

УДК 550.42:554 : 552.11

ТЕТРАДНЫЙ ЭФФЕКТ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ПЕТРОЛОГИИ ГРАНИТОИДОВ**Гусев А.И., Гусев А.А***Алтайская государственная академия образования им. В.М. Шукшина, Бийск,
e-mail: anzerg@mail.ru*

Рассмотрены химические и термодинамические особенности возникновения тетрадного эффекта фракционирования редкоземельных элементов в высоко эволюционированных гранитоидах на многих примерах его проявления в отечественной и зарубежной практики. Выявление тетрадного эффекта позволяет более глубоко понять особенности петрологии развития магматических очагов многих интрузивных комплексов и потенциальные перспективы гранитоидов на редкометалльное и редкоземельное оруденение. Составлена математическая программа расчёта тетрадного эффекта фракционирования редкоземельных элементов, прилагаемая в электронном варианте к статье.

Ключевые слова: тетрадный эффект фракционирования, редкоземельные элементы, гранитоиды, флюидный режим, математическая программа расчёта тетрадного эффекта

TETRAD-EFFECT FRACTIONATION OF RARE EARTH ELEMENTS AND IT USING IN SOLVE PROBLEMS OF PETROLOGY GRANITOIDS**Gusev A.I., Gusev A.A.***The Shukshin Altai State Academy of Education, Biisk, e-mail: anzerg@mail.ru*

The chemical and termodinamical distinctions of origin tetrad-effect fractionation of rare earth elements in high evolve granitoids on some examples it development in native and foreign practice are discerned in paper. Discovering tetrad-effect allow understand more remote peculiarities of petrology evolution magmatic melting spot mush intrusive complexes and potencial perspective of granitoids on ore of rare metals and rare earth metals. Mathematic program of calculation tetrad-effect fractionation of rare earth elements, apply in electronic variant to paper.

Key words: tetrad-effect of fractionation, rare earth elements, granitoids, fluid regime, mathematic program calculation of tetrad-effect

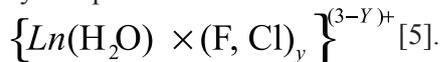
Лантаноидный тетрадный эффект фракционирования РЗЭ впервые был установлен экспериментально при изучении экстракции редкоземельных элементов в системах водных фаз, а также между органической и водной фазами [18]. Тетрадный эффект – это нарушение формы спектра нормированных по хондриту содержаний редкоземельных элементов, выраженное в разделении всего спектра на 4 группы (тетрады) с образованием зигзагообразной кривой: La-Ce-Pr-Nd, Pm-Sm-Eu-Gd, Gd-Tb-Dy-Ho и Er-Tm-Yb-Lu. Для каждой тетрады в спектре редких земель образуются небольшие изгибы, границы которых проходят между Nd и Sm, по Gd и между Ho и Er.

Целью настоящего исследования является показ важности проявления тетрадного эффекта фракционирования редкоземельных элементов на стадиях эволюции магматогенных расплавов и влияния на потенциальную рудоносность.

Обычно поведение РЗЭ в большинстве геологических обстановок объяснялось ранее различием их ионных радиусов (увеличением разделения на 5s и 5p электронных уровнях с увеличением атомных масс), также как и вариациями валентностей (Ce³⁺ или Ce⁴⁺, Eu²⁺ или Eu³⁺). Установлено, что те-

традный эффект обусловлен существованием комплексных соединений редких земель в водной среде. Способность этих элементов к комплексообразованию проявляется в случае не до конца заполненной электронной f-оболочки. При объединении в комплексный ион связь между центральным ионом и лигандами приобретает ковалентный характер. В этом случае распределение редких земель уже не полностью контролируется радиусом иона и его зарядом и в силу вступает тетрадный эффект фракционирования РЗЭ. Для редкоземельных элементов известны сложные комплексы, где лантаноиды (Ln) находятся в тетраэдрической и октаэдрической координации. Способность элементов образовывать подобные комплексные соединения подтверждена экспериментально с расчётом их энергетических параметров [8, 14]. В магматических породах тетрадный эффект обнаруживается чаще всего на заключительных стадиях дифференциации гранитных систем. При этом отмечается присутствие в магматитах флюидной фазы, содержащей H₂O, F, Cl, B, P, CO₂ во время существования жидкой магмы или непосредственно после её кристаллизации [9, 12, 13, 19]. В присутствии ионов фтора и хлора происходят реакции

обмена между ними и аква-комплексами, при этом в результате замещения молекулы воды в аква-комплексе ионом галогена могут образоваться комплексные ионы вида



Ирбер В. [12] предложил в качестве численной оценки величины тетрадного эффекта использовать параметр

$$TE_i = \sqrt{\frac{X_2}{X_1^{2/3}} + X_4^{1/3}} + \sqrt{\frac{X_3}{X_1^{1/3} + X_4^{2/3}}},$$

где TE_i – величина, характеризующая изгиб нормированного спектра для i -й тетрады, X_1, X_2, X_3, X_4 – нормированные к хондриту концентрации элементов i -ой тетрады по [12]. Чаще всего используют среднее значение тетрадного эффекта, получаемое из расчётов первой и третьей тетрады. Величина TE_i наиболее корректно рассчитывается для третьей тетрады (Gd-Ho). При отсутствии цериевой аномалии в нормированном спектре можно использовать и первую тетраду (La-Nd). В области тяжёлых редкоземельных элементов (Er-Lu) форма спектра может изменяться при фракционировании монацита, апатита и некоторых других акцессорных минералов гранитов, кроме того, содержание Tm обычно весьма низкое, что затрудняет его точное определение. С учётом аналитической погрешности ISP-ms (масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой), тетрад-эффект считается значимым при $TE_i > 1,1$ (M-тип) или $TE_i < 0,9$ (W-тип) [16].

По мере усовершенствования методов определения редкоземельных элементов и с внедрением в геологические исследования методов индуктивно связанной плазмы определения микроэлементов (ISP-ms), тетрадный эффект фракционирования был обнаружен и в геологических объектах. А. Масуда с соавторами [15] выявили 2 типа тетрадного эффекта: W (вогнутая кривая распределения) и M (выпуклая кривая распределения РЗЭ). В морской воде, грунтовых водах, известняках, других осадочных породах обнаруживается W-тип тетрадного эффекта [15, 19]. Тетрад-эффект M-типа обнаруживается чаще всего в высоко эволюционированных гранитоидных системах на поздних стадиях дифференциации, при гидротермальных изменениях и в различных типах минерализации. M-тип тетрадного эффекта по литературным данным выявлен в герцинских изменённых гранитах и эписиденитах Кенигшайн (Германия) [11], в литий-фтористых гранитах и флюоритах Восточной Германии и Казахстана [15], в

мезозойских литий-фтористых гранитах Южного, Юго-Восточного и Северо-Восточного Китая [13, 10], в пегматитах и турмалиновых гранитах Южной Дакоты [20], в гранитоидах вблизи уранового месторождения Тоно (Япония) [17] и в других образованиях.

На территории Горного Алтая M-тип тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ выявлен в лейкогранитах и флюоритах Айсского массива [4], в гранитоидах Белокурихинского массива [1], в спекуларитах Рудного Лога [6]. Во всех случаях проявления тетрадного эффекта отмечается ведущая роль флюидного режима, определяющая не только величины тетрад-эффекта, но и потенциальную рудоносность магмо-рудно-метасоматических систем (МРМС).

Ниже проанализируем проявление тетрадного эффекта фракционирования в магматитах и флюорите из грейзенов на примере Калгутинской МРМС Горного Алтая.

По соотношениям лёгких и тяжёлых РЗЭ (La/Yb_N) породы резко различаются. Если лейкограниты и флюорит из грейзенов характеризуются не дифференцированным типом распределения РЗЭ, то наибольшая дифференцированность определяется для эльванов, а для калгутитов – умеренная. По соотношениям лёгких и средних РЗЭ (La/Sm_N) в лейкогранитах не просматривается дифференциации, а во всех остальных анализируемых образованиях наблюдается слабая дифференциация. Максимальные отношения урана к торию фиксируются в лейкогранитах, минимальные – во флюоритах и дайках эльванов.

Ранее нами по особенностям минерального и химического составов, а также по составу биотитов гранитоиды Калгутинской МРМС отнесены к A_1 – типу [2]. По соотношениям Y–Nb–Ce лейкограниты Калгутинского массива, дайки эльванов и калгутитов также относятся к A_1 – типу.

Кривые распределения спектров РЗЭ для лейкогранитов Калгутинского массива и флюорита из грейзенов приведены на рис. 2. Кривые распределения довольно изрезаны и показывают тетрадный эффект распределения, расчёт величины которого проведен по вышеуказанной формуле. В целом кривые распределения на фоне изрезанности указывают на снижение концентраций тяжёлых РЗЭ. В лейкогранитах не выявляется отрицательной аномалии по европию, а во флюорите эта аномалия заметна (рис. 1).

На рис. 2 и 3 значения РЗЭ нормированы по хондриту по [7].

Аналогичные кривые распределения с хорошо обозначенными перегибами в об-

ласти празеодима, тербия и гадолиния вырисовываются для эльванов и калгутитов (рис. 2). Как и в предыдущем случае заметное снижение тяжёлых РЗЭ относительно

лёгких наблюдается по правостороннему наклону кривой распределения. В дайковых образованиях хорошо выражена негативная аномалия по европию.

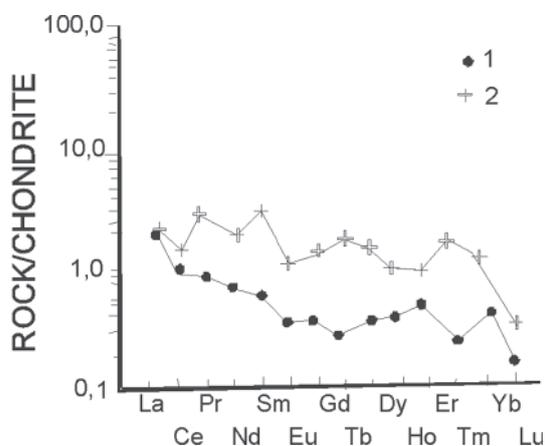


Рис. 1. Спектры распределения РЗЭ в лейкогранитах и флюорите из грейзенов Калгутинской МРМС:
1 – дейкограниты, 2 – флюорит из грейзенов

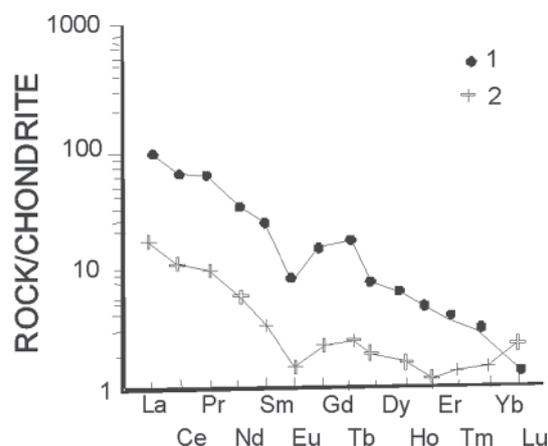


Рис. 2. Спектры распределения РЗЭ для эльванов и калгутитов:
1 – эльваны, 2 – калгутиты

Для проанализированных геологических образований Калгутинской МРМС рассчитаны значения тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ и некоторые другие отношения элементов, сведенные в табл. 2. Для сравнения приведены данные по некоторым отношениям элементов в хондритах. Относительно последних заметно отличие по отношениям элементов во всех геологических образованиях Калгутинской МРМС в сторону уменьшения и увеличения. При этом величина отношений Eu/Eu во всех случаях ниже отно-

шения в хондритах, а La/Lu намного выше и указывает на значительное обогащение лейкогранитов, флюорита из грейзенов и даек эльванов и калгутитов лёгкими элементами относительно тяжёлых по сравнению со значениями этого отношения в хондритах (табл.2). Величины тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ в анализируемых объектах превышают пороговое значение 1,1 для М-типа. При этом, наиболее высокие численные значения тетрадного эффекта проявлены в лейкогранитах и калгутитах (табл. 1).

Таблица 1

Отношения химических элементов и значения тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ в геологических образованиях Калгутинской МРМС

Отношения элементов и значения тетрадного эффекта	Лейкограниты	Флюорит из грейзенов	Эльваны	Калгутиты	Хондриты
Y/Ho	30,3	32,8	26,1	29,4	29,0
Eu/Eu*	0,16	0,22	0,12	0,14	0,32
La/Lu	9,8	86,2	210	52,1	0,975
Zr/Hf	9,4	22,0	29,4	13,7	36,0
Sr/Eu	279,9	405,0	89,1	324,3	100,5
$TE_{1,3}$	1,49	1,29	1,39	1,44	-

Примечание. $TE_{1,3}$ – тетрадный эффект по В. Ирбер [12]. $Eu^* = (Sm_N + Gd_N)/2$. Значения РЗЭ нормированы по хондриту по [7].

Для Юстыдской МРМС типизация гранитоидов, в отличие от Калгутинской, приводит к анорогенным гранитам A_2 -типа (см. рис. 1), становление которых по

Дж. Эби [10] обычно происходит в пост-коллизивной обстановке. Гранитоиды комплекса характеризуются восстановленным режимом флюидов и значительным

накоплением летучих компонентов – фтора, хлора, бора. Базисные данные по редким, рассеянным и редкоземельным элементам приведены в табл. 1.

Отношения некоторых элементов и значения тетрадного эффекта по магматитам Юстыдской МРМС сведены в табл. 2, а спектры распределения РЗЭ на рис. 3.

Таблица 2

Отношения химических элементов и значения тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ в геологических образованиях Юстыдской МРМС

Отношения элементов и значения тетрадного эффекта	Граносиениты 1 фазы	Лейкограниты 2 фазы	Хондриты
Y/No	981,8	1023,07	29,0
Eu/Eu*	0,013	0,0045	0,32
La/Lu	52,1	42,8	0,975
Zr/Hf	17,0	16,8	36,0
Sr/Eu	367,7	568,2	100,5
TE _{1,3}	2,02	2,35	-

Примечание. TE_{1,3} – тетрадный эффект по В. Ирбер [12]. Eu* = (Sm_N + Gd_N)/2. Значения РЗЭ нормированы по хондриту по [7].

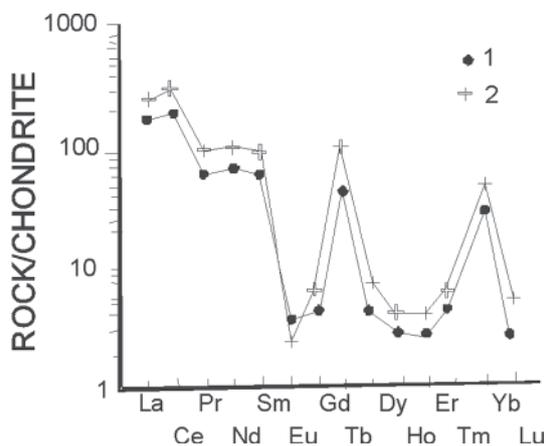


Рис. 3. Спектры распределения РЗЭ для граносиенитов и лейкогранитов Юстыдской МРМС:

1 – граносиениты 1 фазы;
2 – лейкограниты 2 фазы

В спектрах распределения РЗЭ по гранитоидам Юстыдского массива обнаруживается контрастная изрезанность, особенно в третьей и четвертой тетрадах (см. рис. 3). Аномальные негативные провалы в спектрах по европию, диспрозию, гольмий и эрбию являются спецификой в распределении РЗЭ в породах Юстыдского массива. В целом наблюдается отчетливый выпуклый тип тетрадного эффекта фракционирования (М-тип), конкретные значения которого для обеих фаз гранитоидов весьма высоки и по своим величинам превосходят все ранее выявленные значения тетрад-эффекта Горного Алтая, что указывает на высокую обводненность массива и максимально высокие концентрации летучих компонентов в маг-

матогенных флюидах. Гранитоиды Юстыдского массива обнаруживают также весьма контрастные отличия в отношениях Y/No, Eu/Eu*, La/Lu, Zr/Hf, Sr/Eu, по сравнению с хондритом (см. табл. 2), что обусловлено значительной трансформацией ювенильных отношений элементов в хондритах водными флюидами, обогащенными летучими компонентами.

Обсуждение результатов и выводы

Приведенные материалы показывают, что тетрадный эффект фракционирования РЗЭ проявлен не только в магматических породах, пегматитах, гидротермальных образованиях в различных регионах Мира, но и в различных геологических образованиях Горного Алтая. На примере геологических образований Калгутинской МРМС показано, что тетрад-эффект выявляется в лейкогранитах заключительной фазы высоко эволюционированных пералюминиевых гранитоидах, во флюорите из грейзенов, а также в дайковых образованиях – эльванах и калгутитах. При этом тетрадный эффект сопровождается изменением отношений некоторых элементов, не характерных и резко отличающихся от таковых в хондритах. Эти «не характерные» отношения элементов возникают в высоководных системах, обогащенных летучими компонентами. Ещё более высокие значения тетрадного эффекта и контрастные аномальные отношения элементов выявлены в гранитоидах Юстыдской МРМС. В водных растворах ионы РЗЭ взаимодействуют с различными лигандами, связанными с комплексообразованием при участии молекул воды [17]. Минеральное

фракционирование как причина тетрадного эффекта не подтверждается расчётами Релеевского фракционирования, которое также не может объяснить тренды St/Eu и Eu/Eu^* [12]. Кроме того, ранее считалось, что появление негативной аномалии по европию в магматических образованиях связывалось с явлением фракционирования полевых шпатов. Вероятно, в некоторых случаях такие негативные аномалии европия действительно могут быть вызваны фракционированием полевых шпатов в процессе эволюции магматических серий. Однако негативная аномалия по европию выявлена не только в магматитах Горного Алтая, но также и во флюоритах, спекуляритах региона, где о фракционировании полевых шпатов говорить не приходится. Ранее нами показано, что проявление тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ связано с высоководными, обогащенными летучими компонентами флюидами, и, в первую очередь, фтором, бором, углекислотой, фосфором, хлором. Такие летучие компоненты имеют значительное влияние на эволюцию магматизма, температур солидуса и ликвидуса магм, вязкости силикатного расплава, кристаллизационной последовательности минералов из расплавов, а также на поведение рассеянных элементов и их разделение между флюидом и расплавом. Фракционирование РЗЭ при тетрадном эффекте происходит при участии сложных комплексных соединений фтор-комплексов [1, 4, 6]. При этом намечается корреляция величины тетрадного эффекта и степени обогащённости системы фтором. Выявление тетрадного эффекта в различных геологических образованиях важно потому, что он сопровождается характерными аномальными параметрами флюидного режима в магматических, метасоматических, пневматолито-гидротермальных и гидротермальных процессах, определяющих их потенциальную рудогенерирующую способность.

Кроме того фторкомплексы являются сами важными переносчиками ряда рудообразующих элементов при формировании рудных гидротермальных месторождений – олова, вольфрама, молибдена, бериллия, тантала, ниобия, лития, редких земель.

Список литературы

1. Волбенко Е.В., Гусев А.И. Природные ресурсы Горного Алтая. – Горно-Алтайск, 2005. – № 2. – С. 69-74.
2. Гусев А.И. Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, № 4. – С. 43-47.
3. Говердовский В.А. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук. – Новосибирск, 1991. – 18 с.
4. Емельянова Ю.В., Гусев А.И. Природные ресурсы Горного Алтая. – Горно-Алтайск, 2005. – № 2. – С. 62-68.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Общая теория. – М.: Мир: 1969. – 224 с.
6. Кременецкий А.А., Гусев А.И., Говердовский В.А. Природные ресурсы Горного Алтая. – Горно-Алтайск, 2005. – № 2. – С. 79-84.
7. Anders E., Greevesse N. *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1989. – Vol. 53. – P. 197-214.
8. Byrne R.H., Li B. *Geochim Cosmochim Acta.* – 1995. – Vol. 59, №22. P. 4575-4589.
9. Böhn B., Trumbull R.B. – *Lithos*, 2003. – Vol. 66. – P. 201-221.
10. Eby G.N. *Geology.* – 1992. – Vol. 20. – P. 641-644.
11. Hetch L., Thuro K., Plinninger R. *Int. // J. Earth Sci.* – 1999. – Vol. 88. – P. 236-252.
12. Irber W. *Geochim Cosmochim Acta.* – 1999. – Vol. 63, №3/4. – P. 489-508.
13. Jahn B., Wu F., Capdevila R. et al. *Lithos.* – 2001. – Vol. 59. – P. 171-198.
14. Kawabe I. *Geochim J.* – 1992. – Vol. 26. – P. 309-335.
15. Masuda A., Ikeuchi Y. *Geochim J.* – 1979. – Vol. 13. – P. 19-22.
16. Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sala M., Wolf D. *Geochim Cosmochim Acta.* – 2002. – Vol. 66, №7. – P. 1185-1196.
17. Parnell J. (ed). *Geofluids: Geolog. Society.* – 1994. – №78. – 291 p.
18. Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S.A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1969. – Vol. 31. – P. 2271-2272.
19. Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y., Shimizu H. *Chem. Geol.* – 2002. – Vol. 184. – P. 311-335.
20. Wu F., Sun D., Li H et al. *Chem. Geol.* – 2002. – Vol. 187. – P. 143-173.
21. Yurimoto H., Duke E.F., Orapike J.J., Shearer C.K. *Geochim Cosmochim Acta.* – 1990. – Vol. 54, № 6. – P. 2141-2145.