

Атомные соотношения редкоземельных элементов в горных породах различного состава

Расчетным путем установлено, что атомные соотношения некоторых редкоземельных элементов иттриевой группы: Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb – статистически постоянны и не зависят от типа горных пород, места их отбора, совокупной концентрации редкоземельных элементов. Наиболее переменными являются соотношения элементов цериевой группы – La, Ce, Nd, Pr. Высказано предположение, что изменения значений индексов этих элементов могут дать дополнительную информацию о геологической или геохимической обстановке, глубине залегания породы или ее возрасте.

Ключевые слова: горные породы, редкоземельные элементы, масс-спектрометрический анализ, атомные соотношения, переменность, коэффициент вариации.

G. A. OLEYNIKOVA (VSEGEI)

Atomic ratios of rare-earth elements in rocks of various composition

Calculations showed that atomic ratios of some Y-group rare earth elements such as Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, are statistically constant and do not depend on the type of rock, the place of their sampling, the REE cumulative concentration. The most variable are ratios of the Ce-group elements: La, Ce, Nd, Pr. It is suggested that variations in the index values of these elements can provide additional information concerning the geological or geochemical setting, the depth of the rock or its age.

Keywords: rocks, rare-earth elements, mass-spectrometry analysis, atomic ratios variability, coefficient of variation

Для цитирования: Олейникова Г. А. Атомные соотношения редкоземельных элементов в горных породах различного состава // Региональная геология и металлогения. – 2022. – № 90. – С. 26–32. DOI: 10.52349/0869-7892_2022_90_26-32

Введение. Научный прогресс диктует мировой экономике новые приоритеты, требующие помимо нефти и газа нового сырья. Таким стратегическим сырьем в настоящее время являются редкоземельные металлы.

Редкоземельные металлы (РЗМ, РЗЭ, TR, REE) обладают уникальными физическими и химическими свойствами, получившими свое применение в самых различных высокотехнологичных производствах. Можно сказать, что использование в той или иной отрасли редкоземельных металлов служит своеобразным показателем уровня ее научно-технического развития. Список РЗМ состоит из 17 элементов «прогресса и инноваций» – это скандий Sc, иттрий Y, лантан La и лантаноиды (14 элементов).

С развитием инновационных и наукоемких производств закономерно возрастают требования к качеству аналитических исследований. Это напрямую относится и к проводимым геологическим работам по поиску новых месторождений редкоземельных и редких элементов, вопросам геологического картирования, оперирующего точными аналитическими данными, созданию новых методик поиска и интерпретации данных.

Так, появление в арсенале лабораторий высокочувствительных приборов – ИСП-масс-спектрометров – позволило определять все редкоземельные элементы по отдельности на очень низких уровнях их концентрации в земной коре, что привело к созданию принципиально новых геохимических методик поиска полезных ископаемых; они также широко используются для геохимической интерпретации геодинамических обстановок. В частности, было установлено, что редкие земли являются индикаторами генезиса флюоритовых и флюоритсодержащих месторождений Забайкалья. Недавно с помощью новых методик были установлены высокие содержания редкоземельных элементов (по сумме – до 1500 г/т) в дальневосточных углях, что создает перспективу освоения этого нетрадиционного сырья в ближайшем будущем.

Для определения содержаний химических элементов в геологии в основном используют методики трех категорий точности, более точные – I и II категории – в отраслевом реестре в настоящее время отсутствуют. Возможно, это также связано с отсутствием отечественных стандартных образцов состава горных пород (СОУП – стандартных

образцов установленного типа), аттестованных на низкие содержания всего спектра РЗЭ. Решение этих двух взаимосвязанных задач позволит вывести аналитику по редкоземельным элементам в нашей стране на новый технический уровень, с высокой точностью проводить научные исследования, более эффективно оценивать перспективы при поиске и разработке новых месторождений, а также, что очень важно, контролировать экологическую обстановку на месторождениях РЗЭ.

Центральная лаборатория ВСЕГЕИ с 2001 г. участвует в программе профессионального тестирования GeoPT, организуемой Международной ассоциацией геоаналитиков (IAG – International Association of Geoanalysts). Раунды программы проходят два раза в год с широким участием ведущих лабораторий мира (в разные годы число участников варьировалось от 70 до 100). Образцы для исследований – горные породы и руды различного матричного состава – готовятся геологическими службами разных стран с соблюдением строгих правил и анализируются на широкий круг элементов, в том числе редкоземельных; организатор программы проводит и представляет лабораториям-участникам подробный отчет о полученных результатах. В качестве своеобразного

бонуса участники программы получают в свое распоряжение хорошо аттестованные образцы горных пород, руд и почв, которые могут в дальнейшем быть использованы в качестве контрольных для коррекции результатов и правильности анализа, а также разработки собственных методик более высокого уровня.

Алгоритм расчета и результат. С созданием банка контрольных образцов горных пород появляется возможность выявить новые закономерности распределения редкоземельных элементов в горных породах, чего невозможно было сделать ранее, обладая небольшим количеством СОУП, аттестованных к тому же на весьма ограниченный круг РЗЭ.

В табл. 1 перечислены отобранные образцы горных пород, приведена их краткая геологическая характеристика и место (страна) отбора, а также номер раунда программы GeoPT, в котором был выполнен анализ; при комплектовании этой выборки руководствовались принципом максимального разнообразия пород по составу и месту отбора; в табл. 2 представлены результаты анализа на содержание 14 лантаноидов и иттрия. Под номером 21 в табл. 2 представлены также данные по составу хондрита [6], которые обычно используются для построения спайдер-диаграмм (диаграмм распределения нормированных по хондриту содержаний РЗЭ в породах).

Поскольку редкоземельные элементы всегда присутствуют в породах всем составом, представим группу лантаноидов и иттрия в виде формулы $La_a Ce_b Pr_c Nd_d Sm_e Eu_f Gd_g Tb_h Dy_i Ho_y Er_k Tm_l Yb_m Lu_n Y_o$, в которой индексы $a, b, c \dots$ обозначают количество атомов элемента. Для вычисления значений этих индексов концентрацию элементов (выраженную в г/т или мг/кг) разделили на атомную массу. Затем, подобно тому, как это делают при установлении формулы химического соединения, наименьшее значение, выраженное в г-атомах, приравнивали к 1; разделив значения, полученные для других элементов, на наименьшее и округлив их до целых чисел, получили искомые значения индексов в приведенной выше формуле (табл. 3).

Из содержания табл. 3 очевидно, что индексы некоторых элементов удивительным образом имеют постоянное значение независимо от типа пород, места и времени отбора проб: с увеличением атомного номера РЗЭ заметно падает варибельность значений индексов, а для элементов, начиная с тербия, индексы практически одинаковы для всех исследованных образцов.

Чтобы количественно оценить варибельность измерений внутри одной серии, в разных областях науки, техники и производства прибегают к определению коэффициента вариации (КВ) – выраженное в процентах отношение среднего квадратического отклонения (СКО) к среднему арифметическому:

$$КВ \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100 \%$$

Таблица 1

Характеристики комплекта эталонных образцов, отобранных для исследования

№	Шифр	Название	Страна отбора	Раунд GeoPT
1	ORPT-1	Риолит	Канада	37
2	BNV-1	Базальт	США	16
3	QS-1	Сланец	Канада	42
4	OU-5	Долерит	Великобритания	11
5	OU-10	Песчаник	Великобритания	24
6	CG-2	Сиенит	ЮАР	30
7	OShBO	Гранит	Монголия	14
8	WG-1	Базальт	Австралия	32
9	GSM-1	Габбро	США	36
10	MNS-1	Сиенит	IAG	39a
11	ShCX-1	Сланец известняковистый	США	44
12	TLM-1	Тоналит	США	35
13	OPY-1	Ультрамафит	Канада	20
14	KRT-1	Диорит	Канада	18
15	MSAN	Океанические отложения	Китай	15
16	UoK	Лесс	Германия	13
17	ShWYO	Морской ос.	США	40
18	NTB-1	Базальт	Бразилия	25
19	PC	Портландцемент	ЮАР	26
20	MGL-AND	Андезит	Монголия	27

Аттестованные значения концентраций редкоземельных элементов и урана в образцах горных пород из программы ГеоРТ, г/т

№	KO	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	U
1	ORPT-1	27	62,1	8,195	34,8	8,95	1,32	9,87	1,8	11,68	2,53	7,6	1,19	7,85	1,21	70,78	0,54
2	BNV-1	5,2	12	1,69	8,4	2,36	0,98	2,87	0,51	3,3	0,72	2,1	0,31	2,06	0,32	19,33	0,12
3	QS-1	39,4	81,1	9,606	36,59	7,08	1,42	6,15	0,91	5,415	1,07	3,05	0,45	2,86	0,43	29,2	1,10
4	OU-5	18,1	44,17	6,29	28,47	7,64	2,35	8,64	1,46	9,04	1,92	5,49	0,789	5,1	0,767	51,8	0,19
5	OU-10	18,8	38	4,7	18,7	3,9	1	3,7	0,61	3,65	0,75	2,2	0,34	2,2	0,34	20,5	0,46
6	CG-2	145,3	252,4	23,52	68,8	9,68	2,352	7,966	1,15	6,56	1,354	4,13	0,645	4,34	0,633	40	3,53
7	OShBO	8,4	27,4	4,18	15,5	6	0,03	3,95	0,785	4,19	0,661	1,76	0,319	2,38	0,326	23,3	1,56
8	WG-1	15,4	31,3	4,07	17,87	4,453	1,56	4,66	0,738	4,203	0,786	2,073	0,272	1,67	0,235	20,82	0,28
9	GSM-1	2,1	5,12	0,782	3,951	1,225	0,551	1,53	0,27	1,72	0,362	1,05	0,15	0,97	0,144	9,5	0,08
10	MNS-1	162,6	293,8	28,93	89,36	11,39	2,55	7,13	0,87	4,2	0,757	2,13	0,31	2,08	0,307	25,02	5,47
11	ShCX-1	18,3	23,25	4,08	17,66	3,889	0,9416	4,845	0,7134	4,38	0,888	2,45	0,3385	2,061	0,31	31,4	1,66
12	TLM-1	12,568	28,3	3,91	16,82	4,13	1,04	4,28	0,7	4,3	0,891	2,54	0,379	2,445	0,37	23,95	0,53
13	OPY-1	0,42	1,33	0,24	1,49	0,7	0,31	1,15	0,23	1,56	0,35	1,02	0,15	1,01	0,15	9,44	0,004
14	KRT-1	26,91	55,71	6,39	24,64	4,9	1,24	4,6	0,74	4,47	0,95	2,72	0,41	2,69	0,42	25,82	0,74
15	MSAN	16,3	34,4	4,76	20,2	4,97	1,43	5,01	0,805	4,84	0,992	2,84	0,409	2,76	0,406	27,2	0,60
16	UoK	25,54	53	6,24	24,32	5,01	0,888	4,465	0,687	4,02	0,8	2,382	0,339	2,42	0,37	23,18	1,13
17	ShWYO	28,43	54,47	6,6	25	4,9	1,085	4,39	0,675	3,9	0,78	2,27	0,34	2,21	0,34	23,1	1,34
18	NTB-1	40,9	91,3	11,9	51,4	11	3,35	10,3	1,53	8,4	1,6	4,14	0,55	3,46	0,49	39,93	0,34
19	PC	25,9	43,9	6,2	24,7	4,5	1	3,75	0,52	2,87	0,55	1,52	0,21	1,34	0,2	15,5	0,35
20	MGL-AND	25,4	53	6,54	26,3	5,08	1,41	3,96	0,49	2,46	0,436	1,16	0,155	0,98	0,143	12	0,79
21	Хондрит	0,33	0,86	0,122	0,63	0,2	0,077	0,275	0,052	0,342	0,076	0,255	0,032	0,22	0,034		

По коэффициенту вариации можно достаточно уверенно оценить характеристику однородности совокупности. Коэффициент вариации также является критерием надежности средней величины: если он велик (превышает 40%), то это свидетельствует о большой колеблемости в величине признака у отдельных единиц данной группы (в конкретном случае – значения индекса элемента в разных образцах горных пород), следовательно, среднее значение недостаточно надежно. В статистике принято считать, что, если коэффициент вариации меньше 10%, то степень рассеивания данных считается незначительной, от 10 до 20% – средней, больше 20% и меньше или равно 33% – значительной. Совокупность считается количественно однородной, если КВ не превышает 33%, при величине, большей 33%, – неоднородной.

В табл. 3 приведены значения КВ для вычисленных индексов элементов без учета данных по хондриту, которые с большой наглядностью демонстрируют тот факт, что индексы элементов Er, Tm, Yb и Lu обладают постоянным значением с незначительным КВ ($\leq 10\%$), для Dy и Y степень рассеивания средняя ($\leq 20\%$), а для Tb и Ho – значительная. Таким образом, для 8 элементов из

15 совокупности данных являются количественно однородными (КВ $\leq 33\%$). Самый большой разброс данных наблюдается у первых четырех элементов: La, Ce, Pr и Nd.

Поскольку ЦЛ ВСЕГЕИ постоянно проводит массовый рутинный анализ проб различного состава на содержание редкоземельных элементов, была использована возможность обработки данных изложенным выше методом. В выборку ≈ 500 проб были включены случайно отобранные на разных площадях России пробы гранита, габбро, сланцев, базальта, диорита, долерита и многих других пород, проанализированные в ЦЛ в разное время по методике III категории точности. Рассчитанные индексы для Er, Tm, Yb, Lu, Dy, Y, Tb и Ho практически полностью совпадали с данными табл. 3, однако значения КВ оказались несколько выше. Вероятнее всего, это связано с недостатком точности методики, о чем уже упоминалось в начале данной статьи.

Для подтверждения полученной закономерности использовали сведения из открытой публикации. В статье А. Ю. Альбекова и М. В. Рыборака [1] приводятся данные по определению концентраций лантаноидов в породах реперных интрузивных массивов Воронежского кристаллического

Значения индексов редкоземельных элементов в условной формуле
 $La_a Ce_b Pr_c Nd_d Sm_e Eu_f Gd_g Tb_h Dy_i Ho_j Er_k Tm_l Yb_m Lu_n Y_o$
для различных типов горных пород, перечисленных в таблице 1

№	Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
	Атомная масса	138,91	140,12	140,91	144,24	150,36	151,97	157,25	158,93	162,5	164,93	167,26	168,93	173,04	174,97	88,91
	Индекс	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o
1	ORPT-1	28	64	8	35	9	1	9	2	10	2	7	1	7	1	115
2	BNV-1	20	47	7	32	9	4	10	2	11	2	7	1	7	1	119
3	QS-1	115	236	28	103	19	4	16	2	14	3	7	1	7	1	134
4	OU-5	30	72	10	45	12	4	13	2	13	3	7	1	7	1	133
5	OU-10	70	140	17	67	13	3	12	2	12	2	7	1	7	1	119
6	CG-2	289	498	46	132	18	4	14	2	11	2	7	1	7	1	124
7	OShBO	32	105	16	58	21	-	13	3	14	2	6	1	7	1	141
8	WG-1	83	166	22	92	22	8	22	3	19	4	9	1	7	1	174
9	GSM-1	18	44	7	33	10	4	12	2	13	3	8	1	7	1	130
10	MNS-1	667	1195	117	353	43	10	26	3	15	3	7	1	7	1	160
11	ShCX-1	74	94	16	69	15	3	17	3	15	3	8	1	7	1	199
12	TLM-1	43	96	13	55	13	3	13	2	13	3	7	1	7	1	127
13	OPY-1	4	11	2	12	5	2	9	2	11	2	7	1	7	1	124
14	KRT-1	81	166	19	71	14	3	12	2	11	2	7	1	6	1	121
15	MSAN	51	106	15	60	14	4	14	2	13	3	7	1	7	1	132
16	UoK	87	179	21	80	16	3	13	2	12	2	7	1	7	1	123
17	ShWYO	105	200	24	89	17	4	14	2	12	2	7	1	7	1	134
18	NTB-1	105	233	30	127	26	8	23	3	18	3	9	1	7	1	160
19	PC	163	274	39	150	26	6	21	3	15	3	8	1	7	1	153
20	MGL-AND	224	463	57	223	41	11	31	4	19	3	8	1	7	1	165
21	Хондрит	12	32	4	22	7	3	9	2	11	2	8	1	7	1	
	Среднее, \bar{x}	114	219	26	94	18	4	16	2	14	3	7	1	7	1	139
	СКО, σ	145	256	25	76	10	3	6	1	3	1	1	0	0	0	22
	КВ, %	126	117	97	81	53	59	37	24	19	23	10	0	3	0	16

массива; анализ проб выполнен в лабораториях ИГЕМ РАН и SURRC (Scottish Universities Reactor Research Centre, East Kilbride, Scotland) методом ИСП МС. Авторы отмечают, что общее содержание РЗЭ в пределах выделенных массивов неустойчиво и изменяется в широких пределах, непостоянен также характер их распределения по разрезу, отношение La/Yb в одних случаях может широко варьироваться, в других — относительно постоянно. Породы представлены габбродолеритами, долерит-пегматитами, габброноритами и габбро, биотитовыми гранитами и плагиогранитами, перидотитами, серпентинитами, сланцами, кварцитами, гнейсами и пр.

В табл. 4 представлены значения индексов РЗЭ, полученные путем пересчета концентраций в породах (использованы данные табл. 1 [1] по вышеизложенному алгоритму).

Из содержания таблицы очевидно, что несмотря на различие данных по абсолютным значениям концентраций элементов и разнице характера

их распределения по массивам, в данном случае были получены аналогичные значения индексов, а коэффициенты вариации показывают даже меньшее рассеяние результатов, чем полученные по стандартным образцам (табл. 2): количественно однородными являются совокупности для 10 элементов из 14. Для La, Ce, Pr и Nd значения КР оказались также значительно ниже, что, возможно, связано с тем, что пробы отбирались на ограниченной территории.

Более того, для хондрита, имеющего минимальные абсолютные содержания РЗЭ, наблюдаются те же самые атомные соотношения Er, Tm, Yb, Lu, Dy, Tb и Ho, а также Eu, что и для всех «земных пород», а вот содержание (в атомах) La, Ce, Pr и Nd — значительно ниже.

Обсуждение результатов. На сегодня невозможно дать однозначного объяснения обнаруженной закономерности. Видимо, это связано с разной степенью подвижности атомов редко-

Индексы редкоземельных элементов в породах Воронежского кристаллического массива

Шифр	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Название комплекса
а.м.	139	140	141	144	150	152	157	159	163	165	167	169	173	175	
Индекс	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	
1	78	160	21	82	16	5	14	2	13	3	8	1	8	1	Ольховский комплекс
2	64	134	17	68	14	4	13	2	11	2	7	1	6	1	
3	55	116	15	59	12	4	11	2	11	2	7	1	6	1	
4	57	118	16	59	12	4	11	2	11	2	6	1	6	1	
5	68	147	19	76	15	4	13	2	12	3	7	1	7	1	
6	103	226	27	98	16	3	14	2	12	2	7	1	7	1	
7	145	303	35	128	21	4	17	2	14	3	8	1	7	1	
8	130	277	34	122	21	4	15	2	13	3	8	1	7	1	
9	117	245	29	108	18	4	14	2	12	2	7	1	7	1	
10	61	128	16	64	14	4	13	2	12	3	7	1	8	1	
11	126	255	30	108	19	5	16	2	13	3	7	1	7	1	
12	35	80	11	52	13	5	14	2	14	3	8	1	7	1	Золотухинский комплекс
13	72	139	17	66	13	7	13	2	12	2	7	1	6	1	
14	38	88	12	51	12	4	13	2	13	3	7	1	7	1	
15	72	151	19	78	16	5	17	2	15	3	8	1	7	1	
16	80	174	22	88	19	6	18	3	16	3	8	1	7	1	
17	27	61	8	37	9	3	11	2	11	2	7	1	6	1	Сморodinский комплекс
18	30	67	9	40	10	4	12	2	12	3	7	1	7	1	
19	29	66	9	39	10	3	12	2	12	3	7	1	7	1	
20	32	75	10	43	11	4	12	2	12	2	7	1	7	1	
21	34	79	10	45	11	3	12	2	12	2	7	1	7	1	
22	31	72	10	43	11	3	12	2	12	3	7	1	7	1	
23	30	66	9	39	10	4	11	2	12	3	7	1	7	1	Новогольский комплекс
24	24	53	7	33	8	3	11	2	11	2	7	1	7	1	
25	34	78	10	45	11	4	12	2	12	2	7	1	7	1	
Среднее, \bar{x}	63	134	17	67	14	4	13	2	12	3	7	1	7	1	
СКО, σ	36	74	8	28	4	1	2	0	1	0	0	0	0	0	
КВ, %	58	55	50	42	27	21	15	12	10	7	6	8	6	0	

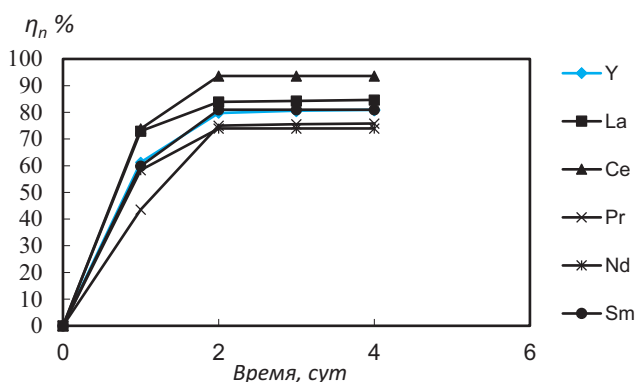


Рисунок. Изменение доли элемента, прошедшего через полупроницаемую мембрану, от времени диализа (Олейникова, Панова, 2014) [3]

земельных элементов в земной коре. В работе [3] авторы моделировали подвижность химических элементов в поровом пространстве, исследуя процесс диализа, в котором можно определить скорость миграции частиц коллоидно-солевого раствора через полупроницаемую мембрану. На рисунке показаны кривые изменения концентрации элемента в процессе диализа. Тангенс угла наклона начального участка кривой характеризует скорость миграции: чем больше его значение, тем больше скорость. На рисунке очевидно, что скорость миграции La и Ce, действительно, выше, чем других лантаноидов и Y, а это могло привести к обогащению пород этими элементами в большей степени, чем более тяжелыми.

Безусловно, этот вопрос требует отдельного рассмотрения и уточнения, поскольку авторы

настоящей статьи ставили несколько другие цели и решали другие задачи.

Возможно, обнаруженное постоянство отношений атомов «тяжелых» редких земель во всех типах горных пород, в том числе и в хондрите, характеризует их соотношение в материнском веществе, из которого была сформирована наша планета. Рассчитанные по данным табл. 3 и 4 коэффициенты корреляции в парах РЗЭ показывают очень высокую корреляцию значений La-Ce, La-Pr, La-Nd – от 95 до 100 %, корреляция же индексов лантана с индексами элементов, начиная с тербия, практически отсутствует.

Все редкоземельные элементы традиционно подразделяют на две условные подгруппы: цериевую (от La до Gd) и иттриевую (от Gd до Lu), причем, наиболее распространенными являются элементы цериевой группы: в соответствии с таблицей Виноградова [2], они составляют примерно 87 % от суммы всех РЗЭ (только лантаноиды). Число минералов, содержащих эти элементы, – более 200, но собственных минералов, в которых содержание оксидов лантаноидов более 5–8 %, не более 60. Известно 33 минерала церия и 9 – лантана, остальные лантаноиды входят как изоморфные примеси в кристаллическую решетку других минералов, во многих из которых они изоморфно замещают Ca, U, Th и другие элементы. Минералы с преобладанием элементов цериевой подгруппы содержат от 10 до 30 % лантаноидов, тогда как в минералах иттриевой подгруппы общее содержание РЗЭ – всего лишь сотые доли процента. Известно, что большинство РЗЭ сопутствует пегматитам, но самые большие содержания лантаноидов фиксируются в магматических породах – гранитах и нефелиновых сиенитах.

Несмотря на довольно широкую распространенность РЗЭ в земной коре, локальное скопление их минералов весьма невелико, поэтому редкоземельные элементы являются в значительной мере рассеянными. Особенно это касается элементов иттриевой подгруппы, которые оказываются закрепленными в низких концентрациях в самых различных минералах, составляющих горные породы. Представляется весьма вероятным, что в силу этих обстоятельств в процессе природных преобразований горных пород элементы этой подгруппы естественным образом включались во вновь образующиеся минералы, изоморфно замещая те же элементы, что и прежде. Из-за того, что скорости миграции элементов иттриевой группы практически одинаковы, данные преобразования не вызывали изменения в межатомных соотношениях, поэтому индексы этих элементов остаются практически постоянными.

Известно также, что примерно 22–25 % всех продуктов деления (ПД) при делении урана-235 – легкие лантаноиды и иттрий. Этот изотоп урана составляет примерно 0,72 % от общего содержания элемента не только в земной коре, но и на Луне, и даже в метеоритах. Период полураспада урана-235 – примерно 700 млн лет, т. е. в 6 раз

меньше, чем основного изотопа – урана-238 (4,5 млрд лет). Из этого следует, что, например, 2 млрд лет назад количество урана-235 составляло около 3 % – столько же, сколько в обогащенном уране, используемом как топливо на большинстве атомных электростанций. Существуют вполне обоснованные фактами предположения, что существовали даже природные «ядерные реакторы» на 16 отдельных участках в Африке как в пределах месторождения Окло (Габон), так и на соседних урановых шахтах [4; 5; 7]. Они представляют уникальную возможность изучения долгосрочного геохимического поведения урана вместе с фиcсиогенными изотопами в геологических средах. Продукты деления в разной степени задерживаются в природных реакторах и прилегающих породах. U, Th, Pu, некоторые другие изотопы, включая La, Nd, Pr, Sm, Ce, были найдены в реакторах и скалах в непосредственной близости от них.

Разумеется, нельзя утверждать, что подобные природные «реакторы» существовали в древности повсеместно, но все же с учетом огромного промежутка времени полностью игнорировать предположение о том, что распад урана-235 может привести к образованию «новых» легких лантаноидов, тоже нельзя. И в этом случае не исключено, что концентрация лантаноидов на отдельных участках земной коры связана не с возрастом образования конкретных пород, а с возрастом земного вещества, из которого эти породы сформировались. Однако, не стоит упрощать трактовку данной ситуации: с уменьшением количества урана-235 в течение миллионов и миллиардов лет в результате естественного распада будет уменьшаться и прирост количества вновь образованных легких лантаноидов, следовательно, зависимость суммы лантаноидов цериевой группы от возраста земного вещества должна постепенно ослабевать, т. е. гипотетическая кривая зависимости должна постепенно вырождаться в плато.

Таким образом, вероятно, первые 4–6 элементов являются наиболее информативной частью «формулы» РЗЭ: величины их индексов, возможно, закономерно меняются в зависимости от геологической или геохимической обстановки, глубины залегания породы или ее возраста. Можно надеяться, что поиск объяснений полученной закономерности будет интересным и с научной, и с практической точек зрения и расширит понимание процессов, протекающих с участием редкоземельных элементов.

Однако следует подчеркнуть, что для работы в этом направлении необходим анализ пород на содержание РЗЭ, выполненный с высокой точностью. Особенно это важно в связи с тем, что концентрации РЗЭ в породах могут быть очень низкими и определяются зачастую вблизи пределов определения применяемых методик. Кроме того, необходимо соблюдать высокие стандарты пробоподготовки и анализа:

1 – Первичная пробоподготовка (дробление, истирание) должна в максимальной степени

сохранять природный (нативный) состав пробы. Важно учитывать то обстоятельство, что РЗЭ присутствуют в породах в составе трудноистираемых и труднорастворяемых минералов. Стандартное истирание (крупность зерна не более 74 мкм) допускает до 10 % наличия частиц большего размера, и этими частицами могут оказаться минералы РЗЭ. Поэтому необходимо соблюдать более жесткие требования и проводить дополнительное доистирание твердого остатка.

2 – Переведение пробы в раствор для анализа должно быть максимально исчерпывающим, и в этом случае важную роль имеют крупность частиц и выбор метода разложения.

3 – Анализ проб должен проводиться с помощью высокоточных методик, в том числе в условиях низких концентраций РЗЭ в пробе.

Анализируя данные табл. 3, следует отметить очень низкие индексы «легких» РЗЭ в образце ультрамафитовой породы ОРУ-1: ниже, чем у хондрита. Прежде чем считать это определенной аномалией, следует убедиться, что все условия анализа, изложенные выше, соблюдены. И если для аттестации образца эти правила не имеют значения, то для установления природных закономерностей они являются определяющими.

Выводы:

1 – Установлено постоянство атомных соотношений редкоземельных элементов иттриевой группы независимо от типа горных пород и места их отбора. Атомные соотношения элементов (индексы): – Lu : Yb : Tm : Er : Ho : Dy : Tb = 1 : 7 : 1 : 7 : 3 : 14 : 2.

2 – Оценена вариабельность значений индексов элементов с помощью расчета коэффициента вариации в выборках данных. Для восьми элементов из 15 совокупности данных являются количественно однородными (КВ ≤ 33 %). При этом КВ для Er, Tm, Yb и Lu составляет ≤ 10 %, характеризую низкую степень рассеяния, Dy и Y (≤ 20 %) – среднюю, Tb и Ho – значительную (≤ 33 %).

3 – С уменьшением атомной массы в ряду лантаноидов растет колеблемость значений индексов. Самый большой разброс содержаний наблюдается у первых четырех элементов: La, Ce, Pr и Nd.

Поиск объяснений полученной закономерности, ее связи с геологической или геохимической обстановкой расширит понимание процессов, протекающих в земной коре с участием редкоземельных элементов.

1. Альбеков А. Ю., Рыборак М. В. Лантаноиды как индикаторы процессов внутрикамерной дифференциации (на примере некоторых интрузивов Воронежского кристаллического массива) // Вестник ВГУ, серия: Геология. – 2010. – № 1. – С. 145–156.

2. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.

3. Олейникова Г. А., Панова Е. Г. Диализ водных экстрактов горных пород как способ изучения подвижных форм химических элементов // Геохимия. – 2014. – № 8. – С. 764–768.

4. Curtis D. Fission product retention in the Oklo natural fission reactors / D. Curtis, T. Benjamin, A. Gancarz, R. Loss, K. Rosman, J. DeLaeter // Appl Geochem. – 1989. – № 4. – Pp. 449–462.

5. Gauthier-Lafaye F. 2 billion year old natural analogs for nuclear waste disposal: the natural nuclear fission reactors in Gabon (Africa) // Comptes Rendus Physique. – 2002. – Vol. 3. – Pp. 839–849.

6. Nakamura N. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1974. – № 38. – Pp. 757–775.

7. Rigali M. J. Oklo Natural Nuclear Reactors / W. M. White. (eds.) // Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Cham. – 2018. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4_125

1. Albekov A. Yu., Ryborak M. V. Lanthanides as indicators of processes intrachamber differentiation (as evidenced in some intrusions of the Voronezh crystalline massif). *Vestnik voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, seriya: Geologiya*, 2010, no. 1, pp. 145–156. (In Russian).

2. Vinogradov A. P. Srednee sodержanie khimicheskikh elementov v glavnykh tipakh izverzhennykh porod zemnoy kory [The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust]. *Geokhimiya*, 1962, no. 7, pp. 555–571. (In Russian).

3. Oleynikova G. A., Panova E. G. Dialysis of aqueous extracts of rocks as the method for studying the mobile species of chemical elements. *Geochemistry International*, 2014, no. 8, pp. 702–706. (In Russian).

4. Curtis D. Fission product retention in the Oklo natural fission reactors / D. Curtis, T. Benjamin, A. Gancarz, R. Loss, K. Rosman, J. DeLaeter. *Appl Geochem*, 1989, no. 4, pp. 449–462.

5. Gauthier-Lafaye F. 2 billion year old natural analogs for nuclear waste disposal: the natural nuclear fission reactors in Gabon (Africa). *Comptes Rendus Physique*, 2002, vol. 3, pp. 839–849.

6. Nakamura N. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1974, vol. 38, pp. 757–775.

7. Rigali M. J. Oklo Natural Nuclear Reactors. In W. M. White (ed.): *Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Cham*. 2018. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4_125

Олейникова Галина Андреевна – канд. хим. наук, начальник, ЦЛ. Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского (ВСЕГЕИ). Средний пр., 74, Санкт-Петербург, Россия, 199106. <Galina_Oleynikova@vsegei.ru>

Oleynikova Galina Andreevna – Candidate of Chemical Sciences, Chief, Central Laboratory. A. P. Karpinsky Russian Geological Research Institute (VSEGEI). 74 Sredny Prospect, St. Petersburg, Russia, 199106. <Galina_Oleynikova@vsegei.ru>