К ПРОБЛЕМЕ ПОВЕДЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ В ВОДАХ И ОСАДОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ СОВРЕМЕННОГО МИРОВОГО ОКЕАНА

В. А. Шатров*, Г. В. Войцеховский

*АК «АЛРОСА» Арктическая ГРЭ

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 16 февраля 2010 г.

Аннотация. *Рассматривается поведение лантаноидов в современных осадках, конкрециях и водах Мирового океана, изменение коэффициентов на основании лантаноидов, характеризующих фациальные условия седиментации и климат.*

Ключевые слова: лантаноиды, конкреции, седиментация, климат.

Abstract. The paper deals with the behavior of lantanoids in modern deposits, concretions and waters of word Ocean, as well as variation of coefficients on the content of lantanoids charfcterizing facial conditions of sedimention and climate.

Key words: lantanoids, concretions, sedimention, climate

Введение

Лантаноиды широко применяются при решении ряда принципиальных вопросов петрологии, геологии рудных месторождений, геодинамики, литологии, палеогеографии, используются в различных технологических процессах. Большой вклад в изучение поведения лантаноидов в магматических, метаморфических и осадочных процессах внесли Ю. А. Балашов, С. Р. Тейлор и С. М. Мак-Леннон [1-3]. Методология применения лантаноидов для изучения осадочных и метаморфических образований разработана Ю. А. Балашовым в монографии «Геохимия редкоземельных элементов» [1], им же обосновано применение ряда геохимических коэффициентов, выступающих индикаторами климата, обстановок осадконакопления. Возможность палеогеографических реконструкций на основании этих методик доказана на многочисленных примеpax [4–6].

С конца 1990-х гг. получило широкое развитие изучение лантаноидов в осадках и конкрециях Мирового океана. В работе на основании опубликованных материалов рассматривается поведение лантаноидов в современных осадках, конкрециях и водах Мирового океана, изменение коэффициентов на основании лантаноидов, характеризующих фациальные условия седиментации и климат.

Методология

Основным источником поступления лантаноидов в океан считается взвешенный и растворенный речной сток, подчиненное значение имеют эоловый перенос, гидротермальная деятельность, гальмиролиз магматических пород, ледниковый сток [1, 7–10]. По подсчетам В. С. Савенко [11], доля терригенной составляющей в океанской воде для лантаноидов составляет 100 % (для Er – 94 %). Состав лантаноидов речных вод соответствует составу лантаноидов в континентальных глинах или среднему составу сланцев. Лантаноиды и иттрий в речной и морской воде могут находиться в разной форме: входить в состав твердой терригенной составляющей взвеси; сорбироваться на поверхности взвеси, образуя коллоидные соединения (преимущественно с высокомолекулярными органическими соединениями); находиться в растворенной форме (ионной и комплексной) [1]. Доля растворенных земель в сумме растворенные + взвешенные направленно возрастает от прибрежных районов в пелагиаль и в центральных частях океана становится преобладающей, достигая 95 % от общего содержания лантаноидов в океанской воде [12]. Содержание лантаноидов в океанской воде составляет от нескольких единиц до десятка наннограммов в литре, изменение концентраций подчиняется циркумконтинентальной зональности [13, 14].

Характер распределения лантаноидов в водах Мирового океана достаточно сложен. Общие тен-

© Шатров В. А., Войцеховский Г. В., 2010

денции, характеризующие поведение лантаноидов: суммарное содержание уменьшается от приконтинентальных поверхностных вод к поверхностным водам пелагиали, растет с глубиной; большая устойчивость комплексов тяжелых земель приводит к их накоплению в пелагиали относительно легких, находящихся преимущественно в составе терригенной взвеси [1, 8, 9, 15, 16]. Дополнительно выявлены следующие особенности: 1) увеличение пелагиальности океанских вод обратно пропорционально суммарному содержанию лантаноидов, величинам Ce/La и La/Yb; 2) величина La/Yb максимальна в поверхностном слое, минимум отмечен на глубине ~ 1000 м с последующим медленным увеличением с глубиной и более быстрым ростом в придонном 500-метровом слое воды [8, 14, 17]; 3) концентрации лантаноидов в иловой воде могут превышать их содержания в придонной воде в 10-50 раз, изменение концентрации в иловых водах может носить сезонный характер, совпадать с периодами развития окислительных и восстановительных условий в осадках, обусловленных колебаниями содержания железа в иловой воде [18].

Выведение редких земель из раствора океанских вод происходит за счет их сорбции реакционной частью взвеси (преимущественно образующимися частицами коллоидных гидрооксидов Fe), механический захват лантаноидов очень незначителен [8, 19]. В пелагических частях океана сорбционная роль терригенной взвеси (пелитов) играет незначительную роль, увеличивается доля биогенной и гидрогенной компонент. Основным типом фиксации трехвалентных лантаноидов в осадках выступает их взаимодействие с поверхностью фосфатных фаз (костный фосфат; гидрофосфаты железа гидротермального и диагенетического генезиса; фосфат-ион, сорбированный на оксигидроксидах Fe) [20, 21]. Возрастание содержания тяжелых земель в глубинных осадках обусловлено и изменением его минерального состава: процентное возрастание оксигидрооксидов железа, концентрирующих преимущественно тяжелые земли, приводит к «утяжелению» спектра; легкие земли в большей степени связаны с литогенным веществом, роль которого в осадке уменьшается [20, 22, 23]. Церий в результате окисления и перехода во взвесь образует в океанской воде отрицательную цериевую аномалию, величина которой увеличивается с удалением в пелагиаль [24, 25].

Основу методологического подхода составляет механизм накопления лантаноидов осадочными образованиями. Большую (если не основную) часть лантаноидов осадок, позднее преобразованный в породу, получают из воды, что определяет близость их составов в глубинных водах и донных осадках (конкрециях), характеризующихся преобладанием тяжелых земель над средними и легкими [10, 12, 20, 26, 27]. В дальнейшем возможно увеличение суммы лантаноидов, но форма спектра и величина отношений (коэффициентов) практически не изменяются, отражают первичные условия осадконакопления [10, 27, 28].

Изучение приведенных в многочисленной литературе данных по содержанию лантаноидов в осадочных образованиях имеет ряд трудностей.

1. Несовершенство лабораторной базы в 70– 80-е гг. прошлого столетия обусловило преимущественное определение при аналитических исследованиях шести лантаноидов: La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb [29], что приводит к ограничению возможностей сравнения химических анализов между собой. В большинстве публикаций отсутствуют данные по Y, который генетически связан с лантаноидами, в осадочном процессе мигрирует и накапливается совместно с ними, является важным индикаторным элементом [1].

2. При изучении лантаноидов применяется нормирование к выбранному стандарту, в то же время единого стандарта нет. Большинство российских и зарубежных авторов при изучении осадочных пород в качестве стандарта принимают хондрит или усредненную пробу докембрийского Северо-Американского сланца (NACC), хотя более предпочтительными являются данные по глинам Русской платформы [14, 21, 30]. Отсутствует единый стандарт хондрита, используются сводки разных лет и авторов [1, 31, 32].

3. При изучении лантаноидов [33] часто отдается предпочтение групповым и сложносмешанным генеральным пробам, что хотя и позволяет судить о среднем составе редких земель в платформенных осадочных образованиях, но приводит к потере признаков, важных с генетической точки зрения и обусловленных неоднородностью отложений [34].

4. Особенности поведения редких земель выявляются с помощью графиков, нормированных к выбранному стандарту, парных отношений или групп лантаноидов, способных нести объективную информацию [35]. При группировке лантаноидов отсутствует единый подход (цериевые и иттриевые; легкие и тяжелые, иногда средние), что приводит к несопоставимости опубликованных пересчетов между собой. Приведенные графики не сопровождаются указанием применяемого стандарта, в публикациях часто не приводятся аналитические данные.

5. Применяемые в работах коэффициенты не имеют генетического объяснения, отсутствуют четкие критерии применения лантаноидов для реконструкций условий осадкообразования.

Для определения фациальных условий осадконакопления и климата возможно применение следующих коэффициентов и диаграммы.

1) La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm – индикаторы фациальных условий седиментации: глубоководности, удаленности от береговой линии. Первоначально коэффициенты применялись для характеристики состава вод Мирового океана, для сглаживания вариаций распределения лантаноидов их нормируют к Sm, ввиду его минимальной относительной концентрации в современных водах океана [1]. Для прибрежных фаций возрастают La/ Yb, La/Sm, Ce/Sm, убывают Yb/Sm, Y/Sm; для более мористых обстановок осадконакопления проявляется обратная зависимость [1, 4, 5, 12, 29, 36]. Наиболее информативны коэффициенты для шельфовой зоны, т. к. возрастание тяжелых лантаноидов относительно легких происходит и при переходе от верхних горизонтов воды к глубинным (наддонным) в центральных частях Мирового океана [1, 21]. Таким образом, высокие значения Yb/Sm, Y/Sm характерны как для глубоководных, так и сильно мористых мелководных обстановок осадконакопления. La/Yb также характеризует общий наклон спектра лантаноидов, может выступать как мера относительного обогащения легкими редкими землями относительно тяжелых.

2) $\Sigma Ce/\Sigma Y$, где $\Sigma Ce:(La-Eu), \Sigma Y:(Gd-Lu, Y)$ индикатор климата, отражает интенсивность процессов выветривания: при гумидном литогенезе более интенсивно разрушаются полевые шпаты, акцессорные минералы, содержащие лантаноиды цериевой группы, что приводит к увеличению отношения; в аридном климате отношение уменьшается [1]. Иттрий группируется совместно с тяжелыми лантаноидами, а не средними [1], что определяется его большей геохимической близостью с тяжелыми землями [21]. Выбор границы между двумя группами обусловлен геохимическими свойствами гадолиния, выступающего пограничным элементом между цериевыми и иттриевыми землями [37], этой же границы придерживается и большинство авторов [1]. В отличие от ранее предложенных числовых значений, характеризующих типы литогенеза [1, 38], предлагаются несколько иные значения коэффициента: < 2,5 – аридный; 2,5–4 – семигумидный–семиаридный; > 4 – гумидный [6]. При определении климатической зональности необходимо учитывать влияние фациальных обстановок седиментации, приводящих к уменьшению отношения $\sum Ce/\sum Y$ в более мористых отложениях даже одного вещественного состава.

3) Диаграмма LREE-MREE-(HREE×10), где легкие (LREE): La-Pr, средние (MREE): Nd-Dy, тяжелые (HREE) лантаноиды: Ho-Lu, Y: на основании диаграммы возможно выделение полей различных обстановок осадконакопления. Достоинствами диаграммы являются: возможность рассматривать полные составы лантаноидов, а не отдельные пары элементов; давать предельно краткую характеристику фациальных условий (в виде одной фигуративной точки); сравнивать одновременно большое количество химических анализов; выделить поля, отвечающие литолого-фациальным зонам образования осадков; проводить генетические реконструкции условий образования; количественный и статистический подход к изучению составов лантаноидов. При разработке диаграммы учитывалось, что группировка элементов должна быть целесообразной, характеризоваться минимальным числом независимых переменных (три выделенные группы лантаноидов характеризуют положение первичного осадка на профиле седиментации). В условиях сложности природных многокомпонентных систем не все литолого-фациальные ряды на диаграмме будут характеризоваться сгущением точек, соответствующих наиболее типичным геологическими процессам. При геологической интерпретации именно эти сгущения следует принимать во внимание при выделении полей, в то же время стараясь по возможности брать границы, обычно условные, исходя из обычных геометрических соображений.

Фактический материал

Наиболее полно оценить особенности распределения лантаноидов в осадочных образованиях Мирового океана, их индикаторную роль для фациальных реконструкций возможно с помощью трансокеанских профилей, пересекающих все литологофациальные зоны. Данные по содержанию лантаноидов в донных осадках и железо-марганцевых конкрециях (ЖМК) взяты из материалов изучения транстихоокеанского (рис. 1) [12, 29, 36] и трансатлантического (рис. 2) [13] профилей, дополнительно рассмотрены содержания лантаноидов в осадках и ЖМК ряда участков Тихого и Атлантического океанов, Черного и Красного морей [9, 12, 17, 23, 27, 29, 39–42]. В. А. Шатров, Г. В. Войцеховский



Рис. 1. Схема расположения станций транстихоокеанского профиля и литолого-фациальные зоны: І – прибрежные осадки; ІІ – гемипелагические; ІІІ – миопелагические; ІV – глины глубоководных котловин; V – осадки подводных поднятий; VI – осадки Гавайской зоны (по материалам С. В. Стрекопытова и др.; С. В. Стрекопытова, А. В. Дубинина; С. В. Стрекопытова и др. [12, 29, 36])



Рис. 2. Схема расположения станций трансатлантического профиля и литолого-геохимические зоны: І – абиссальная равнина Нарес; ІІ – Северо-Американская котловина; ІІІ – Срединно-Атлантический хребет; IV – Канарская котловина; V – материковое подножие и континентальный склон Африки (по материалам С. В. Стрекопытова, А. В. Дубинина [36])

Транстихоокеанский профиль

Западная часть транстихоокеанского профиля является характерным примером нормального пелагического осадконакопления, для восточной части существенное влияние на осадконакопление, в том числе и на характер распределения лантаноидов, оказывают дополнительные источники вещества: вулканно-терригенный (Гавайские острова), гидротермальный (Восточно-Тихоокеанское поднятие). Конкреции геми- и миопелагических литолого-фациальных зон океана представляют собой преимущественно обрастания нерудных ядер (пемза, пирокластический материал, куски литифицированной глины) Fe-Mn корками, ЖМК пелагических зон практически безъядерные образования, состоящие в основном из рудного вещества [29].

Для западной части профиля в сторону пелагиали (литолого-фациальной зоны глубоководных

ВЕСТНИК ВГУ, СЕРИЯ: ГЕОЛОГИЯ, 2010, № 1, ЯНВАРЬ–ИЮНЬ

котловин) в донных осадках возрастают La/Sm, Ce/Sm, La/Yb, уменьшаются Yb/Sm (табл. 1). В ЖМК увеличиваются на возвышениях океанского дна La/Yb, La/Sm, Ce/Sm; имеют близкие значения Yb/Sm (при небольшом увеличении на поднятиях) (табл. 2). Для восточной части профиля в сторону пелагиали в донных осадках уменьшаются La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, изменение Yb/Sm проявлено нечетко. В конкрециях, образованных в близких литолого-фациальных зонах, вариации коэффициентов незначительны: в сторону пелагиали уменьшаются La/Yb, Ce/Sm, слабо увеличивается La/Sm, незначительно изменяется Yb/Sm. Поведение лантаноидов в пределах шельфовой зоны более наглядно для восточного побережья (побережье Мексики) (табл. 3): уменьшение в пелагиаль La/ Yb, увеличение Yb/Sm, близкие значения La/Sm, Ce/Sm [36].

Таблица 1

| Осадки | Осадки западной части профиля | | | | | | Осадки восточной части профиля | | | | |
|--------------------|-------------------------------|------------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------|
| Показатели | Прибрежные | Гемипелагические | Мио- пелагические | Глины глубоководных котловин | Подводных поднятий | Глины глубоководных котловин | Осадки Гавайской зоны | Глины глубоководных котловин | Мио- пелагические | Геми- пелагические | Прибрежные |
| Глубина, м | 264 | средняя 5738 | средняя 6000 | средняя 5302 | средняя 4540 | средняя 4780 | | | | | |
| Количество проб | 1 | 3 | 2 | 7 | 3 | 1 | 6 | 7 | 3 | 2 | 3 |
| Средние значения | | | | | | | | | | | |
| La/Yb | 6,48 | 9,2 | 12,8 | 13,24 | 9,17 | 10,73 | 8,25 | 8,76 | 7,9 | 9,54 | 9,76 |
| La/Sm | 3,91 | 4,75 | 5,25 | 6,4 | 3,96 | 4,23 | 3,19 | 3,67 | 3,66 | 4,33 | 4,46 |
| Ce/Sm | 5,01 | 10,82 | 11,68 | 11,36 | 4,95 | 8,44 | 6,52 | 7,61 | 7,00 | 10,41 | 9,92 |
| Yb/Sm | 0,6 | 0,52 | 0,41 | 0,38 | 0,43 | 0,38 | 0,4 | 0,42 | 0,47 | 0,46 | 0,45 |

Коэффициенты в донных осадках (транстихоокеанский профиль) (по материалам С. В. Стрекопытова и др.; С. В. Стрекопытова, А. В. Дубинина [12, 29, 36])

Таблица 2

Коэффициенты в конкрециях (транстихоокеанский профиль) (по материалам С. В. Стрекопытова и др.; С. В. Стрекопытова, А. В. Дубинина [12, 29, 36])

| Питолого- | Заг | падная часть профі | Восточная часть профиля | | | | |
|-----------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--|--|
| фациальные зоны | Глины глубоководных котловин | Осадки подводных поднятий | Глины глубоководных котловин | Глины глубоководных котловин | Мио- пелагические осадки | | |
| Средняя глубина, м | 5302 4540 4780 | | _ | | | | |
| Количество проб | 4 | 1 | 1 | 7 | 1 | | |
| Среднее значение | | | | | | | |
| La/Yb | 10,83 | 11,47 | 10,73 | 9,25 | 10,0 | | |
| La/Sm | 4,15 | 4,65 | 4,07 | 4,17 | 3,91 | | |
| Ce/Sm | 20,43 | 22,76 | 16,91 | 15,48 | 16,32 | | |
| Yb/Sm | 0,4 | 0,41 | 0,38 | 0,39 | 0,40 | | |

В. А. Шатров, Г. В. Войцеховский

Таблица 3

| Литолого- | Прибрежные осадки восточного побережья Тихого океана (шельф Мексики) | | | | | |
|------------|---|---------|---------|----------|--|--|
| фациальная | ← увеличе | Среднее | | | | |
| Sona | Ст. 670 | Ст. 669 | Ст. 668 | значение | | |
| La/Yb | 7,94 | 9,73 | 11,6 | 9,76 | | |
| La/Sm | 4,49 | 4,48 | 4,42 | 4,46 | | |
| Ce/Sm | 9,92 | 9,73 | 10,1 | 9,92 | | |
| Yb/Sm | 0,57 | 0,46 | 0,38 | 0,45 | | |

Коэффициенты в донных осадках шельфа восточного побережья Тихого океана (транстихоокеанский профиль) (по материалам С. В. Стрекопытова, А. В. Дубинина [36])

Трансатлантический профиль

Состав лантаноидов в донных осадках профиля меняется симметрично относительно Срединно-Атлантического хребта (САХ), отмечается слабое гидротермальное влияние на осадки осевой зоны [13]. Рост содержаний лантаноидов в направлении пелагиали сменяется их дефицитом в осадках САХ, что обусловлено усилением роли океанской воды в качестве источника редких земель (подтверждается увеличением отрицательной цериевой аномалии, дефицитом легких земель). В сторону пелагиали уменьшаются La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, увеличивается Yb/Sm; для западной части океана эта тенденция выражена более отчетливо (табл. 4). Для ЖМК Северо-Американской и Канарской котловин Атлантики, расположенных симметрично по отношению к CAX, характерно уменьшение с глубиной La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, увеличение Yb/Sm при общей близости всех отношений (табл. 5).

Таблица 4

| Литолого- геохимические зоны | Абиссальная равнина Нарес | Северо- Американская котловина | Срединно- Атлантический хребет | Канарская котловина | Материковые склон и подножие Африки | | |
|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|---|--|--|
| Средняя глубина, м | 5817 | 5079 | 4320 | 5494 | 3854 | | |
| Количество проб | 3 | 4 | 4 | 3 | 5 | | |
| Средние значения | | | | | | | |
| La/Yb | 19,56 | 16,43 | 13,32 | 16,03 | 15,61 | | |
| La/Sm | 5,69 | 5,19 | 4,95 | 5,45 | 5,8 | | |
| Ce/Sm | Ce/Sm 13,47 | | 9,55 | 13,32 | 11,21 | | |
| Yb/Sm | 0,29 | 0,32 | 0,38 | 0,34 | 0,37 | | |

Коэффициенты в донных осадках (трансатлантический профиль) (по материалам А. В. Дубинина, А. Г. Розанова [13])

Таблица 5

Коэффициенты в железомарганцевых конкрециях (трансатлантический профиль) (по материалам А. В. Дубинина, А. Г. Розанова [13])

| Литолого- геохимические зоны | Северо-Американская котловина | Канарская котловина | |
|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--|
| Средняя глубина | 5079 м | 5494 м | |
| | среднее значение по 3 пробам | среднее значение по 2 пробам | |
| La/Yb | 11,36 | 10,21 | |
| La/Sm | 4,51 | 4,18 | |
| Ce/Sm | 36,21 | 33,69 | |
| Yb/Sm | 0,4 | 0,42 | |

Осадки и конкреции акватории Мирового

океана

Для донных осадков и ЖМК, отобранных в пределах одной станции ряда участков Тихого океана, характерны достаточно близкие значения La/Sm, Yb/Sm, La/Yb при значительном увеличении Ce/Sm в конкрециях (от 1,5 до 4 раз). Для конкреций рудной провинции Кларион-Клиппертон (Тихий океан) отмечаются уменьшение La/Sm по отношению к вмещающим осадкам, значительные вариации Ce/Sm, La/Yb, близкие значения Yb/Sm для всех конкреций. Для осадков и ЖМК Черного моря, Атлантического океана и Мирового океана в целом характерны те же закономерности, что и для Тихого океана: близость La/Sm, Yb/Sm, различие La/Yb, значительные вариации Ce/Sm. Значения коэффициентов в фосфоритах атолла Матайва, представляющего почти закрытую лагуну [28], приведены в табл. 6. На диаграмме LREE-MREE-(HREE×10) (рис. 3) показаны фигуративные точки составов лантаноидов в водах и осадках озер, морей, океанов.

Таблица б

Коэффициенты в современных океанских фосфоритах (по материалам Э. Л. Школьника и др. [28])

| Проба | MTV-PB | MTV-PS | MTV-PF | MTV-PC |
|-------|--------|--------|--------|--------|
| La/Yb | 5,21 | 6,79 | 11,86 | 43,6 |
| La/Sm | 6,58 | 5,89 | 10,4 | 14,53 |
| Ce/Sm | 6,21 | 7,66 | 6,29 | 4,77 |

Обсуждение

Черты океанского типа литогенеза наиболее проявлены в Тихом океане, для которого характерны максимальные размеры, большая степень дифференциации вещества, разнообразие пелагических обстановок и типов осадков, широкое развитие гидротермальных процессов [13]. Значительная часть акватории Тихого океана характеризуется низкими скоростями осадконакопления, что приводит к локальному воздействию на состав лантаноидов в осадках и конкрециях разрушаемых пород области сноса (острова, архипелаги, континенты), гидротермальных процессов [12, 36]. Фракционирование лантаноидов в пределах глубоководной части Тихого океана обусловлено взаимодействием различных процессов, единой закономерности в распределении лантаноидов не установлено. Одновременно для осадков шельфа Мексики [36] хорошо выражена зональность в распределении лантаноидов, обусловленная различной формой их миграции: уменьшение в сторону пелагиали La/Yb, увеличение Yb/Sm. Фракционирование лантаноидов лучше проявлено в акватории Атлантического океана: уменьшение в сторону пелагиали La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, увеличение Yb/Sm. Сравнение коэффициентов в осадках и конкрециях Мирового океана показывает наименьшую изменчивость Yb/Sm, что обусловлено большей устойчивостью комплексов тяжелых земель по отношению к легким.

Для проведения литолого-фациальных реконструкций более информативны лантаноиды в донных осадках по сравнению с конкрециями (ЖМК). Для осадков хорошо проявлено увеличение в сторону пелагиали La/Sm, Ce/Sm, La/Yb, уменьшение Yb/Sm (Атлантический океан, восточная часть профиля Тихого океана). Для западной части Тихого океана данная тенденция проявлена неотчетливо, часто наблюдается обратная корреляция. ЖМК характеризуются более значительными колебаниями составов лантаноидов: большие вариации La/Sm, особенно Ce/Sm, последнее обусловлено изменением окислительно-восстановительных условий среды осадконакопления, приводящих к изменению валентности церия, повышению его миграционной способности. «Утяжеление» спектра лантаноидов в пелагиаль, хорошо выраженное для донных осадков, в конкрециях проявлено слабо.

Для фосфоритов атолла Матайва (табл. 3) характерны высокие значения Yb/Sm, Y/Sm, соответствующие пелагеали океана, достаточно низкие значения La/Yb, La/Sm, Ce/Sm. Низкие ΣCe/ΣY обусловлены в большей мере фракционированием лантаноидов в значительно удаленных от суши обстановках седиментации.

Концентрация фигуративных точек растворенных и взвешенных лантаноидов, осадков и конкреций более глубоководных обстановок вблизи вершины HREE на диаграмме LREE-MREE-



Рис. 3. Положение на диаграмме LREE-MREE-(HREE×10) фигуративных точек составов лантаноидов: А – растворенные и взвесь в воде современных озер, морей, океанов; Б – современные осадки озер, морей, океанов. Условные обозначения: *Растворенные лантаноиды*: 1 – Баренцево море; 2 – шельф Атлантики; 3 – шельфовые воды; 4 – донные котловины, открытый океан ([1], табл. 43; 54); *взвеси*: 5 – воды морей, заливов; 6 – воды открытого океана ([1], табл. 52); 7 – стандарт морской воды (SW); 8 – средние содержания в глубинных водах океана [8]; 9 – пресноводное оз. Имандра (Кольский п-ов) [43]. *Показаны поля*: 1 – озерные воды; 2 – воды морей, заливов, внутреннего шельфа; 3 – воды открытого океана, внешнего шельфа Атлантики; 4 – глубинные воды донных котловин открытого океана. *Современные осадки*: 10 – металлоносные осадки осевой части ВТП; 11 – пелагические Fe-Mn конкреции и корки [8]; осадки западной половины Перуанской котловины: 12 – Fe-Mn рудные илы; 13 – фораминиферовые илы; 14 – серый алевритовый ил в осадках рифтовой зоны ([1], табл. 56; 62); юго-восточная часть Тихого океана и северная часть ВТП; 15 – абиогенное вещество металлоносных осадков; 16 – абиогенное вещество фоновых осадков ([10], табл. 1, 3); 17 – пелагическая глина ([3]; табл. 2.3); 18 – фосфаты атолла Матайна (Тихий океан) [28]; 19 – красноцветные и сапропелевые илы Черного моря [44]; 20 – осадки пресноводного оз. Имандра (Кольский п-ов); 21 – осадки оз. Байкал [43]. *Показаны поля*: 5 – осадки озер; 6 – осадки мелководья Черного моря; 7 – осадки осевой части ВТП, рифтовых зон, центральных частей Мирового океана

(HREE×10) (рис. 3) наглядно подтверждает тенденцию преимущественного накопления в прибрежных зонах легких земель, в центральных частях бассейнов – тяжелых совместно с иттрием. Отчетливо видно, что с удалением от области сноса и увеличением глубины осадкообразования различия в соотношении легких, средних и тяжелых земель взвеси и растворенного вещества сближаются. На диаграмме отчетливо отображаются поля континентальных озер; мелководных морей, заливов, внутреннего шельфа; внешнего шельфа и открытого океана; донных котловин открытого океана. Более высокая информативность на диаграмме составов лантаноидов вод Мирового океана по сравнению с лантаноидами осадков и конкреций обусловлена различным составом рассмотренных осадочных образований (илы различного состава, металлоносные осадки, фосфаты). В то же время определенная тенденция фракционирования лантаноидов сохраняется полностью, что подтверждает единый механизм накопления лантаноидов различными типами отложений, возможность реконструкций условий осадконакопления при изучении большинства осадочных образований Мирового океана.

Определенная зависимость между увеличением мористости (глубины) осадкообразования и уменьшением $\sum Ce/\sum Y$ в осадке/породе, ранее не учитывающаяся при палеоклиматических реконструкциях, подтверждается содержанием лантаноидов в современных осадках, составом растворенных и взвешенных редких земель в водах Мирового океана. Ниже приводятся средние $\Sigma Ce/\Sigma Y$ для *оса*дочных образований различных обстановок осадконакопления: илы Черного моря - 7,1 (по В. М. Гавшину [44]); осадки оз. Имандра (Кольский п-ов) – 6,9 (по В. А. Даувальтеру и др. [43]); осадки оз. Байкал – 4,32 (по В. Д. Пампура и др. [45]); юго-восточная часть Тихого океана: абиогенное вещество металлоносных осадков – 1,33, фоновых осадков – 0,9 (по Е. И. Гурвичу [10]); осевая часть ВТП: металлоносные осадки – 1,32; пелагические Fe-Mn конкреции и корки – 4,43 (по А. В. Дубинину, И. И. Волкову [8]); осадки западной половины Перуанской котловины: Fe-Mn рудные илы – 0,98, фораминиферовые илы – 0,5 (по Ю. А. Балашову [1]); рифтовая зона Тихого океана, серый алевритовый ил – 0,5 (по Ю. А. Балашову [1]), фосфаты атолла Матайва (Тихий океан) – 0,76 (по Э. Л. Школьнику и др. [28]). Значения $\Sigma Ce/\Sigma Y$ растворенных лантаноидов в водах: центральной зоны открытого океана – 0,56, шельфовой зоны – 2,1, Баренцева моря – 2,9 (по Ю. А. Балашову [1]); значения $\Sigma Ce/\Sigma Y$ (взвесь) в составе воды: оз. Имандра (Кольский п-ов) – 8,15 (по В. А. Даувальтеру и др. [43]), шельфа восточного берега США - 6,03, континентального склона экваториальной части Атлантического океана – 3,3, открытого океана – 2,1 (по Ю. А. Балашову [1]). Удаленные от береговой линии морские обстановки характеризуются уменьшением $\Sigma Ce/\Sigma Y$ для растворенных лантаноидов, взвеси, осадочных образований различных литологических типов (глинистых, обломочных, фосфатных, органогенных). Для континентальных (озерных) и периконтинентальных обстановок, близко расположенных к области сноса, $\Sigma Ce/\Sigma Y$ соответствует типу литогенеза, наиболее проявленному в пределах континентальной суши.

Заключение

На основании приведенных материалов можно сделать следующие выводы, касающиеся индикаторных возможностей ряда коэффициентов в современных осадках и конкрециях Мирового океана.

1. Коэффициенты La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm достаточно высоко информативны при изучении донных осадков, особенно шельфовой зоны. Их информативность снижается для донных осадков пелагеали Тихого океана. Информативность La/Yb, La/Sm, Ce/Sm, Yb/Sm, Y/Sm в железо-марганцевых конкрециях низкая, что обусловлено сильным воздействием гидротермального вещества. Необходимо отметить, что изучение распределения лантаноидов в пиритах чехла Воронежской антеклизы [46] также показывает невысокую информативность диаганетеических образований железа. Высоко информативны коэффициенты и в океанских фосфоритах.

2. Диаграмма LREE-MREE-(HREE×10) высоко информативна для лантаноидов океанских и континентальных вод, донных осадков и конкреций, позволяет выделять поля различных обстановок осадконакопления.

3. Информативность $\sum Ce/\sum Y$ в современных осадках достаточно велика, значения $\sum Ce/\sum Y$ соответствуют типу литогенеза континентальной суши. При реконструкции климата морских образований необходимо учитывать уменьшение $\sum Ce/\sum Y$ в осадке/породе при увеличении мористости обстановок осадкообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балашов Ю. А.* Геохимия редкоземельных элементов / Ю. А. Балашов. – М. : Наука, 1976. – 268 с.

2. Балашов Ю. А. Изотопно-геохимическая эволюция мантии и коры Земли / Ю. А. Балашов. – М. : Наука, 1985. – 224 с.

3. *Тейлор С. Р.* Континентальная кора: ее состав и эволюция / С. Р. Тейлор, С. М. Мак-Леннон. – М. : Мир, 1988. – 384 с.

4. Шатров В. А. Реконструкция обстановок осадкообразования отложений девона геохимическими методами (на примере опорных разрезов Воронежской антеклизы) / В. А. Шатров [и др.] // Геохимия. – 2005-а. – № 8. – С. 856–864.

5. Шатров В. А. Фациальные обстановки образования железистых кварцитов КМА: геохимические реконструкции / В. А. Шатров [и др.] // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2005-б. – № 5. – С. 18–21.

6. Шатров В. А. Лантаноиды как индикаторы обстановок образования меловых фосфоритов (на примере Восточно-Европейской платформы) // Доклады Академии наук. – 2007-а. – Т. 414, № 1. – С. 90–92.

7. *Gromet L. P.* The «North American shale composite»: Its compilation, major and trace element characteristics / L. P. Gromet [et al.] // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1984. – V. 48. – № 12. – P. 2469–2482.

8. Дубинин А. В. Механизм накопления редкоземельных элементов на гидроксидах железа в океане / А. В. Дубинин, И. И. Волков // Геохимия. – 1989. – № 8. – С. 1089–1100.

9. Дубинин А. В. Редкоземельные элементы в процессах раннего диагенеза осадков Тихого океана / А. В. Дубинин // Литология и полезные ископаемые. – 1998. – № 4. – С. 346–354.

10. *Гурвич Е. И.* Металлоносные осадки Мирового океана / Е. И. Гурвич. – М. : Научный Мир, 1998. – 340 с.

11. *Савенко В. С.* О соотношении биогенной и терригенной взвеси в океане / В. С. Савенко // Доклады Акад. наук. – 1999. – Т. 364. – № 2. – С. 251–254.

12. Стрекопытов С. В. Поведение РЗЭ, циркония и гафния в осадках и конкрециях транстихоокеанского профиля / С. В. Стрекопытов, А. В. Дубинин, И. И. Волков // Геохимия. – 1995. – № 7. – С. 985–997.

13. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов и тория в осадках и железомарганцевых конкрециях Атлантического океана / А. В. Дубинин, А. Г. Розанов // Литология и полезные ископаемые. – 2001. – № 3. – С. 311–323.

14. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане / А. В. Дубинин. – М. : Наука, 2006. – 360 с.

15. Дубинин А. В. Редкоземельные элементы в металлоносных осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия / А. В. Дубинин, И. И. Волков // Геохимия. – 1986. – № 5. – С. 645–662.

16. Варенцов И. М. Мп-Fе-корки Атлантики: геохимия редких земель и аспекты генезиса, подводная гора Крылова / И. М. Варенцов [и др.] // Литология и полезные ископаемые. – 1989. – № 5. – С. 24–36.

17. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в микро- и макроконкрециях биопродуктивной зоны Тихого океана / А. В. Дубинин, В. Н. Свальнов // Литология и полезные ископаемые. – 2000. – № 1. – С. 25–39.

18. *Sholkovitz E. R.* The pore water chemistry of rare earth elements in Buzzards Bay sediments / E. R. Sholkovitz, D. J. Piergras, S. B. Jacobsen // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1989. – P. 2847–2856.

19. Sholkovitz E. R. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater / E. R. Sholkovitz, W. M. Landing, W. L. Lewis // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1994. – V. 58. – N_{2} 6. – P. 1567–1579.

20. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в осадках и конкрециях Гватемальской котловины Тихого океана: влияние процессов раннего диагенеза / А. В. Дубинин // Геохимия. – 1994. – № 8–9. – С. 1335–1345.

21. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане / А. В. Дубинин // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 4. – С. 339–358.

22. *Бутузова Г. Ю.* Состав и генезис минеральных новообразований в активной зоне Малоантильской островной дуги / Г. Ю. Бутузова [и др.] // Литология и полезные ископаемые. – 1990. – № 5. – С. 3–20.

23. Дубинин А. В. Микроконкреции Гватемальской котловины: геохимия редкоземельных элементов / А. В. Дубинин, В. Н. Свальнов // Литология и полезные ископаемые. – 1995. – № 5. – С. 473–479.

24. *Klinkhammer G*. Rare earth elements in seawater near hydrothermal vents / G. Klinkhammer, H. Elderfield, A. Hudson // Nature. – 1983. – V. 305, № 5931. – P. 116–188.

25. *Masuzawa T*. Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan Sea / T. Masuzawa, M. Koyama // Geophusical Research Letters. -1989. - V. 16, No 6. -P. 503-506.

26. *Myrphy K*. Rare Earth Element Fluxes and Geochimical Budget in the Eastern Equatorial Pacifik / K. Myrphy, J. Dymond // Nature. – 1984. – V. 307, № 5960. – P. 444– 447.

27. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в процессах образования железомарганцевых конкреций в перуанской котловине Тихого океана / А. В. Дубинин, С. В. Стрекопытов. // Литология и полезные ископаемые. – 1994. – № 4. – С. 17–32.

28. Школьник Э. Л. Природа фосфатных зерен и фосфоритов крупнейших бассейнов мира / Э. Л. Школьник [и др.]. – Владивосток : Дальнаука, 1999. – 207 с.

29. Стрекопытов С. В. Общие закономерности поведения редкоземельных элементов в пелагических осадках Тихого океана / С. В. Стрекопытов, А. В. Дубинин, И. И. Волков // Литология и полез. ископаемые. – 1999. – № 2. – С. 133–145.

К проблеме поведения лантаноидов в водах и осадочных образованиях современного Мирового океана

30. *Мигдисов А. А.* Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы / А. А. Мигдисов [и др.] // Геохимия. – 1994. – № 6. – С. 789–803.

31. *William V*. Cosmochemistry of the Rare Earth Elements. Meteorite studies / V. William, J. Boyton // Rare Earth Elements Cosmochemistry. – Amsterdam, 1984. – P. 63–114.

32. *Sun S. S.* Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes / S. S. Sun, W. F. McDonough // Magmatism in the Oceanic Basin / A. D. Saunders and M. J. Norry, eds. // Geol. Soc. Sp. Publ., 1989. – V. 42. – P. 313–345.

33. Ронов А. Б. Количественные закономерности строения и состава осадочных толщ Восточно-Европейской платформы и Русской плиты и их место в ряду древних платформ мира / А. Б. Ронов, А. А. Мигдисов // Литология и полезные ископаемые. – 1996. – № 5. – С. 451–475.

34. Шванов В. Н. Петрография песчаных пород (компонентный состав, систематика и описание минеральных видов) / В. Н. Шванов. – Л. : Недра, 1987. – 269 с.

35. Батурин Г. В. Редкоземельные элементы в железомарганцевых конкрециях восточной экваториальной зоны Тихого океана / Г. В. Батурин, Э. Е. Раковский, В. М. Кулигин // Геохимия. – 1991. – № 2. – С. 227–237.

36. Стрекопытов С. В. Редкоземельные элементы как индикаторы состава питающих провинций океана (на примере транстихоокеанского профиля) / С. В. Стрекопытов, А. В. Дубинин // Литология и полезные ископаемые. – 1996. – № 4. – С. 438–434.

37. *Щербина В. В.* Основы геохимии / В. В. Щербина. – М. : Недра, 1972. – 296 с.

38. Маслов А. В. Использование петрогеохимических данных для реконструкции условий формирования осадочных образований (на примере стратотипического разреза докембрия) / А. В. Маслов, Э. З. Гареев // Генетический формационный анализ осадочных комплексов

АК«АЛРОСА» Арктическая ГРЭ В. А. Шатров, геолог, доктор геолого-минералогических наук, геолог Тел. 8-915-541-82-53

shatr65@mail.ru

Воронежский государственный университет Г. В. Войцеховский, доцент кафедры общей геологии и геодинамики Тел. 8 (4732) 470-138 ogg@geol.vsu.ru фанерозоя и докембрия : материалы 3-го Всероссийского литологического совещания, г. Москва. – М. : Изд-во Моск. гос. ун-та. 2003. – С. 228–231.

39. Батурин Г. В. О геохимии железомарганцевых конкреций Южной Атлантики / Г. В. Батурин, Е. М. Емельянов // Геохимия. – 1991. – № 11. – С. 1620–1628.

40. Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в конкрециях и вмещающих осадках северной приэкваториальной части Тихого океана / А. В. Дубинин [и др.] // Литология и полезные ископаемые. – 1997. – № 2. – С. 199–211.

41. Дубинин А. В. Геохимия марганцеворудного процесса в океане по данным изучения редкоземельных элементов / А. В. Дубинин, В. Н. Свальнов // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 2. – С. 115–125.

42. Батурин Г. Н. Ассоциация химических элементов в современных фосфатных осадках / Г. Н. Батурин, И. Г. Ющина // Проблемы литологии, геохимии и рудогенеза осадочного процесса : материалы к 1-му Всероссийскому литологическому совещанию, Москва. – М. : ГЕОС, 2000. – Т. 1. – С. 83–88.

43. Даувальтер В. А. Геохимия редкоземельных элементов в озере Имандра, Мурманская область / В. А. Даувальтер, Т. И. Моисеенко, И. В. Родюшкин // Геохимия. – 1999. – № 4. – С. 376–383.

44. Гавшин В. М. Химический элементный состав глубоководных отложений Черного моря / В. М. Гавшин // Геохимия. –1991. – № 3. – С. 329–332.

45. *Пампура В. Д.* Геохимия современной седиментации оз. Байкал / В. Д. Пампура [и др.] // Геология и геофизика. – 1993. – № 2. – С. 52–67.

46. Шатров В. А. Микроэлементы в пиритах чехла Воронежской антеклизы: индикаторные возможности для реконструкций условий осадкообразования / В. А. Шатров, Г. В. Войцеховский, В. И. Сиротин // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 2007. – № 2. – С. 53–62.

Рецензент В. В. Абрамов

AC «ALROSA» Arctic GPE V. A. Shatrov, Doctor of Geology-Mineralogical Science, geologist Tel. 8-915-541-82-53 shatr65@mail.ru

Voronesh State University G. V. Voitzekhovsky, Associate professor, Chair General Geology and Geodynamic Tel. 8 (4732) 470-138 ogg@geol.vsu.ru