



Обсуждение результатов

Впервые батисит (К-батисит) был найден в щелочно-ультраосновном Инаглинском массиве (Центральный Алдан) в эгирин-эккерманит-микроклиновых пегматитах, секущих дуниты, [1], в качестве акцессорного минерала он был обнаружен в шонкинитах этого же массива [2]. Позже этот минерал был выявлен и в других массивах Алданской провинции К-щелочных пород — Мало-Мурунском и Якутском. Его кристаллизация происходила на поздних стадиях кристаллизации массивов вместе с цирконо-силикатами, Ti-силикатами и водными щелочными силикатами [5]. В мас-

сивах Вестайфеля (Германия) батисит также был обнаружен в качестве акцессорного минерала щелочных пород [7].

Щелочные горные породы образуются в условиях мощной литосферы при небольшой степени частичного плавления неистощенного мантийного субстрата. Обнаружение батисита — акцессорного минерала, свойственного обычно щелочным породам, в умеренно-щелочных габбро Ельминского массива, входящего в состав доуральских образований, может свидетельствовать о существовании на рубеже раннего и позднего венда в данном месте глу-

бинной магматической активности в условиях мощной континентальной коры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравченко С. М., Власова Е. В. // ДАН СССР, 1959. Т. 128. № 5. С. 1046.
2. Кравченко С. М., Власова Е. В. // Тр. ИМГРЭ, 1963. Вып. 16. С. 141.
3. Минералы / Под ред. Ф. В. Чухрова. М.: Наука, 1972. Т. III. Вып. 1. 883 с.
4. Расцветаева Р. К., Пуцаровский Д. Ю., Конев А. А., Евсюнин В. Г. // Кристаллография, 1997. Т. 42. № 5. С. 837.
5. Mitchell R. H., Vladykin N. V. // Miner. Mag., 1993. V. 57. P. 651.
6. Prider R. T. // Miner. Mag., 1965. V. 34. № 268. P. 403.
7. Schmahl W. W., Tillmanns E. // Neues Jahr. Miner. Monatsh., 1987. V. 3. P. 107.



КЛАРКИ ЛАНТАНОИДОВ В УГЛЯХ

Д. г.-м. н.
Я. Э. Юдович
yudovich@geo.komisc.ru

С. н. с.
М. П. Кетрис

К. г.-м. н.
И. В. Козырева

На прошедшую 20—22 сентября 11-ю Международную конференцию “Строение, геодинамика и минерагенические процессы в литосфере” был представлен доклад первых двух авторов под названием “Новые оценки кларков элементов-примесей в углях”. Актуальность этого исследования очевидна. Во-первых, средние содержания элементов-примесей в углях (“угольные кларки”) столь же важны для геохимии, как и любые другие кларки (земной коры, осадочных и магматических пород, живого вещества и т. д.). Во-вторых, давно установлено [9], что присутствие в углях гумусового органического вещества (ОВ) придает этой горной породе-биолиту на всех стадиях ее формирования свойства геохимического барьера, на котором могут концентрироваться десятки элементов-примесей. В итоге неорганическое вещество углей (НОВ) оказывается гетерогенной смесью минеральных и неминеральных веществ биогенной, хемогенной и кластогенной природы [12]. Между тем во всем мире отмечается мощная научная активность в области геохимии углей,

обусловленная как острейшими экологическими проблемами угольной промышленности и угольной энергетики [10, 12], так и неиссякающим интересом промышленности к углям как нетрадиционному ресурсу редких элементов [3] и, в частности, редкоземельных (РЗЭ) [4].

В указанном докладе была представлена и кратко прокомментирована таблица вычисленных М. П. Кетрис кларков 40 элементов-примесей в углях, но с оговоркой, что кларки лантаноидов (кроме La, Ce, Yb, а также их близкого аналога — Y) и элементов платиновой группы к моменту сдачи текста доклада в печать (25.05.2005) еще вычислены не были. Тем не менее работа по расчету кларков продолжалась и к моменту начала конференции была завершена. В частности, нам впервые удалось вычислить кларки остальных одиннадцати лантаноидов, из которых четыре относят к группе “легких” (LREE, с атомными массами от 141 до 152) — Pr, Nd, Sm, Eu, а прочие семь — к группе “тяжелых” (HREE, с атомными массами от 157 до 175) — Gd, Tb,

Dy, Ho, Er, Tm, Lu. Некоторым особенностям полученных цифр и посвящена настоящая заметка.

В таблице приведены результаты расчетов; мы не останавливаемся здесь на методике расчетов, которая была уже опубликована [1]. Кроме того, во избежание загромождения таблицы, в ней опущена информация об объемах выборок, по которым рассчитывались кларки.

Как и ранее [13], содержание элемента в г/т угля будем называть *угольным кларком*, а в г/т золы — *зольным кларком*. Зольный кларк используется для получения фундаментальной геохимической характеристики элемента — зольного КК (*кларка концентрации* — термин Вернадского), получаемого как частное от деления зольного кларка на кларк осадочных пород (для углей мира) или на геохимический фон данной угленосной толщи (для углей конкретного месторождения или бассейна). Зольные КК количественно выражают интенсивность действия угля как геохимического барьера [12]. Ранее величины зольных КК назывались

Угольные кларки иттрия и лантаноидов, г/т
(расчеты М. П. Кетрис, 2005 г.)

Элементы	Угли США [18]	Осадочные породы	В углях		В золах углей		Зольные КК*
			бурых	каменных	бурых	каменных	
Y	8.5	25	8.6 ± 0.4	8.2 ± 0.5	46 ± 3	57 ± 2	2.1
La	12	36	10 ± 0.5	11 ± 0.4	62 ± 3	76 ± 3	1.9
Ce	21	56	22 ± 1	23 ± 1	120 ± 10	140 ± 10	2.3
Pr	2.4	7.6	3.5 ± 0.3	3.7 ± 0.3	13 ± 2	27 ± 3	2.6
Nd	9.5	25.0	11 ± 1	12 ± 1	58 ± 4	75 ± 4	2.7
Sm	1.7	4.7	1.9 ± 0.1	2.3 ± 0.2	11 ± 1	14 ± 1	2.7
Eu	0.4	0.83	0.50 ± 0.02	0.43 ± 0.02	2.3 ± 0.2	2.6 ± 0.1	2.9
LREE	47	130	49	61	258	335	2.3
Gd	1.8	4.6	2.6 ± 0.2	2.7 ± 0.2	16 ± 1	16 ± 0.4	3.5
Tb	0.3	0.45	0.32 ± 0.03	0.31 ± 0.02	2.0 ± 0.12	2.1 ± 0.1	4.6
Dy	1.9	3.3	2.0 ± 0.1	2.1 ± 0.1	12 ± 1	15 ± 1	4.2
Ho	0.35	0.88	0.50 ± 0.05	0.57 ± 0.04	3.1 ± 0.3	4.8 ± 0.02	4.5
Er	1.0	1.9	0.85 ± 0.08	1.00 ± 0.07	4.6 ± 0.2	6.4 ± 0.3	2.9
(Tm)**	0.15	0.51	0.31 ± 0.02	0.30 ± 0.02	1.8 ± 0.8	2.2 ± 0.1	(3.9)
Yb	0.95	1.8	1.00 ± 0.04	1.00 ± 0.05	5.5 ± 0.2	6.8 ± 0.3	3.4
Lu	0.14	0.59	0.19 ± 0.03	0.20 ± 0.01	1.1 ± 0.11	1.3 ± 0.1	2.0
HREE	6.6	14	7.8	8.2	46	55	3.6
ΣREE	54	144	57	69	304	389	2.4

*Зольный КК (коэффициент углефилльности) вычисляется как частное от деления среднего зольного кларка [(бурые+каменные)/2] на кларк осадочных пород (третья колонка). Например, КК лантана: $(62+76)/2 = 69$; $69/36 = 1.91 \sim 1.9$.

** Угольные кларки тулия (Tm) скорее всего получились завышенными, пользоваться ими не рекомендуется.

нами коэффициентами типоморфности [9], теперь мы заменили этот неудачный термин на более правильный — коэффициент углефилльности [12]. Можно ранжировать все элементы-примеси в углях по величине зольных КК, выделив группы элементов неуглефилльных (КК <1), умеренно углефилльных (КК 1—2), углефилльных (КК 2—5) и высокоуглефилльных (КК >5).

Однако вычисление зольных КК для РЗЭ представляется непростой процедурой, поскольку пока что довольно проблематичны оценки их кларков в осадочных породах. Поэтому итоговая величина зольного КК может зависеть не только от точности оценки зольного кларка данного элемента, но и от точности оценки величины знаменателя — кларка осадочных пород. Вследствие ненадежности цифр, приводимых в справочниках, последнюю величину мы также оценили заново, как средне-взвешенную, следующим образом.

1. Были приняты процентные доли осадочных пород в стратифере по А. Б. Ронову и др. [2, с. 35]: глинистые — 44, песчаные — 22, карбонатные — 18, кремнистые — 2.

2. Эти оценки были пересчитаны на 100 % (т. е. из стратиферы были исключены эффузивы), и полученные величины составили весовые коэффициенты для вычисления средне-взвешенных содержаний РЗЭ в осадочных породах (т. е. кларков стратиферы): соответственно, 51, 26, 21 и 2 %.

3. В качестве оценок средних содержаний РЗЭ по типам пород были приняты цифры Н. А. Солодова и др. [7]. Поскольку оценки средних содержаний РЗЭ в кремнях отсутствовали, мы взяли для них (из того же источника) цифры для казахстанских (кембрийских) черных сланцев. Вносимая при этом возможная погрешность несущественна, так как, во-первых, “кремни” в значительной мере представлены именно черными сланцами [14], а, во-вторых, доля кремней в стратифере слишком мала, чтобы существенно сказаться на ее кларках.

В итоге были получены оценки углефилльности лантаноидов, показанные в последней графе таблицы.

Анализ таблицы и построенных на ее основе графиков нормированных

содержаний РЗЭ (рис. 1 и 2) позволяет сделать следующие выводы.

1. Среднее содержание суммы РЗЭ в углях (величина ΣREE в таблице) значительно ниже, чем в осадочных породах: примерно 63 г/т против 144 г/т. Действительно, как видно на рис. 1, все нормированные значения для индивидуальных лантаноидов — меньше единицы. При этом, как и в осадочных породах, легкие лантаноиды значительно преобладают над тяжелыми ($\Sigma LREE \gg \Sigma HREE$), а именно, если усреднить данные по бурым и каменным углям, то получим 55 г/т \gg 16 г/т. Однако облик нормированной кривой для углей, отличается относительным накоплением тяжелых лантаноидов: кривая для углей, хотя и наклонена вправо, все же заметно “задирает хвост”. И действительно, если характеристическое отношение La/Yb составляет для осадочных пород около 20, то для углей (в среднем) оно вдвое ниже — около 11. В то же время другое индикаторное отношение Eu/Eu* несколько повышено: 0.20 в среднем в углях против 0.18 в осадочных породах. Можно думать, что восстановительные обстановки торфо-накопления, где могла протекать реакция



Eu(III) ⇒ Eu(II), способствовали формированию формы Eu_{орг}, что и привело к некоторому относительному накоплению Eu.

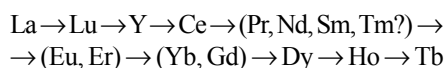
2. Если, следуя В. В. Середину [4, 5], сравнить наши кларки с относительно хорошо изученными средними содержаниями РЗЭ в углях США, вычисленными Р. Финкельманом [18] на основе составленной Геологической службой США Базы данных [15], то как в таблице, так и на рис. 2 видно, что большинство наших цифр получилось несколько выше значений для угля США. Этот результат был вполне ожидаем, ибо угли США представлены главным образом каменными углями карбона с относительно невысокой зольностью (общая средняя зольность угля США — около 13 %). Естественно, что мировые кларки углей (где много высокозольных, особенно среди бурых) получатся более высокими, ибо преобладающие в углях легкие РЗЭ преимущественно связаны с терригенной золой [9]; поэтому давно установлено [17], что чем выше зольность угля, тем в среднем и больше в них РЗЭ.

3. Однако *золы углей* явственно обогащены ΣREE против осадочных пород: 346 против 144 г/т, что дает средний коэффициент углефилльности, равный 2.4. Следовательно, согласно нашей типизации [12], РЗЭ должны аттестоваться как *углефильные элементы*. Это значит, что уголь выступает как геохимический барьер для РЗЭ: для того, чтобы относительно сконцентрироваться в золе угля, РЗЭ должны были непременно давать *аутигенные формы* — (РЗЭ)_{орг} и/или (РЗЭ)_{фосф}, т. е. обязательно отчасти присутствовать в соединениях с угольным ОВ и/или в *микроминеральной* фосфатной форме [4—6, 12, 16—18].

4. Наблюдается давно замеченная рядом геохимиков, в частности известной болгарской исследовательницей проф. Гретои Ескенази [16, 17] и нашим ученым из ИГЕМ РАН В. В. Серединым [4—6], *дифференциация РЗЭ по степени их углефилльности*, а именно — тяжелые РЗЭ (*HREE*) в таблице имеют средний коэффициент углефилльности существенно выше, чем легкие (*LREE*): 3.6 против 2.3. Это объясняют большей прочностью комплексов тяжелых лантаноидов с угольным ОВ [16].

5. Тем не менее если построить общий ряд углефилльности РЗЭ (по возра-

станию), то в согласии с мнением, впервые высказанным В. В. Серединым и М. Я. Шпиртом [6], максимальные обогащения золы углей будут наблюдаться не у самых тяжелых лютеция и иттербия, а у “средних” лантаноидов, таких, как диспрозий, гольмий и тербий:



В этом ряду неожиданной является булышная углефилльность церия по сравнению с иттрием. Поскольку из общих соображений мы ожидали скорее обратного, такое соотношение порождает некоторое сомнение в отношении достоверности расчета коэффициента углефилльности для Ce (в отношении Y такого сомнения не возникает). Что касается тулия, то поскольку его угольный кларк не внушает доверия (он должен быть, по-видимому, примерно в 1.5 раза меньше), то и зольный КК должен быть уменьшен; вероятно, тулий в ряду углефилльности должен помещаться где-то возле группы Pr-Nd-Sm.

В заключение коснемся самой “кухни” вычисления кларков, чем нам приходилось заниматься не только для угля [9, 12], но и для черных сланцев

[14]. Еще 30 лет назад впервые в нашей геохимической литературе был дан подробный анализ проблемы оценки кларков [8]. К сожалению, само это обстоятельство — то, что *расчет кларков представляет собою серьезную геолого-статистическую проблему*, — до сих плохо осознается научным сообществом, склонным воспринимать опубликованные таблицы кларков как некие сакральные, “богвдохновенные” сущности. Увы, это далеко не так. Например, как вычислялись опубликованные в 1962 г. кларки А. П. Виноградова, которыми все мы пользовались десятки лет? Процедура, использованная великим геохимиком Александром Павловичем Виноградовым, была крайне проста; он не пользовался никакой изощренной статистикой, и его подход был чисто “экспертным”. Из нескольких десятков (реже сотен) аналитических цифр он отбирал такие, которые были получены *аналитиками, заслуживающими доверия* (тем более, что всех их, весьма многочисленных в те годы, он знал лично). Затем под столбиком выбранных “благонадежных” цифр подводилась черта и вычислялось среднее арифметическое.

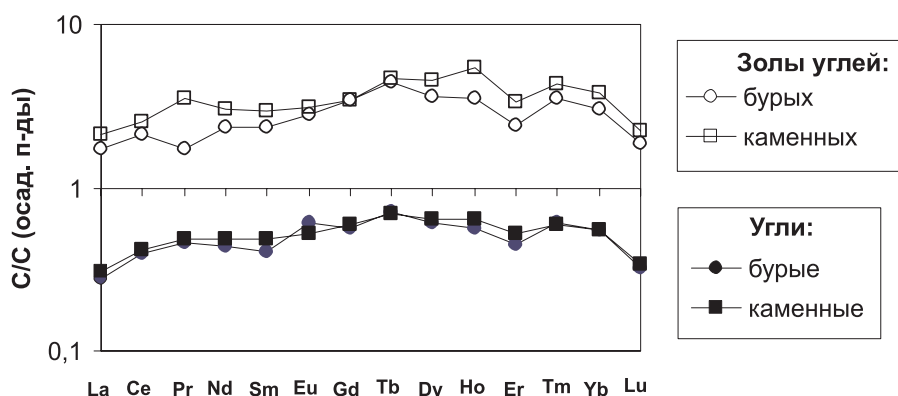


Рис. 1. Распределение кларков лантаноидов в углях. Нормировка по средней осадочной породе

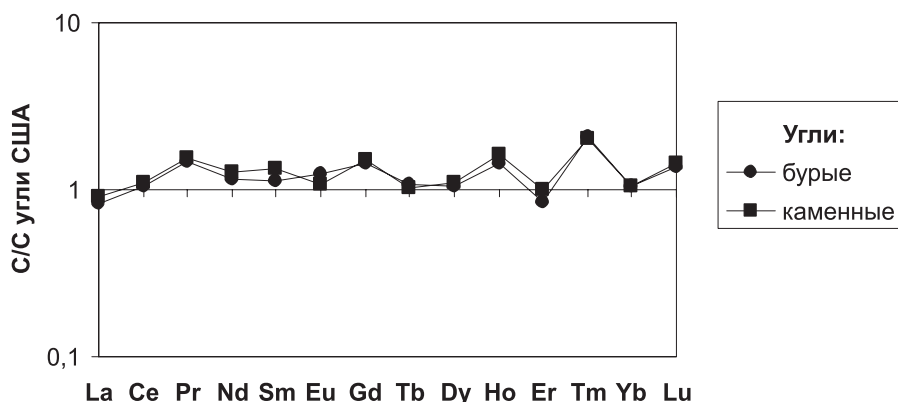


Рис. 2. Распределение кларков лантаноидов в углях. Нормировка по углям США [18]



Как видим, в этой методике (относительно плохой!) критерием правильности полученных цифр была просто высочайшая квалификация эксперта — в данном случае, академика А. П. Виноградова.

Существуют ли иные критерии? Конечно, существуют.

К числу их можно отнести, например, облик частотного графика-гистограммы. Его красиво-симметричный, “правильный” вид, например, отвечающий логарифмически-нормальному распределению, ласкает взор исследователя и своей гармоничностью убеждает его в том, что полученной оценке кларка можно верить. Такой, в частности, является гистограмма самого изученного элемента в углях — германия. Поэтому угольный кларк Ge, заново пересчитанный в 2004 г. [11], остался практически таким же, каким он был в 1985 г. [13]. Напротив, “уродливый” вид графика (например, полимодальный или вообще без ясной моды) говорит нам обратное — что вычисленные кларки еще могут и будут меняться.

Другим (общепринятым) критерием, служит, конечно, дисперсия распределения и обусловленная ею погрешность полученной оценки, тот самый “плюс-минус”, который мы видим в таблице (где даны медианные содержания с одной квадратичной ошибкой медианы, т. е. $Me \pm \sigma_{Me}$). Например, зольный кларк палладия для каменных углей, полученный по очень скромной совокупности (всего 8 выборок), оказался равен 0.10 ± 0.12 г/т. Очевидно, что при столь большой величине погрешности оценки кларка (σ_{Me}) полученная величина кларка является малодостоверной.

Наконец, не следует пренебрегать и “критерием здравого смысла”. Например, первоначально вычисленный нами по 10 выборкам каменных углей (около 370 анализов) зольный кларк палладия получился равным 0.33 г/т (!). Таким образом, даже по кларковым содержаниям Pd золы каменных углей оказались как бы промышленно-ценными (если следовать норме, рекомендованной В. В. Серединым [3]). Столь абсурдный вывод подсказывал недостоверность вычисленного кларка палладия — его сильное завышение. Причина этого очевидна и заключается в том, что из 10 выборочных средних, по которым и определяется итоговая ме-

диана [1], четыре были представлены *обогащенными палладием китайскими углями* (со средним около 0.7 г/т Pd). Ясно, что для получения более правдоподобной оценки кларка палладия, вклад (вес) аномальных китайских углей в общей совокупности должен быть уменьшен. Так, если путем усреднения сделать из китайских цифр только две выборки вместо четырех, то зольный кларк Pd получится равным 0.10 г/т, что уже выглядит гораздо правдоподобнее (хотя скорее всего тоже завышено).

Наряду с перечисленными, для цифр содержаний РЗЭ существует и свой специфический критерий — *суждение об их достоверности по облику нормированных кривых*. Рассматривая рис. 1, мы обращаем внимание на относительно аномалию тулия (Tm), отличающую его от соседних РЗЭ. Поскольку никаких разумных оснований для столь выделенного положения Tm у нас нет, мы вынуждены допустить, что вычисленный нами кларк тулия (вдвое превышающий кларк Tm в углях США) скорее всего завышен. Поэтому оценка данного угольного кларка нуждается в пересмотре, который будет предпринят в дальнейшем — при накоплении новых анализов, заслуживающих доверия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кетрис М. П., Юдович Я. Э. Методика расчета угольных кларков // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. Сыктывкар, 2002. № 4. С. 111—117. (Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 111). 2. Ронов А. Б., Ярошевский А. А., Мигдисов А. А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 182 с. 3. Середин В. В. Металлоносность углей: условия формирования и перспективы освоения // Угольная

база России. гл. 15. М.: Геоинформмарк, 2004. Т. VI. С. 453—518. 4. Середин В. В. Редкоземельные элементы в германиеносных пластах месторождения “Спецугли” (Приморье, Россия) // Геол. рудн. месторожд., 2005. Т. 47, № 3. С. 265—283. 5. Середин В. В. Основные закономерности распределения редкоземельных элементов в углях // Докл. АН, 2001. Т. 377, № 2, С. 239—243. 6. Середин В. В., Шпирт М. Я. Редкоземельные элементы в гуминовом веществе металлоносных углей // Литол. и полезн. ископ., 1999. № 3. С. 281—286. 7. Солодов Н. А., Семенов Е. И., Усова Т. Ю. Иттрий и лантаноиды / Требования промышленности к качеству минерального сырья. М.: ИМГРЭ, 1993. 132 с. 8. Ткачев Ю. А., Юдович Я. Э. Статистическая обработка геохимических данных. Методы и проблемы. Л.: Наука, 1975. 233 с. 9. Юдович Я. Э. Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука, 1978. 262 с. 10. Юдович Я. Э. Геохимия угля // Вестник Ин-та геологии, 2005. № 3 (123). С. 40—41. 11. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Германий в углях. Сыктывкар: УрО РАН, 2004. 204 с. 12. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: Наука, 2002. 422 с. 13. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 239 с. 14. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 304 с. 15. Bragg L. J., Oman J. K., Tewalt S. J. et al. US Geological Survey Coal Quality (COALQUAL) Database: Version 2.0 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rep., 1997. № 97—134, CD-ROM. 16. Eskenazy G. M. Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal: an experimental approach // Int. J. Coal Geol., 1999. Vol. 38, № 3—4, P. 285—295. 17. Eskenazy G. Geochemistry of rare earth elements in Bulgarian coals // Ann. Univ. Sofia, Fac. geol. geogr. Geologie, 1995, T. 88. P. 39—65. 18. Finkelman R. B. Trace and minor elements in coal // Organic Geochemistry. Chapter 28. (Eds. M.H. Engel, S.A. Macko). — N. Y.: Plenum Press, 1993. P. 593—607.

ОБЪЯВЛЕНИЕ

Диссертационный совет Д 004.008.02 извещает, что **22 ноября 2005 года в 10⁰⁰** состоится публичная защита кандидатской диссертации **Лукина Владимира Юрьевича** на тему “Табуляты верхнего силура и девона севера Урала и Тимана” по специальности 25.00.02 — палеонтология и стратиграфия.

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН Чувашов Борис Иванович (Институт геологии и геохимии, г. Екатеринбург), доцент Щербаков Эдуард Степанович (Коми пединститут, г. Сыктывкар).

Ведущая организация — Институт геологии нефти и газа Сибирского Отделения РАН, г. Новосибирск.