

УДК 550.42:551.14

© Д. чл. УАГН Н.А. Григорьев

МАКСИМИНЕРАЛЫ КАК НОСИТЕЛИ ЕВРОПИЯ И ГАДОЛИНИЯ В ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ КОРЫ

*Институт геологии и геохимии Уральского Отделения РАН
620151 Екатеринбург, Почтовый переулок, 7 E-mail: root @ igg. e-burg. su*

© N.A. Grigor'ev

MAXIMINERALS AS CARRIERS OF EUROPIUM AND GADOLINIUM IN THE UPPER CONTINENTAL CRUST'S

Автореферат

Роль максиминералов в качестве носителей Eu и Gd в верхней части континентальной коры определена по модели А.Б. Ронова и др. (1990). Расчет выполнен на основе больше чем 3416 количественных минералогических анализов важнейших горных пород, опубликованных преимущественно в СССР. Установлено, что в максиминералах сконцентрировано 1,87 % массы Eu. В том числе: в монаците – 0,9, в ортите – 0,7, в бастнезите – 0,25, в иттриалите – 0,01, в фергусоните – 0,01%. В максиминералах сконцентрировано 4,24 % массы Gd. В том числе: в монаците – 2,48, в ортите – 1,45, в ксенотиме – 0,13, в бастнезите – 0,1, в иттриалите – 0,05, в гадолините – 0,01, в эвксените – 0,01, в фергусоните – 0,01%. Эти цифры - минимально возможные.

Ключевые слова: максиминерал, носитель, европий, гадолий, верхняя часть континентальной коры.

Abstract

The role of maxminerals as carriers of Eu and Gd in the upper continental crust's was been calculation by the model of A. B. Ronov et al.(1990). Calculation has been made by the base more than 3416 quantitative mineralogical analyses of important rocks, published mainly in the USSR. It was established, that in the maxminerals concentration 1.87 % of masses Eu. In particular: in monazite – 0.9, in orthite – 0.7, in bastnasite – 0.25, in yttrialite – 0.01, in fergusonite – 0.01%. In the maxminerals concentration 4.24 % of masses Gd. In particular: in monazite – 2.48, in orthite – 1.45, in xenotime – 0.13, in bastnasite – 0.1, in yttrialite – 0.05, in gadolinite – 0.01, in euxenite – 0.01, in fergusonite – 0.01 %. These figures a minimal from possible.

Key words: maxmineral, carrier, europium and gadolinium, upper continental crust.

Введение

Впервые определены доли масс Eu и Gd сконцентрированные в максиминералах континентальных горных пород и верхней части континентальной коры в целом.

Эти элементы максимально концентрируются в редкоземельных минералах. Но повышенное их содержание характерно также для минералов: ниобиевых, танталовых, циркониевых, титановых, урановых, ториевых, некоторых кальциевых. Кроме того повышенное содержание Eu и Gd часто встречается в гидроксилсодержащих цепочечных и листовых силикатах Fe и Mg. Граничные для максиминералов содержания (Григорьев, 1999) соответственно: Eu – 0,01 и Gd – 0,03 мас. %. Первая цифра – новая. При ее определении в качестве эталонного минерала был выбран вейншенкит (максимальное содержание Eu – 0,98%). В данной работе учтены только те редкоземельные минералы, которые обычно являются европиевыми и гадолиниевыми максиминералами. Отметим, что в гранитоидах максиминералом этих элементов бывает титанит. Но данных для определения его средней роли в этом качестве пока не достаточно. Первоисточники материалов, методика расчетов, списки использованной литературы опубликованы в этом же журнале в статьях посвященных Nb и Ta, Y и La. Но здесь впервые приведены новые авторские данные о среднем содержании Gd в гранодиоритах (включая другие гранитоиды повышенной основности), в гранитно-гнейсовом слое и в верхней части континентальной коры.

Распределение масс Eu и Gd в совокупности континентальных горных пород

Оба элемента «недостаточные». Их средние содержания в совокупности континентальных осадочных пород (Eu – $9,4 \cdot 10^{-5}$ и Gd - $4 \cdot 10^{-4}$ %) меньше того, которое могло быть унаследовано от гранитно-гнейсового слоя современного состава (соответственно: $1,1 \cdot 10^{-4}$ и $5,7 \cdot 10^{-4}$ %, расчет изоалюминиевым методом). Концентраты: Eu и Gd – сиениты (табл. 1), главные носители - метаморфические породы гранитно-гнейсового слоя (67,46 % массы Eu и 70,93 % массы Gd).

Доли масс Eu и Gd, сконцентрированные в максиминералах

Согласно полученным данным роль максиминералов как носителей Eu и Gd существенна в гранитно-гнейсовом слое и

Таблица 1
Распределение массы Eu и Gd в совокупности горных пород
верхней части континентальной коры

Горные породы	Масса пород, отн. %	Среднее содержание, 10 ⁻⁴ %		Доли массы, отн. %	
		Eu	Gd	Eu	Gd
Пески и песчаники	5,11	0,84	2,8	3,31	2,27
Глины и глинистые сланцы	10,4	1,2	5,8	9,62	9,56
Карбонатные породы	3,85	0,5	1,5	1,48	0,92
Кремнистые породы	0,33	0,28	Н.опр.	0,07	Н.опр.
Эвапориты	0,26	Н.опр.	Н.опр.	Н.опр.	Н.опр.
Кислые вулканиты	0,44	1,5	5	0,51	0,35
Средние вулканиты	1,13	1,2	4,5	1,05	0,81
Основные вулканиты	2,11	1,6	5,1	2,6	1,71
Граниты	8,21	1,4	6,8	8,86	8,85
Гранодиориты	3,38	1,4	6,1	3,65	3,27
Базиты	1,5	1,3	5,2	1,5	1,24
Сиениты	0,05	1,8	10	0,07	0,08
Ультрабазиты	0,05	0,24	0,93	0,01	0,01
Метапесчаники	2,92	0,76	4,3	1,71	1,99
Парагнейсы и парасланцы	30,56	1,4	7,5	32,99	36,32
Метаморфизованные карбонатные породы	1,13	0,6	2,2	0,52	0,39
Железистые породы	0,38	Н.опр.	Н.опр.	Н.опр.	Н.опр.
Гранито-гнейсы	23,21	1,5	8,1	26,84	29,79
Метариолиты	0,66	1,3	3,9	0,66	0,41
Метаандезиты	1,03	1,5	Н.опр.	1,19	Н.опр.
Метабазиты	3,29	1,4	3,9	3,55	2,03
Верхняя часть континентальной коры	100	1,297	6,31	100,19	100
Осадочные породы	19,95	0,94	4,03	14,48	12,75
Вулканиты осадочного слоя	3,68	1,47	4,91	4,16	2,87
Осадочный слой	23,63	1	4,17	18,64	15,62
Магматиты гранитно-гнейсового слоя	13,19	1,39	6,41	14,09	13,45
Параметаморфические породы	34,99	1,3	6,98	35,22	38,7
Ортометаморфические породы	28,19	1,48	7,22	32,24	32,23
Гранитно-гнейсовый слой	76,37	1,38	6,97	81,55	84,38

верхней части континентальной коры в целом (табл. 2, 3). Из горных пород осадочного слоя изучены только пески, кислые и средние вулканиты. Роль максиминералов наиболее значительная в кислых вулканитах (табл. 4, 5). В гранитно-гнейсовом слое роль максиминералов максимальная в гранитах и сиенитах (табл. 6, 7). Среди метаморфических пород максимальной

ролью максиминералов характеризуются гранито-гнейсы (табл. 8, 9). В дополнение к данным таблиц 8 и 9 отметим, что в метабазитах установлен монацит (среднее содержание $4 \cdot 10^{-8}$ %). Но сконцентрированные в нем доли масс Eu и Gd $< 0,01$ %.

Таблица 2
Роль максиминералов как носителей Eu в верхней части континентальной коры

Минералы	Среднее содержание Eu в минералах, мас. %	Осадочный слой		Гранитно-гнейсовый слой		Верхняя часть континентальной коры	
		Содержание минералов, мас. %	Доли массы Eu, отн. %	Содержание минералов, мас. %	Доли массы Eu, отн. %	Содержание минералов, мас. %	Доли массы Eu, отн. %
Ортит	0,019	$6 \cdot 10^{-5}$	0,01	0,0063	0,86	0,0048	0,7
Бломстрандин	0,02	Н.опр.	Н.опр.	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$< 0,01$	$9 \cdot 10^{-7}$	$< 0,01$
Ринколит	0,03	Н.опр.	Н.опр.	$6,9 \cdot 10^{-9}$	$< 0,01$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$< 0,01$
Иттриалит	0,042	Н.опр.	Н.опр.	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,01	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,01
Монацит	0,09	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,04	0,0016	1,03	0,0013	0,9
Бастнезит	0,1	Н.опр.	Н.опр.	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,3	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,25
Чевкинит	0,13	Н.опр.	Н.опр.	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$< 0,01$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$< 0,01$
Фергусонит	0,3	Н.опр.	Н.опр.	$3,1 \cdot 10^{-6}$	0,01	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,01
Сумма		$1,06 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,0083	2,21	0,0064	1,87

Таблица 3
Роль максиминералов как носителей Gd в верхней части континентальной коры

Минералы	Содержание Gd в минералах, мас. %	Осадочный слой.		Гранитно-гнейсовый слой.		Верхняя часть континентальной коры.	
		Содержание минералов, мас. %	Доли массы Gd, отн. %	Содержание минералов, мас. %	Доли массы Gd, отн. %	Содержание минералов, мас. %	Доли массы Gd, отн. %
Ортит	0,19	$6 \cdot 10^{-5}$	0,03	0,0063	1,71	0,0048	1,45
Бастнезит	0,2	Н.опр.	Н.опр.	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,12	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,1
Чевкинит	0,7	Н.опр.	Н.опр.	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$< 0,01$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$< 0,01$
Эвксенит	1	Н.опр.	Н.опр.	$8,6 \cdot 10^{-6}$	0,01	$6,6 \cdot 10^{-6}$	0,01
Бломстрандин	1,1	Н.опр.	Н.опр.	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$< 0,01$	$9 \cdot 10^{-7}$	$< 0,01$
Монацит	1,2	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,13	0,0016	2,74	0,0013	2,48
Гадолинит	1,9	Н.опр.	Н.опр.	$5,2 \cdot 10^{-6}$	0,01	$4 \cdot 10^{-6}$	0,01
Ксенотим	2	$1 \cdot 10^{-5}$	0,05	$5 \cdot 10^{-5}$	0,14	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,13
Иттриалит	2,06	Н.опр.	Н.опр.	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,06	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,05
Фергусонит	3	Н.опр.	Н.опр.	$3,1 \cdot 10^{-6}$	0,01	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,01
Всего		$1,06 \cdot 10^{-4}$	0,21	0,0083	4,8	0,0064	4,24

Таблица 4
Доли массы Eu (отн. %), сконцентрированные в максиминералах континентальных пород осадочного слоя

Минералы	Осадочные породы		Вулканогенные породы		
	Пески и песчаники	В целом	Кислые	Средние	В целом
Ортит	<0,01 (7·10 ⁻⁸)	<0,01(1,8·10 ⁻⁸)	0,38(0,003)	0,02 (1·10 ⁻⁴)	0,05 (4·10 ⁻⁴)
Монацит	0,14(1,3·10 ⁻⁴)	0,03(3,3·10 ⁻⁵)	0,6(0,001)	Н.опр.	0,07 (1,2·10 ⁻⁴)
Всего	0,14(1,3·10 ⁻⁴)	0,03(3,3·10 ⁻⁵)	0,98(0,004)	0,02 (1·10 ⁻⁴)	0,12 (5,2·10 ⁻⁴)

Примечание. Здесь и в последующих таблицах в скобках – содержание минералов, %).

Таблица 5
Доли массы Gd (отн. %), сконцентрированные в максиминералах континентальных пород осадочного слоя

Минералы	Осадочные породы		Вулканогенные породы		
	Пески и песчаники	В целом	Кислые	Средние	В целом
Ортит	<0,01 (7·10 ⁻⁸)	<0,01 (1,8·10 ⁻⁸)	1,14(0,003)	0,04 (1·10 ⁻⁴)	0,16(4·10 ⁻⁴)
Монацит	0,56(1,3·10 ⁻⁴)	0,1(3,3·10 ⁻⁵)	2,4(0,001)	Н.опр.	0,29(1,2·10 ⁻⁴)
Ксенотим	0,29(4·10 ⁻⁵)	0,05(1·10 ⁻⁴)	0,12(3·10 ⁻⁵)	Н.опр.	0,02(3,6·10 ⁻⁶)
Всего	0,85(1,3·10 ⁻⁴)	0,15(3·10 ⁻⁵)	3,66(0,004)	0,04 (1·10 ⁻⁴)	0,47(5·10 ⁻⁴)

Таблица 6
Доли массы Eu (отн. %), сконцентрированные в максиминералах магматических пород гранитно-гнейсового слоя

Минералы	Граниты	Гранодиориты	Сиениты	Магматические породы в целом
Ортит	1,09(0,008)	0,41(0,003)	2,43(0,023)	0,79(0,0058)
Бломстрандин	<0,01(8,7·10 ⁻⁶)	Н.опр.	0,04(3,3·10 ⁻⁴)	<0,01(6,7·10 ⁻⁶)
Иттриалит	0,06(2·10 ⁻⁴)	Н.опр.	Н.опр.	0,04(1,2·10 ⁻⁴)
Монацит	2,76(0,0043)	0,26(4·10 ⁻⁴)	1,2(0,0024)	1,8(0,0028)
Бастнезит	0,34(4,7·10 ⁻⁴)	Н.опр.	Н.опр.	0,21(2,9·10 ⁻⁴)
Чевкинит	<0,01(1,5·10 ⁻⁶)	Н.опр.	0,43(6·10 ⁻⁴)	<0,01(3,2·10 ⁻⁶)
Фергусонит	0,03(1,5·10 ⁻⁵)	0,07(3,2·10 ⁻⁵)	0,01(3,8·10 ⁻⁶)	0,04(1,8·10 ⁻⁵)
Всего	4,28(0,013)	0,74(0,0034)	4,11(0,0263)	2,88(0,0091)

Таблица 7
Доли массы Gd (отн. %), сконцентрированные в максиминералах магматических пород гранитно-гнейсового слоя

Минералы	Граниты	Гранодиориты	Сиениты	Магматические породы в целом
Ортит	2,24(0,008)	0,93(0,003)	8,4(0,023)	1,72(0,0058)
Бастнезит	0,14(4,7·10 ⁻⁴)	Н.опр.	Н.опр.	0,09(2,9·10 ⁻⁴)
Чевкинит	<0,01(1,5·10 ⁻⁶)	Н.опр.	0,81(0,0006)	<0,01(3,2·10 ⁻⁶)
Эвксенит	0,12(8·10 ⁻⁵)	Н.опр.	<0,01(8·10 ⁻⁸)	0,08(5·10 ⁻⁵)
Бломстрандин	0,01(8,7·10 ⁻⁶)	Н.опр.	0,7(3,3·10 ⁻⁴)	0,01(6,7·10 ⁻⁶)
Монацит	7,59(0,0043)	0,79(0,0004)	5,54(0,0024)	5,25(0,0028)
Гадолинит	0,14(5·10 ⁻⁵)	Н.опр.	0,01(3·10 ⁻⁶)	0,09(3·10 ⁻⁵)
Ксенотим	0,59(0,0002)	0,01(3·10 ⁻⁶)	0,01(2,7·10 ⁻⁶)	0,31(1,3·10 ⁻⁴)
Иттриалит	0,61(2·10 ⁻⁴)	Н.опр.	Н.опр.	0,39(1,2·10 ⁻⁴)
Фергусонит	0,07(1,5·10 ⁻⁵)	0,16(3,2·10 ⁻⁵)	0,02(3,8·10 ⁻⁶)	0,08(1,8·10 ⁻⁵)
Всего	11,51(0,013)	1,89(0,0034)	15,49(0,026)	8,02(0,0091)

Таблица 8
Доли массы Eu (отн. %), сконцентрированные в максиминералах континентальных метаморфических пород

Минералы	Параметаморфические породы			Ортометаморфические породы		
	Метапесчаники	Парасланцы	В целом	Гранито-гнейсы	Метариолиты	В целом
Ортит	0,3 (0,0012)	1,09 (0,008)	1,04 (0,0071)	0,84 (0,0066)	1,17 (0,008)	0,71 (0,0056)
Монацит	0,36 (3·10 ⁻⁴)	0,58 (9·10 ⁻⁴)	0,55 (8·10 ⁻⁴)	1,62 (0,0027)	<0,01 (2·10 ⁻⁶)	1,32 (0,0022)
Бастнезит	Н.опр.	Н.опр.	Н.опр.	0,8 (0,0012)	Н.опр.	0,67 (0,001)
Всего	0,66 (0,0015)	1,67 (0,0089)	1,59 (0,0079)	3,26 (0,0094)	1,17 (0,008)	2,7 (0,0079)

Таблица 9
Доли массы Gd (отн. %), сконцентрированные в максиминералах континентальных метаморфических пород

Минералы	Параметаморфические породы			Ортометаморфические породы		
	Метапесчаники	Парасланцы	В целом	Гранито-гнейсы	Метариолиты	В целом
Ортит	0,53 (0,0012)	2,03 (0,008)	1,93 (0,0071)	1,55 (0,0066)	3,9 (0,008)	1,48 (0,0056)
Бастнезит	Н.опр.	Н.опр.	Н.опр.	0,3 (0,0012)	Н.опр.	0,28 (0,001)
Монацит	0,84 (0,0003)	1,44 (0,0009)	1,37 (0,0008)	4 (0,0027)	0,01 (2·10 ⁻⁶)	3,67 (0,0022)
Ксенотим	Н.опр.	Н.опр.	Н.опр.	0,2 (7,5·10 ⁻⁵)	Н.опр.	0,17 (6,2·10 ⁻⁵)
Всего	1,37 (0,0015)	3,47 (0,0089)	3,3 (0,0079)	6,05 (0,0105)	3,9 (0,008)	5,6 (0,0088)

Обсуждение полученных данных

Данные о содержании Eu и Gd в горных породах и минералах относятся к наименее надежным. Поэтому заключение о некоторой избыточности Eu и Gd в континентальных осадочных породах требует проверки. Средние содержания Eu и Gd в континентальных породах по данным автора (Григорьев, 2003) в целом несколько большие чем по литературным. Особенно это относится к Gd. Сравним средние содержания Eu и Gd в верхней части континентальной коры мас. %: $1,3 \cdot 10^{-4}$ и $6,3 \cdot 10^{-4}$ (Григорьев, 2003); $8,8 \cdot 10^{-5}$ и $3,8 \cdot 10^{-4}$ (Тейлор, Мак-Леннан, 1988); $9,5 \cdot 10^{-5}$ и $2,8 \cdot 10^{-4}$ (Wedepohl, 1995).

По причинам, рассмотренным в предыдущих статьях, приведенные здесь оценки роли максиминералов как носителей Eu и Gd следует считать минимально возможными.

Возможности сопоставления полученных данных с результатами изучения распределения Eu и Gd по минералам горных пород почти нет. В большинстве случаев не достаточно данных для расчета минеральных балансов и велики погрешности определения содержаний Eu и Gd в минералах. Суммы учтенных долей масс Eu и Gd в минералах составляют 19–144 % от масс установленных в исследованных горных породах непосредственным анализом. Автором учтено всего 5 неполных минеральных балансов (3 - Eu и 2 - Gd) с суммами учтенных долей масс этих элементов 82–01 %.

Европий. В шохоните с острова Стромболи, содержащем $2,3 \cdot 10^{-4}$ % Eu, его максиминералы не обнаружены (Francalanci, 1989). В содержащем силлиманит плагиогнейсе из Северного Прибайкалья (Макрыгина, Смирнова, 1984) содержание Eu $1,5 \cdot 10^{-4}$ %. Максиминерал – титанит. В нем сконцентрировано 57 % массы Eu. В мигматите из Северного Прибайкалья (Макрыгина, Смирнова, 1984) содержание Eu $2,2 \cdot 10^{-4}$ %. Максиминерал – ортит. В нем сконцентрировано 8 % массы Eu.

Гадолиний. В мигматитах из Северного Прибайкалья (Макрыгина, Смирнова, 1984) содержание Gd 0,0018 и 0,0028 %. В первом случае максиминералы не обнаружены. Во втором это: титанит и ортит. В них сконцентрировано соответственно 67 и 17 % массы Gd.

Сопоставление минеральных балансов позволяет предполагать, что значительная роль максиминералов характерна для

горных пород с повышенным суммарным содержанием всех лантаноидов. В целом же очевидно, что немногочисленные минеральные балансы отражают в основном индивидуальные особенности изученных горных пород.

Выводы

Установлено, что в верхней части континентальной коры в максиминералах сконцентрировано в максиминералах сконцентрировано 1,87 % массы Eu. В том числе: в монаците – 0,9, в ортите – 0,7, в бастнезите – 0,25, в иттриалите – 0,01, в фергусоните – 0,01%. В максиминералах сконцентрировано 4,24 % массы Gd. В том числе: в монаците – 2,48, в ортите – 1,45, в ксенотиме - 0,13, в бастнезите – 0,1, в иттриалите – 0,05, в гадолините – 0,01, в эвксените 0,01, в фергусоните – 0,01%. Эти цифры - минимально возможные). В гранитно-гнейсовом слое роль максиминералов максимальная в гранитах и сиенитах. Среди метаморфических пород максимальной ролью максиминералов характеризуются гранито-гнейсы.