет к наследованию РЗЭ, растворенных в океанских водах, за счет процессов сорбции взвешенными оксигидроксидами железа.

Остаются не полностью исследованными проблемы изучения распределения РЗЭ между минеральными фазами в осадках. Связано это, прежде всего, с плохой окристаллизованностью минералов, их взаимным прорастанием и захватом в ходе перекристаллизации других минеральных фаз. Получены достоверные данные по составу РЗЭ для цеолитов, баритов, глинистых минералов, впервые найдены гидроксофосфаты железа-кальция и определен в них состав РЗЭ. Эта минеральная фаза неустойчива в осадках океана, но

постоянно образуется в процессах гальмиролиза вулканокластиков, на гидротермальных оксигидроксидах железа и в процессах диагенеза в осадках. Ее попадание в железомарганцевые конкреции и микроконкреции ведет к появлению отрицательной аномалии церия и росту содержаний трехвалентных РЗЭ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Балашиов Ю.А.* Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.
- Балашиов Ю.А., Лисицын А.П.* Миграция редкоземельных элементов в океане // *Океанологические исследования*. № 18. М.: Наука, 1968. С. 213–282.
- Батурин Г.Н., Тамбиев С.Б., Ляпунов С.М.* Редкоземельные элементы в биогенных фосфатах со дна океана // *Геохимия*. 1986. № 11. С. 1636–1643.
- Богданов Ю.А., Горшков А.И., Гурвич Е.Г., Богданова О.Ю., Дубинин А.В., Янса Л.Ф.* Железомарганцевые корки и конкреции гайотов северо-западной части Тихого океана // *Геохимия*. 1998. № 5. С. 518–531.
- Волков И.И., Соколов В.С., Фомина Л.С.* Реакционноспособные формы элементов в осадках трансокеанского профиля // *Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансoкеанский профиль)* / Под ред. Остроумова Э.А. М.: Наука, 1980. С. 6–21.
- Волков И.И., Ягодинская Т.А.* Переходная группа элементов. Фосфор, редкоземельные элементы и иттрий // *Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансoкеанский профиль)* / Под ред. Холодова В.Н. М.: Наука, 1979. С. 203–224.
- Гурвич Е.Г.* Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 340 с.
- Гурвич Е.Г., Лукашин В.Н., Лисицын А.П., Куринов А.Д.* Редкоземельные элементы и иттрий // *Геохимия элементов-гидролизатов* / Под ред. Ронова А.Б. М.: Наука, 1980. С. 71–116.
- Дубинин А.В.* О формировании конкреций в Гватемальской котловине по данным геохимии редкоземельных элементов // *Геохимия*. 1996. № 12. С. 1210–1219.
- Дубинин А.В.* Fe-Mn корка на пелагических осадках: геохимия и условия образования // *Геохимия*. 1998. № 11. С. 1152–1163.
- Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океанских филлипситах // *Литология и полез. ископаемые*. 2000. № 2. С. 124–131.
- Дубинин А.В.* Геохимия гидроксофосфатов Fe-Sa в пелагических осадках: генезис и эволюция состава в диагенезе // *Геохимия*. 2001. № 6. С. 645–657.
- Дубинин А.В., Волков И.И.* Редкоземельные элементы в металлоносных осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия // *Геохимия*. 1986. № 5. С. 645–662.
- Дубинин А.В., Волков И.И.* Механизм накопления редкоземельных элементов в металлоносных осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия // *Геохимия*. 1988. № 4. С. 557–566.
- Дубинин А.В., Свальнов В.Н.* Микроконкреции Гватемальской котловины: геохимия редкоземельных элементов // *Литология и полез. ископаемые*. 1995. № 5. С. 473–479.

- Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Дифференциальная подвижность оксигидроксидов железа в процессах образования микро- и макроконкреций (на примере Гватемальской котловины Тихого океана) // Докл. РАН. 1996. Т. 348. № 1. С. 100–103.
- Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Геохимия редкоземельных элементов в микро- и макроконкрециях биопродуктивной зоны Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 2000а. № 1. С. 25–39.
- Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Геохимия редкоземельных элементов в Fe-Mn микро- и макроконкрециях непродуктивной зоны Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 2000б. № 6. С. 586–604.
- Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Эволюция осадконакопления по данным изучения аутигенных и биогенных фаз в пелагических осадках Южной котловины Тихого океана // Геохимия. 2001. № 4. С. 404–421.
- Дубинин А.В., Свальнов В.Н. Геохимия марганцеворудного процесса в океане по данным изучения редкоземельных элементов // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 2. С. 115–125.
- Дубинин А.В., Скорнякова Н.С., Стрекопытов С.В., Волков И.И. Геохимия редкоземельных элементов в конкрециях и вмещающих осадках северной приэкваториальной части Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1997. № 2. С. 199–211.
- Дубинин А.В., Стрекопытов С.В. Геохимия редкоземельных элементов в процессах образования железомарганцевых конкреций в Перуанской котловине Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1994. № 4. С. 17–32.
- Дубинин А.В., Стрекопытов С.В. Исследование поведения редкоземельных элементов при выщелачивании океанских осадков // Геохимия. 2001. № 7. С. 762–772.
- Дубинин А.В., Розанов А.Г. Геохимия редкоземельных элементов и тория в осадках и железомарганцевых конкрециях Атлантического океана // Литология и полез. ископаемые. 2001. № 3. С. 311–323.
- Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. М.: Мир, 1982. 392 с.
- Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.
- Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В., Шерстенников О.Г., Ронов А.Б. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы // Геохимия. 1994. № 6. С. 789–803.
- Мигдисов А.А., Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Гурвич Е.Г., Лебедев А.И., Лукашин В.Н., Гордеев В.В., Гирин Ю.П., Соколова Е.Г. Геохимия металлоносных осадков // Металлоносные осадки юго-восточной части Тихого океана / Под ред. Смирнова В.И. М.: Наука, 1979. С. 122–201.
- Остроумов Э.А. Редкие земли в глубоководных отложениях Черного моря // Докл. АН СССР. 1953. Т. 91. № 5. С. 1175–1178.
- Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В. Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидротермальных источников Атлантического океана // Докл. РАН. 2003. Т. 389. № 5. С. 672–676.
- Савенко А.В. Соосаждение фосфора с гидроксидом железа, образующимся при смешении подводных гидротермальных растворов с морской водой (по экспериментальным данным) // Геохимия. 1995. № 9. С. 1383–1389.
- Свальнов В.Н., Ляпин А.Б., Новикова З.Т. Марганцевые микроконкреции. Сообщение 1. Общая характеристика и распределение в пелагических осадках // Литология и полез. ископаемые. 1991а. № 3. С. 3–20.
- Свальнов В.Н., Ляпин А.Б., Новикова З.Т. Марганцевые микроконкреции. Сообщение 2. Состав и происхождение // Литология и полез. ископаемые. 1991б. № 4. С. 32–50.
- Стрекопытов С.В., Дубинин А.В. Редкоземельные элементы как индикаторы состава питающих провинций океана (на примере трансстихоокеанского профиля) // Литология и полез. ископаемые. 1996. № 4. С. 438–444.
- Стрекопытов С.В., Дубинин А.В., Волков И.И. Поведение РЗЭ, циркония и гафния в осадках и конкрециях трансстихоокеанского профиля // Геохимия. 1995. № 7. С. 985–997.
- Стрекопытов С.В., Дубинин А.В., Волков И.И. Общие закономерности поведения редкоземельных элементов в пелагических осадках Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1999. № 2. С. 133–145.
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
- Успенская Т.Ю., Скорнякова Н.С. Текстуры и структуры океанских железомарганцевых конкреций и корок. М.: Наука, 1991. 240 с.
- Addy S.K. Rare earth element patterns in manganese nodules and micronodules from northwest Atlantic // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1979. V. 43. № 7. P. 1105–1115.
- Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation and lanthanide tetrad effect // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 1. P. 67–77.
- Bau M., Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater // Chem. Geol. 1999. V. 155. P. 77–90.
- Bau M., Moller P., Dulski P. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling // Marine Chemistry. 1997. V. 56. № 1–2. P. 123–131.
- Bertram C.J., Elderfield H. The geochemical balance of rare earth elements and neodymium isotopes in the oceans // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 1957–1986.
- Boynnton W.V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies // In: Rare earth element geochemistry. Developments in Geochemistry, 2 / Ed. P. Henderson. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1984. P. 63–114.
- De Baar H.J.W., German C.R., Elderfield H., van Gaans P. Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. P. 1203–1219.
- Douville E., Charlou J.L., Oelkers E.H., Bienvenu P., Jove Colon C.F., Donval J.P., Fouquet Y., Prieur D., Appriou P. The Rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids // Chem. Geol. 2002. V. 184. P. 37–48.
- Dupre B., Gaillardet J., Rousseau D., Allegre C. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin //

- Geochim. et Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 8. P. 1301–1321.
- Elderfield H., Greaves M.J.* Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1981. V. 55. № 1. P. 163–170.
- Elderfield H., Greaves M.J.* The rare earth elements in seawater // *Nature*. 1982. V. 296. № 5854. P. 214–218.
- Elderfield H., Hawkesworth C.J., Greaves M.J., Calvert S.E.* Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1981a. V. 45. P. 513–528.
- Elderfield H., Hawkesworth C.J., Greaves M.J., Calvert S.E.* Rare earth element zonation in Pacific ferromanganese nodules // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1981b. V. 45. № 7. P. 1231–1234.
- Elderfield H., Pagett R.* Rare earth elements in ichthyoliths: Variations with redox conditions and depositional environment // *Sci. Total Environment*. 1986. V. 49. Spec. Issue. P. 175–197.
- Elderfield H., Sholkovitz E.R.* Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1987. V. 82. P. 280–288.
- Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R.* The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean water // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 971–991.
- Fagel N., Andre L., Debrabant P.* Multiple seawater-derived geochemical signatures in Indian oceanic pelagic clays // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. № 5. P. 989–1008.
- Feely R.A., Baker E.T., Marumo K., Urabe T., Ishibashi J., Gendron J., Lebon G.T., Okamura K.* Hydrothermal plume particles and dissolved phosphate over the superfast-spreading southern East Pacific Rise // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. № 13. P. 2297–2323.
- German C.R., Elderfield H.* Rare earth elements in Saanich Inlet, British Columbia, a seasonally anoxic basin // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 2561–2571.
- German C.R., Elderfield H.* Rare earth elements in the NW Indian Ocean // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. P. 1929–1940.
- German C.R., Klinkhammer G.P., Edmond J.M., Mitra A., Elderfield H.* Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean // *Nature*. 1990. V. 345. P. 516–518.
- Goldberg D.E., Koide M., Schmitt R.A., Smith R.H.* Rare-earth distributions in the marine environment // *J. Geophys. Res.* 1963. V. 68. № 14. P. 4209–4217.
- Goldstein S., Jacobsen S.B.* Rare earth elements in river waters // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1988. V. 89. № 1. P. 35–47.
- Greaves M.J., Statham P.J., Elderfield H.* Rare earth element mobilization from marine atmospheric dust into seawater // *Marine Chemistry*. 1994. V. 46. P. 255–260.
- Greaves M.J., Elderfield H., Sholkovitz E.R.* Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean // *Marine Chemistry*. 1999. V. 68. P. 31–37.
- Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L.* The “North American shale composite”: Its compilation, major and trace element characteristics // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. № 12. P. 2469–2482.
- Guichard F., Church T.M., Treuil M., Jaffrezic H.* Rare earth in barites: distribution and effects on aqueous partitioning // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1979. V. 43. № 7. P. 983–997.
- Guy C., Daux V., Schott J.* Behaviour of rare earth elements during seawater/basalt interactions in the Mururoa Massif // *Chemical Geology*. 1999. V. 158. P. 21–35.
- Høgdahl O.T., Melsom S., Bowen V.T.* Neutron activation analysis of lanthanide elements in sea water // *Advances in Chemistry Series*. 1968. № 73. P. 308–325.
- Hoyle J., Elderfield H., Gledhill A., Greaves M.* The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1984. V. 48. № 1. P. 143–149.
- James R.H., Elderfield H., Palmer M.R.* The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid-Atlantic Ridge // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. № 4. P. 651–659.
- Kawabe I., Ohta A., Ishii S., Tokumura M., Miyauchi K.* REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weekly acid NaCl solutions: Convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides // *Geochem. Journ.* 1999. V. 33. P. 167–179.
- Keasler K.M., Loveland W.D.* Rare earth elemental concentrations in some Pacific Northwest rivers // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1982. V. 61. P. 68–72.
- Kunzendorf H., Gwozdz R., Glasby G.P., Stoffers P., Ranner R.M.* The distribution of rare earth elements in manganese micronodules and sediments from the equatorial and southwest Pacific // *Applied geochemistry*. 1989. № 4. P. 183–193.
- Lerche D., Nozaki Y.* Rare earth elements of sinking particulate matter in the Japan Trench // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1998. V. 159. P. 71–86.
- Martin J.-M., Hogdahl O., Phillippot J.C.* Rare earth element supply to the ocean // *Journal Geophys. Research*. 1976. V. 81. № 18. P. 3119–3124.
- Masuda A., Ikeuchi Y.* Lanthanide tetrad effect observed in marine environment // *Geochem. Journ.* 1979. V. 13. № 1. P. 19–22.
- Masuzawa T., Koyama M.* Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan Sea // *Geophys. Res. Lett.* 1989. V. 16. № 6. P. 503–506.
- McArthur J.M., Walsh J.N.* Rare-earth geochemistry of phosphorites // *Chem. Geol.* 1984. V. 47. № 3/4. P. 191–220.
- McLennan S.M.* Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes // *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in mineralogy*. 1989. V. 21. P. 169–200.
- McLennan S.M.* Rare earth element geochemistry and the “tetrad effect” // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. P. 2025–2033.
- Michard A.* Rare earth elements systematics in hydrothermal fluids // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. № 3. P. 745–750.
- Michard A., Albarede F., Michard G., Minster J.F., Charlou J.L.* Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N) // *Nature*. 1983. V. 303. P. 795–797.
- Mitra A., Elderfield H., Greaves M.J.* Rare earth elements in submarine hydrothermal fluids and plumes from the Mid-Atlantic Ridge // *Marine Chemistry*. 1994. V. 46. P. 217–235.
- Moffett J.W.* Microbially mediated cerium oxidation in sea water // *Nature*. 1990. V. 345. № 6274. P. 421–423.

- Moffett J.W., Ho J.* Oxidation of cobalt and manganese in sea water via a common microbially catalyzed pathway // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. № 18. P. 3415–3424.
- Murphy K., Dymond J.* Rare earth element fluxes and geochemical budget in the eastern equatorial Pacific // *Nature.* 1984. V. 307. № 5950. P. 444–447.
- Ohta A., Kawabe I.* REE(III) adsorption onto Mn dioxide ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2001. V. 65. № 5. P. 695–703.
- Palmer M.R.* Rare earth elements in foraminifera tests // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1985. V. 73. P. 285–298.
- Pattan J.N.* Manganese micronodules: A possible indicator of sedimentary environments // *Marine Geology.* 1993. V. 113. P. 331–344.
- Pattan J.N., Colley S., Higgs N.C.* Behavior of rare earth elements in coexisting manganese macronodules, micronodules and sediments from the Central Indian Basin // *Marine Georesources and Geotechnology.* 1994. V. 12. P. 283–295.
- Piper D.Z.* Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary // *Chemical Geology.* 1974. V. 14. № 4. P. 285–304.
- Piper D.Z., Graef P.* Gold and rare earth elements in sediments from the East Pacific Rise // *Marine Geology.* 1974. V. 17. P. 287–297.
- Rachold V., Alabyan A., Hubberten H.-W., Korotaev V.N., Zaitsev A.A.* Sediment transport to the Laptev Sea – hydrology and geochemistry of the Lena river // *Polar Research.* 1996. V. 15. № 2. P. 183–196.
- Rudnicki M.D., Elderfield H.* A chemical model of the buoyant plume above the TAG vent field, 26 degrees N, Mid-Atlantic Ridge // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. P. 2939–2957.
- Schiff J., De Baar H.J.W., Wijbrans J.R., Landing W.M.* Dissolved rare earth elements in the Black Sea // *Deep-Sea Research.* 1991. V. 38. Supl. 2. P. S805–S823.
- Sherrell R.M., Field M.P., Ravizza G.* Uptake and fractionation of rare earth elements on hydrothermal plume particles at 9°45'N, East Pacific Rise // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1999. V. 63. № 11/12. P. 2561–2571.
- Sholkovitz E.R.* The geochemistry of rare earth elements in the Amazon river estuary // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. P. 2181–2190.
- Sholkovitz E.R.* The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries // *Aquatic Geochemistry.* 1995. V. 1. P. 1–34.
- Sholkovitz E.R., Church T.M., Arimoto R.* Rare earth element composition of precipitation, precipitation particles, and aerosols // *Journal Geophys. Research.* 1993. V. 98. № 11. P. 20587–20599.
- Sholkovitz E.R., Piepgras D.J., Jacobsen S.B.* The pore water chemistry of rare earth elements in Buzzards Bay sediments // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 2847–2856.
- Sholkovitz E.R., Shaw T.J., Schneider D.L.* The geochemistry of rare earth element in the seasonally anoxic water column and porewaters of Chesapeake Bay // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 3389–3402.
- Stumm W., Morgan J.J.* *Aquatic chemistry.* N.Y.: John Wiley and Sons, 1981. 780 p.
- Sverjensky D.A.* Europium redox equilibria in aqueous solution // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1984. V. 67. P. 70–78.
- Tachikawa K., Jeandel C., Vangriesheim A., Dupre B.* Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site) // *Deep Sea Research, Part I.* 1999. V. 46. P. 733–755.
- Tlig S.* Distribution des terres rares dans les fractions de sediments et nodules de Fe et Mn associes en l'océan Indien // *Marine Geology.* 1982. V. 50. P. 257–274.
- Tlig S., Steinberg M.* Distribution of rare-earth elements (REE) in size fractions of recent sediments of the Indian ocean // *Chemical Geology.* 1982. V. 37. P. 317–333.
- Toyoda K., Nakamura Y., Masuda A.* Rare earth elements of Pacific pelagic sediments // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1990. V. 54. № 4. P. 1093–1103.
- Wildeman T.R., Haskin L.* Rare-earth elements in ocean sediments // *Journal of Geophysical Research.* 1965. V. 70. № 12. P. 2905–2910.