

*Г*ЕОЛОГИЯ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ
РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ

ВЫПУСК



РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ
ЭЛЕМЕНТЫ
И ИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

ГОСГЕОЛТЕХИЗДАТ

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЫ НЕДР СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Выпуск 3

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
И ИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*А. И. Гинзбург, Л. Н. Журавлева,
И. Б. Иванов, В. В. Щербина*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ГЕОЛОГИИ И ОХРАНЕ НЕДР
МОСКВА 1959

Редакционная коллегия:

А. И. Гинзбург (председатель), *И. И. Мальшев*, *Г. Г. Родионов*,
И. С. Степанов, *П. А. Трохачев*, *В. П. Фагутов*, *Н. А. Хрущов*,
Ю. Л. Черносвитов, *И. В. Шманенков*, *В. В. Щербина*,
М. А. Эйгелес

Редакторы выпуска:

А. И. Гинзбург, *В. П. Фагутов*

ПРЕДИСЛОВИЕ

С каждым годом в промышленное использование вовлекаются все новые редкие элементы.

К таким редким элементам, которые начинают широко использоваться промышленностью и применение которых приводит к технической революции во многих областях производства, относится группа редкоземельных элементов.

Современная промышленность предъявляет большой спрос на все редкие земли. Различные элементы этой группы имеют специфические области применения и необходимы для промышленности в разных количествах. В связи с этим в настоящее время перед геологами встает важная задача создания сырьевой базы для каждого элемента группы редких земель. Для решения этой проблемы необходимо выяснить: в каких минералах концентрируются редкоземельные элементы в наибольших количествах, причины геохимического разделения их в природе, какие генетические типы месторождений наиболее перспективны для извлечения различных групп редкоземельных элементов, где искать концентрации этих весьма важных для современной промышленности элементов? К сожалению, в литературе эти вопросы мало освещены. Поскольку без их решения невозможно правильное проведение поисковых работ на редкие земли, в данном выпуске серии «Геология месторождений редких элементов» обобщается фактический материал по минералам редких земель и их месторождениям.

Основная задача данного выпуска — ознакомить широкий круг геологов со свойствами редкоземельных элементов и областями их применения, производством этих элементов за рубежом, с характеристикой основных минералов, концентрирующих различные элементы этой группы с поведением редкоземельных элементов в различных геологических условиях, а также с важнейшими генетическими типами их месторождений.

I. ОСНОВНЫЕ ДАННЫЕ О РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

История открытия и изучения редкоземельных элементов насчитывает более 150 лет. Впервые в 1794 г. Гадолин исследовал минерал, названный иттербитом (впоследствии переименованный в гадолинит), и открыл в нем «иттриевую землю». Вскоре в 1803 г. из «тяжелого камня бастнеза» (позднее названного церитом) была выделена «цериевая земля». Спустя почти 40 лет удалось разложить иттриевую землю на окиси иттрия, эрбия и тербия, а цериевую — на окиси лантана, церия и дидима*.

Открытие и использование спектрального анализа, применяемого и при исследовании редкоземельных минералов, дали возможность выявить новые элементы. В 1890 г. было уже известно 13 элементов из группы редких земель, а в 1905 г. — 15 элементов.

После открытия в 1913 г. рентгеновской спектроскопии появилась возможность уточнения количества еще не обнаруженных редкоземельных элементов. Оказалось, что недостает только одного, с порядковым номером 61, который был открыт в 1947 г.

Элементы	Год открытия и выделения	Элементы	Год открытия и выделения
Ce	1825*	Tu	1879
Y	1828*	Gd	1880
Tb	1834	Pr	1885*
La	1839	Nd	1885*
Er	1843	Dy	1886—1907*
Yb	1878	Eu	1896—1901*
Sm	1879—1880*	Lu	1905—1907*
Ho	1879	Pm	1947

Примечание. Звездочкой отмечены годы выделения данного элемента из группы редких земель.

К группе редкоземельных элементов обычно относят лантаниды и иттрий. Лантаниды представлены 15 элементами, относящимися к III группе Менделеевской системы с атомными номерами от 57 до 71 включительно: лантаном, церием, празеодимом, неодимом, прометием, самарием, европием, гадолинием, тербием, диспрозием, гольмием, эрбием, тулием, иттербием, лютецием и расположены в одной клетке таблицы Д. И. Менделеева между барием и гафнием.

Прометий в природе не встречается и был получен только искусственным путем.

Изучение сложных спектров и магнитных свойств редкоземельных элементов показало, что по своему строению их атомы отличаются друг от друга только глубоко лежащими электронными слоями; строение же внешних валентных электронных

* Дидим, как выяснилось позднее, представлял собой смесь соединений празеодимия, неодимия, самария и гадолия.

Таблица 1

Строение электронных оболочек редкоземельных элементов

Атомный номер	Название элемента	Символ	Атомный вес	Ионный радиус, Å	Молекулярный объем окислов	Распределение электронов по электронным уровням														
						K		L		M			N			O		P		
						1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s			
57	Лантан	La	138,92	1,22	50,28	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
58	Церий	Ce	140,13	1,18	47,89	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
59	Празеодимий	Pr	140,92	1,16	46,65	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
60	Неодимий	Nd	144,27	1,15	46,55	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
61	Прометий	Pm	(145)	—	—	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
62	Самарий	Sm	150,43	1,13	48,38	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
63	Европий	Eu	152,00	1,13	48,28	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
64	Гадолиний	Gd	156,9	1,11	47,58	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
65	Тербий	Tb	159,2	1,09	46,38	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
66	Диспрозий	Dy	162,46	1,07	45,49	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
67	Гольмий	Ho	164,94	1,05	44,89	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
68	Эрбий	Er	167,2	1,04	44,38	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
69	Тулий	Tu	169,4	1,04	44,11	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
70	Иттербий	Yb	173,04	1,00	42,50	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
71	Лютеций	Lu	174,99	0,99	42,25	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2
39	Иттрий	Y	88,92	1,06	45,13	2	2	2	6	2	2	6	10	2	6	10	2	6	1	2

слоев, от которых в основном зависят химические свойства, у всех элементов этой группы одинаковое. Вследствие подобного строения все редкоземельные элементы обладают весьма близкими химическими свойствами.

В табл. 1 приведено строение электронных оболочек редкоземельных элементов. Ионные радиусы даны по В. М. Гольдшмиду.

Из таблицы видно, что различие между элементами группы редких земель зависит только от строения электронной оболочки N (орбита 4f).

По данным В. М. Гольдшмидта, молекулярные объемы окислов редкоземельных элементов, вычисленные на основании рентгеновских исследований, уменьшаются по мере возрастания атомного номера элемента. Кроме того, при увеличении атомного номера радиус ионов не увеличивается, как у всех остальных элементов вертикальных групп периодической системы, а остается примерно постоянным и даже несколько уменьшается (с 1,22 Å у La^{3+} до 0,99 Å у Lu^{3+}). Это явление получило название «лантанидное сжатие» и именно оно обуславливает чрезвычайно тесную связь редкоземельных элементов между собой.

Кроме лантанидов, в третью группу периодической системы входят элементы, близкие по своим свойствам к редким землям: скандий и иттрий. Однако если такие редкоземельные элементы, как диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий и иттрий встречаются в породах и минералах всегда совместно, то скандий, вследствие значительно меньшего ионного радиуса (0,83 Å) и близости свойств к магнию, хотя и встречается часто совместно с иттрием, но имеет свои специфические геохимические особенности.

В старых работах по аналитической химии нередко к группе редкоземельных элементов относили и торий, который по своим химическим свойствам до некоторой степени близок к редким землям, но геохимически от них резко отличается. Необходимо также отметить, что конфигурация внутренних электронных оболочек у скандия, иттрия и тория отлична от строения последних у лантанидов (скандий, иттрий и торий не имеют электронов на орбите 4f).

Таким образом, к редкоземельным элементам в настоящее время относятся собственно лантаниды (15 элементов) и весьма близкий к ним по свойствам иттрий, который постоянно встречается совместно с ними.

Название «редкие земли» (Terre Rara—TR) сложилось исторически, и большинство исследователей пользуется данным термином только для названия группы элементов, не связывая его с распространенностью этих элементов в природе.

В аналитической химии вся группа лантанидов по своим свойствам обычно разделяется на две подгруппы, соли которых отличаются различной растворимостью в насыщенных растворах сернокислого натрия или калия:

1) подгруппу «цериевых земель» — двойные сульфаты элементов от лантана до европия, не растворяющиеся в насыщенных растворах сульфата калия или натрия;

2) подгруппу «иттриевых земель» — двойные сульфаты элементов от гадолиния до лютеция, растворяющиеся в избытке сульфатов щелочных элементов.

Граница раздела между этими подгруппами проводится в химии между европием и гадолинием, но с физической точки зрения (разделение на параллельные и антипараллельные спины электронов на уровне 4f) граница должна быть проведена между гадолинием и тербием.

Данные минералогии и геохимии свидетельствуют в пользу именно такого проведения границы между цериевой и иттриевой группами. Действительно, гадолиний содержится в существенно иттриевых минералах (ксенотим) и в существенно цериевых (монацит), но более характерен он для минералов типа монацита. Европий также должен относиться к цериевой группе, так как он находится в основном в цериевых минералах.

В последнее время многие авторы [Мурата, Розе, Каррон (Murata, Rose, Carron), 1953 г.; Семенов, 1958 г.] предлагают более дробное деление цериевых и иттриевых элементов на подгруппы. Так, К. Мурата, Г. Розе и М. Каррон [1953, 1957] на основании зависимости, существующей между содержанием отдельных редкоземельных элементов в монацитах, предложили разделить цериевую группу на две подгруппы: лантановую (La, Ce, Pr) и неодимиевую (Nd, Sm, Er, Gd). Е. И. Семенов [1958] подобное разделение считает нецелесообразным и предлагает выделять парные подгруппы по ведущему четному элементу. Если принять это деление, то классификация элементов группы редких земель может быть представлена в следующем виде:

Цериевая группа	<ul style="list-style-type: none"> Цериевая подгруппа (Ce, La) Неодимиевая подгруппа (Nd, Pr) Самариевая подгруппа (Sm, Eu) Гадолиниевая подгруппа (Gd, Tb)
Иттриевая группа	<ul style="list-style-type: none"> Диспрозиевая подгруппа (Dy, Y, Ho) Эрбиевая подгруппа (Er, Tu) Иттербиевая подгруппа (Yb, Lu)

Физические свойства редкоземельных элементов

Физические свойства редкоземельных металлов до настоящего времени изучены недостаточно. Это объясняется большими трудностями, связанными с получением редкоземельных металлов в чистом виде. В табл. 2 приводятся некоторые физические константы для чистых редкоземельных металлов.

Точные данные по механическим свойствам редкоземельных металлов отсутствуют. Интересно отметить, что механические

Некоторые физические константы чистых редкоземельных металлов

Элементы	a_0 в Å	c_0 в Å	Тип кристаллической решетки	Атомный радиус, Å	Удельный вес, г/см ³	Точка плавления, °C	Точка кипения, °C	Сечение захвата нейтронов в барнах ($\sigma \cdot 10^{-24}$ см ²)
α -лантан	3,754	6,063	Гексагональный	1,870	6,194	920 ± 5	4 515	8,9
β -лантан	5,284		Гранецентрический куб	1,872	6,180			
α -церий	3,65	5,96	Гексагональный	1,81	6,768	804 ± 5	3 600	0,70
β -церий	5,140		Гранецентрический куб	1,817	6,810			
α -празеодимий	3,662	5,908	Гексагональный	1,824	6,776	935 ± 5	3 400	11,2
β -празеодимий	5,151		Гранецентрический куб	1,821	6,805			
Неодимий	3,650	5,890	Гексагональный	1,818	7,007	1 024 ± 5	3 300	43,2
Самарий	8,996	?	Ромбоэдрический	?	7,540	1 052 ± 5	1 900	8 900
Европий	4,573	?	Объемноцентрический куб	2,042	5,166	900	1 700	4 500
Гадолиний	3,622	5,748	Гексагональный	1,794	7,948	1 350 ± 20	3 000	44 000
Тербий	3,585	5,664	"	1,773	8,332	1 400—1 500	2 800	44
Диспрозий	3,578	5,648	"	1,769	8,562	1 475—1 500	2 600	1 200
Гольмий	3,557	5,620	"	1,759	8,764	1 475—1 525	2 700	64,3
Эрбий	3,532	5,589	"	1,748	9,164	1 475—1 525	2 600	166
Тулий	3,523	5,564	"	1,737	9,740	1 550—1 650	2 400	188
Иттербий	5,468	?	Гранецентрический куб	1,933	7,010	824 ± 5	1 800	90
Лютеций	3,509	5,559	Гексагональный	1,737	9,740	1 650—1 750	3 500	?
Иттрий	3,663	5,814	"	1,814	4,34	1 475—1 525	3 500	30

Примечание. α и β — аллотропные модификации элемента.

свойства отдельных металлов, по-видимому, весьма различны: так, лантан и церий являются мягкими и ковкими, празеодимий и неодимий обладают более высокой твердостью, а самарий достигает твердости стали. Следовательно, редкоземельные металлы имеют тенденцию становиться более твердыми при увеличении атомного номера.

Все редкоземельные металлы при комнатной температуре парамагнитны. Вероятно, весьма важными в практическом применении окажутся начатые работы по исследованию физических свойств редкоземельных металлов при низких температурах.

Удельное сопротивление металлов цериевой группы порядка от 60 до 89 ом·см·10⁶. Атомные теплоемкости редкоземельных металлов от 6,2 до 6,5 кал/г·атом в диапазоне от 0° до 100° и от 4,4 до 4,6 кал/г·атом в диапазоне от 253 до —196°.

На воздухе металлический лантан быстро изменяется. Даже крупный пруток этого металла за несколько недель превращается в порошок. Церий на воздухе покрывается толстой коркой и приобретает резко выраженные пирофорные свойства (при трении или ударе возникают раскаленные искры, на чем основано применение его в зажигалках и в ряде приборов), хотя чистый, блестящий металл не пирофорен.

Минимальная скорость коррозии наблюдается у средних членов группы редкоземельных металлов: самарий и неодимий месяцами сохраняют блестящую поверхность. Склонность к коррозии вновь возрастает при приближении к концу ряда редкоземельных металлов.

Химические свойства редкоземельных элементов

В свободном состоянии редкоземельные элементы — металлы; воду разлагают на холоде медленно, при нагревании быстрее. Они очень активны и способны непосредственно взаимодействовать с кислородом (при обычной температуре), водородом (при нагревании выше 200°), азотом (около 800°), серой, фосфором и другими неметаллами; легко сплавляются с большинством металлов, причем многие сплавы обладают пирофорными свойствами.

В своих соединениях редкоземельные элементы, как правило, трехвалентны. Они образуют окислы типа R₂O₃, за исключением церия, празеодимия и тербия, дающих, кроме того, высшие окислы: CeO₂, Pr₆O₁₁ и Tb₄O₇. Ионы Eu³⁺, Yb³⁺ и Sm³⁺ при восстановительных условиях переходят в ионы Eu²⁺, Yb²⁺ и Sm²⁺, образующие соли разной степени устойчивости.

Появление у некоторых редкоземельных элементов валентных состояний, отличных от трехвалентных, связано со строением их атомов.

Гидраты типа R(OH)₃, отвечающие окислам R₂O₃, являются наиболее сильными основаниями из всех гидроокисей трехвалентных элементов. По основности они стоят между Mg(OH)₂ и Al(OH)₃. Основные свойства гидроокисей трехвалентных редко-

Изотопный состав редкоземельных элементов

Элементы и их атомный номер	Изотопы	Содержание в природной смеси, %	Период полураспада радиоактивных изотопов
Лантан ₅₇	*La ¹³⁸	0,089	7·10 ¹⁰ лет
	La ¹³⁹	99,911	
Церий ₅₈	Ce ¹³⁶	0,193	
	Ce ¹³⁸	0,250	
	Ce ¹⁴⁰	88,43	
	Ce ¹⁴²	11,07	
Празеодимий ₅₉	Pr ¹⁴¹	100	Не установлен, но больше 4·10 ¹⁵ лет
	Nd ¹⁴²	27,13	
Неодимий ₆₀	Nd ¹⁴³	12,20	
	Nd ¹⁴⁴	23,87	
	Nd ¹⁴⁵	8,30	
	Nd ¹⁴⁶	17,18	
	Nd ¹⁴⁸	5,12	
	Nd ¹⁵⁰	5,60	
Прометий ₆₁	Pm ^{141—156} (искус.)	—	От 30 лет до долей секунды
	Sm ¹⁴⁴	3,16	
Самарий ₆₂	*Sm ¹⁴⁷	15,07	6,7·10 ¹¹ лет
	Sm ¹⁴⁸	11,27	
	Sm ¹⁴⁹	13,84	
	Sm ¹⁵⁰	7,47	
	Sm ¹⁵²	26,63	
	Sm ¹⁵⁴	22,53	
Европий ₆₃	Eu ¹⁵¹	47,77	
	Eu ¹⁵³	52,23	
Гадолиний ₆₄	Gd ¹⁵²	0,20	
	Gd ¹⁵⁴	2,15	
	Gd ¹⁵⁵	14,73	
	Gd ¹⁵⁶	20,47	
	Gd ¹⁵⁷	15,68	
	Gd ¹⁵⁸	24,87	
Тербий ₆₅	Gd ¹⁶⁰	21,90	
	Tb ¹⁵⁹	100	

земельных элементов (а также четырехвалентного церия) по мере увеличения порядкового номера постепенно уменьшаются, что связано с постепенным увеличением потенциалов ионизации и уменьшением размеров ионов этих элементов. Редкоземельные элементы легко образуют двойные соли с натрием, калием, алюминием (двойные азотнокислые и сернокислые соли) и комплексы с органическими оксикислотами и азотистыми соединениями, часто хорошо кристаллизующимися и отличающимися некоторой разницей в растворимости или прочности. Это свойство используется для разделения редкоземельных элементов.

Изотопы редкоземельных элементов

В табл. 3 приведены стабильные, радиоактивные и некоторые искусственно полученные изотопы редкоземельных элементов. Распространение отдельного изотопа дается в процентах, причем сумма масс составляет 100%. Звездочкой отмечены радиоактивные изотопы, встречающиеся в природе.

Как отмечено выше, прометий в природе не встречается. Он выделен из продуктов деления урана в ядерном реакторе. Работами последних лет [Виккери (Vickery), 1953] получены спектры поглощения, а также дуговой и искровой спектры, из которых следует, что прометий не должен отличаться от остальных лантанидов по своим химическим и физическим свойствам.

В последнее время делаются попытки определять абсолютный возраст минералов по парам изотопов редкоземельных элементов (Sm¹⁴⁷ → Nd¹⁴³; La¹³⁸ → Ce¹³⁸; Lu¹⁷⁶ → Yb¹⁷⁶). Так, Мулголланд [Mulholland, 1952] предположил, что активным может быть изотоп Nd¹⁴⁴, при распаде которого образуется Ce¹⁴⁰. Уол [Wal, 1942] и Пичотто [Picciotto, 1949] * предложили неодимевый метод определения возраста древних минералов (таких, как ортит, апатит, сфен), основанный на том, что Nb¹⁴³ является продуктом распада Sm¹⁴⁷ (Nd¹⁴³/Sm¹⁴⁷). Определение возраста соответствующих минералов возможно из отношений Ce¹³⁸/La¹³⁸ и Ba¹³⁸/La¹³⁸, но этот метод не достиг даже экспериментальной стадии исследования. Могут быть использованы для определения возраста древние минералы, богатые лютецием, по отношению Yb¹⁷⁶/Lu¹⁷⁶ (K-захват).

Очень интересен [Ранкама, 1950] пример расчета радиогенного тепла, образующегося при распаде Sm¹⁴⁷, и его влияние на тепловой баланс Земли. Один грамм самария выделяет 342,5·10⁶ кал·г⁻¹ тепла за один год. Среднее содержание самария в гранитах 17,8 г/т; тепло, образующееся за счет такого количества самария в одном грамме гранита, достигает всего 0,006·10⁻⁶ калорий в год и, следовательно, не имеет никакого значения в тепловом балансе Земли.

* Ссылки на указанных авторов приводятся в работе К. Ранкама «Изотопы в геологии», 1956.

Продолжение табл. 3

Элементы и их атомный номер	Изотопы	Содержание в природной смеси, %	Период полураспада радиоактивных изотопов
Диспрозий ₆₆	Dy ¹⁵⁶	0,0524	1,1 минуты
	Dy ¹⁵⁸	0,0902	
	Dy ¹⁶⁰	2,294	
	Dy ¹⁶¹	18,88	
	Dy ¹⁶²	25,53	
	Dy ¹⁶³	24,97	
Гольмий ₆₇	Dy ¹⁶⁴	28,18	1,1 минуты
	Ho ¹⁶⁵	100	
Эрбий ₆₈	Er ¹⁶²	0,136	1,1 минуты
	*Er ¹⁶⁴	1,56	
	Er ¹⁶⁶	33,41	
	Er ¹⁶⁷	22,94	
	Er ¹⁶⁸	27,07	
Тулий ₆₉	Er ¹⁷⁰	14,88	1,1 минуты
	Tm ¹⁶⁹	100	
Иттербий ₇₀	Yb ¹⁶⁸	0,140	2,4 · 10 ¹⁴ лет
	Yb ¹⁷⁰	3,034	
	Yb ¹⁷¹	14,34	
	Yb ¹⁷²	21,88	
	Yb ¹⁷³	16,18	
	Yb ¹⁷⁴	31,77	
Лютеций ₇₁	Yb ¹⁷⁶	12,63	2,4 · 10 ¹⁴ лет
	Lu ¹⁷⁵	97,40	
Иттрий ₃₉	*Lu ¹⁷⁶	2,60	2,4 · 10 ¹⁴ лет
	Y ⁸⁹	100	

II. ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Редкоземельные элементы долгое время считались большой редкостью и не находили широкого практического применения. Однако уже в конце XIX в. началось их использование, и в 1885 г. впервые приступили к разработке крупнейших бразильских монацитовых россыпей с целью получения из монацита тория и церия, применяемых в небольших количествах для увеличения яркости свечения в «газокалильных сетках» и колпачках горелок газовых фонарей, керосиновых и спиртовых ламп.

Использование редких земель в более широких масштабах было начато в связи с развитием производства кремней для зажигалок, состоящих из пиррофорного сплава железа с церием. Этот сплав применялся также в трассирующих пулях и снарядах и в углях накаливания дуговых ламп.

В течение длительного времени применение редких земель в промышленности было весьма ограничено, и только в последние 25 лет они стали более широко внедряться в различные отрасли производства, в первую очередь в черную и цветную металлургию, стекольное и керамическое производство.

После 1950 г. промышленное использование редкоземельных металлов приобрело особую актуальность и вызвало техническую революцию во многих областях производства. Появились новые области применения: атомная и реактивная техника, электроника, радиотехника, электротехника.

Вопросам применения редкоземельных металлов в промышленности посвящено много работ. В последние годы появились работы по использованию сплавов и соединений редких земель (мишметалла*, редкоземельных фторидов и окислов) в различных отраслях производства, но сведений о применении индивидуальных чистых элементов в литературе очень мало. Это объясняется прежде всего незначительным использованием их в промышленности, главным образом из-за трудности получения и очистки каждого редкоземельного элемента в отдельности.

Совместное нахождение редкоземельных элементов в исходном сырье, близость их физических и химических свойств чрезвычайно затрудняет получение каждого из элементов в чистом виде и требует трудоемких и неэкономичных операций (методы дробной кристаллизации и фракционированного осаждения, состоящие из тысячи перекристаллизаций; термическое разложение нитратов, амальгамация; окислительные и восстановительные реакции; экстракция органическими растворителями и др.).

В последнее время для получения редкоземельных металлов (с чистотой до 99,99%) с успехом применяют оригинальный, более доступный для решения конкретных производственных задач и относительно быстрый метод ионного обмена**. В США, напри-

* Мишметалл — смесь металлов, полученная путем электролиза расплавленных хлоридов редких земель.

** Метод ионного обмена, основанный на давно известном хроматографическом разделении веществ, заключается в следующем: через колонку с поглощающим веществом (адсорбентом) — синтетическими смолами — пропускают раствор, содержащий соединения редкоземельных элементов. В результате взаимодействия адсорбента с находящимися в растворе веществами в колонке образуются отдельные, следующие друг за другом, зоны каждого из разделяемых редкоземельных элементов. Местонахождение зон можно обнаружить разными путями, например, с помощью радиоактивных изотопов.

Если колонку смол промывать растворителем, то в раствор переходит не смесь элементов, а каждый из них вымывается последовательно, один за другим. Таким образом можно получить индивидуальные редкоземельные элементы в чистом виде. [Новоселова, 1957].

мер, уже действуют установки из 100 ионнообменных колонок, которые сепарируют даже наиболее «редкие» редкоземельные металлы в промышленных количествах, с чистотой до 99,99% [Линдсей (Lindsay), 1956].

В настоящее время проводятся большие исследовательские работы по изучению свойств каждого из элементов группы редких земель, по получению и применению как чистых металлов, так и их сульфидов, карбидов, силицидов, боридов, нитридов и гидридов. Но до сих пор многие из новых областей применения разрабатываются только в лабораторных масштабах, так как большинство редкоземельных элементов еще очень дороги.

Особые свойства редкоземельных элементов позволяют широко применять их в современной новейшей технике. Благодаря им создаются новые материалы с повышенной жаропрочностью при высоких физико-механических показателях, коррозиоустойчивостью, повышенным сопротивлением износу при больших скоростях; получают стекла с особыми оптическими свойствами, люминофорные составы, высококачественные легированные стали, сверхлегкие прочные сплавы, материалы ядерной техники. Все это несомненно сыграет важнейшую роль в деле дальнейшего технического прогресса и в ближайшем будущем для народного хозяйства потребуются все редкоземельные металлы.

Наиболее известные и перспективные области применения редкоземельных металлов и их соединений следующие: атомная техника; черная металлургия; цветная металлургия; электротехника, электроника и радиотехника; химическая промышленность; силикатная промышленность; медицина.

А т о м н а я т е х н и к а. Некоторые редкоземельные элементы (Gd, Pm, La, Sm, Ce, Tu) используются в материалах, регулирующих ядерные процессы внутри реактора, в ядерном топливе, в разных конструкционных и защитных материалах, в отражателях нейтронов.

Гадолиний в качестве поглотителя тепловых нейтронов не имеет себе равных среди всех элементов периодической системы. Он обладает максимальным поперечным сечением поглощения нейтронов (см. табл. 3), в 60 раз большим чем у бора, который вместе с кадмием для этой цели применялся в атомных реакторах. В США гадолиний эффективно используется в стержнях с высокой нейтронной абсорбцией, для контроля, регулирования и прекращения (в случае аварии) ядерных процессов, в защитных устройствах подводных лодок и самолетов с атомными установками, т. е. там, где необходимы минимальные габариты защитных экранов.

Использование европия и самария также очень перспективно в этой области, так как они обладают, правда в меньшей степени, теми же свойствами, что и гадолиний.

В производстве ядерных реакторов требуется большое количество специальных керамических покрытий, огнеупорных мате-

риалов и стекол, обладающих высокими жаропрочными качествами и отвечающих целому ряду специфических требований (поглощение и отражение нейтронов, борьба с разного рода излучениями и т. д.). Добавки в состав всех этих материалов церия, лантана, гадолиния, самария и других редкоземельных элементов повышают их эффективность. Например, цериевые стекла в вакуумных реакторах не темнеют под воздействием радиации, благодаря чему через них можно наблюдать, находясь в полной безопасности, все процессы, происходящие в реакторе.

Соли лантана и церия применяются при получении и разделении трансурановых элементов, в частности, для разделения урана и плутония, а также для выделения нептуния.

В последние годы особенно расширяется применение изотопов редкоземельных элементов в медицине, дефектоскопии, в быту.

Важным и перспективным применением изотопов редкоземельных элементов является создание долговечных малогабаритных батарей, в которых источником энергии служит прометий. Радиоактивный изотоп прометия Pm^{147} с периодом полураспада в 2,7 года дает мягкое β -излучение в 0,22 мэв, безвредное для человека, не требующее сложного защитного устройства. В США созданы атомные микробатареи на основе изотопа прометия Pm^{147} , которые в течение нескольких лет могут превращать радиоактивные излучения в электроэнергию. Такие батареи, размером до одного сантиметра, не чувствительны к изменениям температуры, давления и других внешних условий.

В США при выпуске часов применяются батарейки размером с булавоочную головку, которые обеспечивают ход часов без завода в течение 5 лет. Более ответственное использование этих батарей возможно в управляемых снарядах, малогабаритных приемниках, слуховых приборах, для океанографических исследований и в аппаратуре, предназначенной для работы на больших высотах.

В последнее время привлек к себе внимание тулий, один из редчайших редкоземельных элементов. Известно, что природный тулий используется пока только в качестве активатора люминофоров. Основное применение имеет радиоактивный изотоп тулия Tu^{170} , который дает стабильное мягкое γ -излучение, подобное рентгеновскому. Идентичными свойствами обладают радиоактивные изотопы лютетия, иттрия и церия, которые можно использовать в рентгенотехнике.

Необходимо подчеркнуть особое значение новых просвечивающих приборов с Tu^{170} . Применяемые до настоящего времени рентгеновские установки громоздки, требуют различных вспомогательных устройств, электропитания и др. Особые свойства радиоактивного тулия дали возможность применять в медицинской диагностике простые, легкие (до 3 кг) и компактные аппараты, не требующие источников энергоснабжения. В таких аппаратах излучателем служит заряд изотопов тулия, весом всего

в 0,1—0,2 г. В ряде случаев для этой цели применяется не чистый тулий, а смесь из 43% окисла тулия и 52% окислов других редкоземельных элементов. Изотоп тулия Tu^{170} имеет период полураспада всего 129 дней, но путем повторных облучений в ядерном реакторе можно много раз его восстанавливать и снова использовать.

Вопросы использования Tu^{170} для медицинской диагностики освещены в ряде работ, в которых подчеркивается особая роль этих аппаратов в военных условиях, для медицинского обслуживания населения труднодоступных районов, при авариях поездов, самолетов и стихийных бедствиях.

Излучение Tu^{170} может быть резко усилено при помощи интегрирующего фотоэлектронного приемника, который позволяет получать сверхконтрастное изображение. Это помогает распознавать ранние патологические образования в организме человека.

Радиоактивный тулий применяется также в дефектоскопическом исследовании сварных швов труб, для просвечивания образцов алюминиевых сплавов (толщиной 5—70 мм) и стали (лист толщиной 0,5—85 мм), для радиографии предметов небольшой толщины и т. д.

Чувствительность Tu^{170} значительно выше, чем у изотопов других элементов (Ce^{144} , Cs^{137} , Co^{60}), поэтому за ним сохраняется специфическая область исследований — дефектоскопия особо тонких металлических изделий. Так, с помощью Tu^{170} были обнаружены письмена и символические знаки на бронзовой прокладке ассирийского шлема IX в. до н. э., в то время как другими способами этого сделать не удалось.

В будущем можно ожидать открытия новых областей использования радиоактивных изотопов редкоземельных элементов в современной технике [Коган, 1957; Комиссарова и Плющев, 1957; Барох (Baroch), 1957; Лэмб (Lamb), 1956; Ломас (Lomas), 1953].

Черная металлургия. Небольшое количество лантанидов уже давно использовалось в сплавах, но широкое применение их в металлургии началось только с 1950 г. в связи с открытием влияния редкоземельных элементов на свойства высококачественных сталей и чугуна.

Применение редких земель в металлургических процессах в качестве легирующих добавок, раскислителей, дегазаторов, десульфураторов и модификаторов привело к важным техническим усовершенствованиям в этой области.

В США, например, считают наиболее существенным событием в истории легирования сталей использование редких земель и в ближайшее время намечается их применение при выплавке десятков миллионов тонн разных марок стали в год.

Одним из самых важных свойств всех редкоземельных металлов является их высокое химическое сродство к кислороду, углероду, азоту и сере. Добавки редких земель в расплавы чугуна и стали поглощают вредные примеси, образуя с исходным метал-

лом стойкие в термическом отношении интерметаллические соединения.

Применение редкоземельных элементов в чистом виде для получения легированных сталей до сих пор ограничено из-за трудности их разделения и очищения. Поэтому для этого чаще используются более дешевые окислы, фториды и другие соединения редких земель. Наиболее широко используются в металлургии мишметалл и сплав церия с железом (ферроцерий). Мишметалл имеет переменный состав: редкоземельных металлов 34—99%, из них Ce 45—65%, Fe 5%, Si 0,1—0,3%, C, Ca, Al — следы.

В последнее время все чаще практикуется замена церия как основного компонента мишметалла лантаном, который оказывает сильнейшее десульфурующее действие, снижая содержание серы до 0,008% при плавке стали в электропечи.

Добавка во время плавки ферроцерия к чугуну также оказывает сильное раскисляющее и деграфитизирующее действие, увеличивает сопротивление ползучести и окислению при высоких температурах. Однако до сих пор в этой области редкоземельные металлы не могут конкурировать с другими, более дешевыми металлами — алюминием и магнием.

Очень интересно получение сверхпрочного серого чугуна с особой шаровидной структурой графита при помощи небольших (0,15%) присадок лигатуры церия с кремнием, магнием и железом (30 : 30 : 5 : 35). Производство такого чугуна экономичнее, а по своим свойствам он не уступает стали, так как присадка церия повышает его жидкотекучесть, улучшает физико-механические свойства и обрабатываемость отливка.

Введение сотых и десятых долей процента мишметалла и других соединений редких земель при плавке разных марок стали (от углеродистых до самых сложнoleгированных) не только очищает сталь от серы и газов, но и благоприятно влияет на текучесть, обрабатываемость стали в горячем состоянии, устраняет красноломкость, увеличивает ударную вязкость при обычных и низких температурах, повышает жаропрочность и сопротивление коррозии, намного увеличивает срок службы сталей. Например, дорогие, химически устойчивые нержавеющие аустенитовые стали с высоким содержанием хрома и никеля плохо прокатываются, растрескиваются и поэтому при их обработке происходят огромные потери. Добавки же небольших количеств (0,02%) церия и лантана устраняют их красноломкость, улучшают жидкотекучесть расплава и структуру слитка, превращают стали в пластичные, а это дает возможность прекрасно их прокатывать и обрабатывать. Таким образом повышается выход аустенитовых сталей от отливок до горячекатанных полос, листов и труб, а потери сводятся почти к нулю. На изготовление хирургического инструмента идет сталь, содержащая до 6% редких земель.

Железные сплавы, содержащие церий и марганец, обладают малым коэффициентом расширения и применяются в деталях

поршневых двигателей [Коган, 1957; Комиссарова и Плющев, 1957; Барох (Baroch), 1957; Эванс, 1954; Кремерс (Kremers), 1954; Ломас, 1953; Пост (Post), 1953; Виккери, 1953].

Цветная металлургия. Наиболее широкое применение редкие земли нашли в легировании различных сплавов цветных металлов (Al, Mg, Ni, Zn, Cu), использующихся при изготовлении облегченных, повышенной прочности деталей авиационного и ракетного оборудования, газовых турбин, двигателей и др.

Присадка мишметалла к этим сплавам приводит к значительному улучшению их физико-механических свойств и удлиняет срок их службы. Основное техническое применение редких земель в цветной металлургии — легирование церием алюминиевых сплавов, которые вместе с магниевыми до сих пор сохраняют ведущее значение в авиации и других областях техники, там где нужны прочные и легкие материалы. Добавка мишметалла, церия, неодимия и других редкоземельных элементов в различные легкие алюминиевые и магниевые сплавы увеличивает их жаропрочность, пластичность, ковкость, дает возможность получать из них сложные отливки без микропористости и трещин, что обеспечивает возможность изготовления из них деталей авиационных реактивных двигателей, управляемых снарядов, ракет, деталей и узлов паровых и газовых турбин, форсунок и других ответственных деталей.

Совсем недавно открыты магнитные свойства магниевых сплавов с гадолинием, эрбием и диспрозием. Эти сплавы применяются теперь для устройства постоянных магнитов высокой интенсивности. В Англии 57% всех магниевых сплавов производятся с добавкой редких земель [Эванс, 1954].

Церий является составной частью жаропрочных сплавов на медной и никелевой основе. У алюминиевых бронз и алюминий-кремниевых сплавов повышаются механические свойства за счет добавок церия. Присадки церия к кобальтовому сплаву увеличивают его жаропрочность и дают возможность применять его в реактивных двигателях и газовых турбинах. Присадка мишметалла или церия к вольфрамовой проволоке облегчает процесс волочения.

Из сплава редкоземельных металлов с медью, серебром и железом изготавливаются термопары.

Мишметалл и редкоземельные элементы применяются в качестве комплексных восстановителей в металлотермических реакциях. Внедряется в промышленность использование металлического неодимия для восстановления тугоплавких металлов высокой чистоты (Ti, Cr, Mo, V, Ta). Отмечается раскисляющее действие добавок редких земель к меди, медным и алюминиевым сплавам, где они действуют более энергично, чем кремний и алюминий.

Редкие земли применяются и при нейтрализации вредного влияния примесей свинца и висмута в меди, бронзе и других

металлах и сплавах [Коган, 1957; Комиссарова, Плющев, 1957; Барох, 1957; Лэмб, 1956; Эванс, 1954; Кремерс, 1954].

Электротехника, электроника и радиотехника — весьма перспективные области применения редкоземельных элементов ввиду их особых физических свойств. Так, некоторые элементы редких земель (Gd, Dy и др.) и их соединения наиболее парамагнитны из всех известных веществ и используются для получения сверхнизких температур, близких к абсолютному нулю (ниже 1° Кельвина). При этих температурах были обнаружены совершенно новые свойства веществ — сверхпроводимость некоторых металлов, в том числе лантана, что имеет огромное значение для передачи энергии на далекие расстояния и для электроники.

Церий, празеодимий и неодимий плохие проводники (электропроводность порядка $1-1,3 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1}$), что дает возможность применять их в производстве диэлектрических материалов для электронных приборов в качестве изоляторов с низкотемпературными показателями и сегнетоэлектриков.

Редкие земли используются в составах, покрывающих телевизионные лампы для получения полного цветового спектра. Мишметалл идет на изготовление активного слоя катодов некоторых типов стабилизаторов.

В электровакуумных приборах при изготовлении катафорезных суспензий используется азотнокислый церий.

В производстве радиовакуумных ламп широко применяется окись иттрия в виде присадки к анодам. Металлический лантан используется в качестве одной из составных частей геттеров (газопоглотителей) и при изготовлении стеклянных катодов повышенной прочности и стойкости.

Празеодимий и неодимий применяются в проводниковых и контактных электротехнических сплавах, для повышения износостойчивости и жаропрочности. Из смеси окиси циркония и редких земель изготавливаются механически стойкие электроды, применяемые в высокотемпературных печах.

Фториды церия давно используются в углях электродуговых ламп, прожекторов и кинопроекторных аппаратов для увеличения яркости и постоянства свечения, приближающегося к солнечному свету [Коган, 1957; Комиссарова, Плющев, 1957; Новоселова, 1957; Либман, 1948].

Химическая промышленность. Редкие земли давно применяются как добавки к краскам и лакам, в качестве люминофоров (светящихся составов), катализаторов в органических и неорганических процессах и при изготовлении различных химических реактивов.

С целью повышения качества сиккативов рекомендуется вводить церий; добавка 0,1—0,2% нафтената церия в алкидные лаки способствует их быстрому высыханию и долгому сохранению прозрачности.

Почти все редкоземельные элементы являются хорошими активаторами и основами для многих люминофоров (в том числе фосфоров) и давно применяются в военной технике, телевидении, радиолокации, катодолюминесценции и в других областях.

Соли лантана, церия, самария и европия высокой чистоты применяются как активаторы и дают светящиеся составы в диапазоне от красных до инфракрасных лучей.

Вся редкоземельная группа широко применяется в химической промышленности в качестве катализаторов при различных органических синтезах, при окислении аммиака в азотную кислоту, в сернокислотном производстве и т. д.

В настоящее время проводятся большие работы по исследованию возможности применения редких земель в качестве катализаторов на крекинг-заводах и для производства многих синтетических волокон и пластикатов.

Для целей катализа больше других изучены соединения церия, которые применяются как катализаторы при реакции дегидрогенизации спиртов, при электрохимическом окислении анилина в хинон, при окислении SO_2 в SO_3 , и т. д.

Окиси лантана и церия используются при производстве уксусной кислоты (индикатор ее паров в воздухе), а гидроксиды лантана — в качестве эмульсификатора.

В аналитической химии сернокислый церий применяется для объемного анализа органических веществ, определения железа и в качестве активного раскислителя. Кроме того, он используется в фотореагентах для удаления серебра из сильно передержанных негативов. Присутствие редких земель вызывает увеличение чувствительности фотографических пластинок к некоторым цветным лучам [Бондарев, 1958; Коган, 1957; Комиссарова, Плющев, 1957; Либман, 1948; Барох, 1957; Линдсей, 1956].

С и л и к а т н а я п р о м ы ш л е н н о с т ь. Смесь окислов редкоземельных элементов давно применяется в производстве стекла, керамических изделий и абразивных материалов. Однако в последние годы использование их в полировальных порошках, в получении оптических стекол и стекол для атомной и другой новейшей техники вызвало техническую революцию в стекольной промышленности.

Так, для получения высококачественного прозрачного стекла приходится строить большие обогатительные фабрики, которые дают кондиционные стекольные пески с небольшим содержанием железа (железо придает стеклу зелено-бутылочную окраску). Если же вводить в состав стекла окислы редких земель, то не нужно производить эту дорогую очистку — редкие земли как сильнейшие раскислители восстанавливают трехвалентное железо в двухвалентное и обесцвечивают стекло.

Большое значение для атомной техники (см. выше) имеет изготовление цериевого стекла, устойчивого по отношению к радиации, радиоактивного и рентгеновского излучения.

Стекла с добавками соединений лантанидов хорошо пропускают световые лучи, но отражают ультрафиолетовые, большую часть тепловых лучей и способны поглощать инфракрасные. Стекла с церием и неодимом используются при изготовлении очков для защиты от солнечного света, а стекла с празеодимом, неодимом или церием применяются для защитных очков при стеклодувных, сварочных и других работах. В автомобильной промышленности за рубежом сильно возросло применение неслепящего стекла, содержащего редкие земли, которое поглощает большую часть инфракрасных и ультрафиолетовых лучей, пропускает более 70% дневных.

Сильно возросло применение редкоземельных элементов разнообразного состава в светочувствительных специальных оптических стеклах для рентгеновских трубок, военных оптических приборов, фотообъективов, микроскопов и других приборов.

В военной оптике (дальномеры, перископы, и др.) и в объективах фотоаппаратов призмы изготавливаются из стекла, не содержащего кремния и состоящего из окисей редкоземельных элементов (с основой из La_2O_3) или из лантана (60%) и бора (40%). Такие бескремневые стекла улучшают четкость изображения.

Редкоземельные окислы являются лучшими красителями технических и декоративных стекол. Они используются для сигнализации на транспорте, в светофильтрах, в производстве искусственных драгоценных камней и дорогих декоративных изделий.

Так, стекла, содержащие до 1% церия, имеют чистый желтый цвет, окись неодимия придает стеклу ярко-красный цвет, окись празеодимия — зеленый, а смесь окисей неодимия и празеодимия окрашивает стекло в голубой цвет. Декоративные стекла создаются еще и путем нанесения пленок смесей различных металлов (In, Cd, TR), которые создают флюоресцирующие окраски (использование в витринах и т. д.).

В керамической промышленности редкоземельные элементы применяются при изготовлении эмалей на никелевом или кобальтовом грунте, устойчивых против печной газовой среды. Кроме того, редкие земли уменьшают растрескивание глазури, усиливают блеск и придают ей различную окраску. Неодимий и празеодимий могут с успехом применяться в качестве красителей при производстве керамики.

Церий способен образовывать сульфиды с высокой огнеупорностью, которые используются при изготовлении тиглей. Соединения лантана, церия и иттрия применяются также в производстве высокоогнеупорных материалов. Применение боридов и сульфидов редких земель с высокой температурой плавления важно в конструировании реактивных самолетов и ракет.

Огромным толчком в развитии стекольной промышленности явилось применение для полировки и шлифовки технического и оптического стекла редкоземельных порошков-полиритов, состоя-

щих в основном из окислов церия (47—58%), празеодимия и неодимия (41—58%).

По сравнению с крокусом и трифалином процесс полирования полиритом проходит гораздо интенсивнее при меньших расходах и обеспечивает высокое качество отделки, а инертность полирита и простота удаления всех следов его с поверхности стекла повышают долговечность полировки [Бондарев, 1958; Коган, 1957; Комиссарова, Плющев, 1955; Либман, 1948; Виккери, 1953; Тромб, Лорье (Trombe, Loriers), 1957].

Медицина. Иттрий, церий и другие редкоземельные элементы, их соли и соединения применяются при изготовлении медикаментов для лечения различных опухолей, туберкулеза, проказы, экземы, подагры, ревматизма. Кроме того, они оказывают антисептическое действие при желудочных заболеваниях и являются радикальным средством против морской болезни. Соли редкоземельных элементов используются при бальзамировании [Комиссарова, Плющев, 1957].

Прочие области применения. Редкоземельные элементы (особенно церий) и их нитраты, сульфаты, хлориды и ацетаты применяются при дублении кож и в производстве тканей, сообщая им новые свойства: защищают от гниения и моли, предохраняют от действия кислотных растворов и паров, придают водонепроницаемость и декоративность.

В сельском хозяйстве редкие земли давно уже используются в виде примесей к фосфатным удобрениям.

Выяснена роль редких земель в повышении урожайности бобовых культур. Влияние на рост других культурных растений не проверено, но положительное значение редких земель в развитии растительного мира несомненно.

Редкоземельные элементы входят в состав химических веществ, применяемых для уничтожения вредителей сельского хозяйства — насекомых и грибков [Коган, 1957; Комиссарова, Плющев, 1957; Либман, 1948].

III. ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Основным источником получения большей части редкоземельных металлов цериевой группы является монацит, добываемый во многих странах мира, главным образом из россыпей.

Однако монацитовые пески не сразу были признаны наиболее выгодным сырьем для выделения промышленных количеств тория и редких земель (торий — основной компонент добычи, редкие земли — попутный).

Первоначально редкие земли в небольшом количестве вместе с торием добывались из минералов пегматитовых жил Норвегии. Незначительные размеры этих месторождений, небольшое содержание в них тория и редких земель, а главное открытие в США

монацитовых россыпей и относительная легкость их разработки привели к почти полному прекращению работ на норвежских пегматитовых месторождениях. Таким образом США, разрабатывавшие речные россыпи Северной и Южной Каролины, до 1911 г. занимали первое место в мире по добыче монацита и полностью обеспечивали небольшие потребности внутреннего рынка и спрос других стран.

В 1906 г. добыча монацита в США составляла 423 т, оставаясь приблизительно на одном уровне до 1911 г. [Либман, 1948].

С открытием богатых прибрежных россыпей монацита в Бразилии (Эспарито Санто и Бахия), а затем монацитовых россыпей в юго-западной Индии (крупнейшие россыпи Траванкора), месторождения США утратили свое ведущее значение и до 1950 г. почти не эксплуатировались.

Динамика производства монацитовых концентратов основных добывающих капиталистических стран показана в табл. 4 (по данным Либмана, 1948; Indian Minerals, 1954).

Таблица 4

Производство монацитовых концентратов в капиталистических странах (в т)

Годы	Бразилия	Индия (Траванкор)	Годы	Бразилия	Индия (Траванкор)	Годы	Бразилия	Индия (Траванкор)
1913	1 584	1 383	1925	22	319	1937	427	3 130
1914	611	1 328	1926	221	388	1938	323	5 138
1915	484	1 241	1927	224	563	1939	48	1 215
1916	Нет сведений	1 448	1928	81	105	1940	180	2 520
1917	1 252	2 173	1929	511	284	1941	667	2 470
1918	550	2 371	1930	90	183	1942	1 385	2 700
1919	161	2 057	1931	90	91	1943	1 740	2 500
1920	1 270	1 667	1932	1 000	664	1944	2,5	1 944
1921	366	1 280	1933	1 108	141	1945	998	1 542
1922	127	272	1934	407	1 023	1946	1 210	Нет сведений
1923	Нет сведений	230	1935	Нет сведений	3 880	1948	1 729	То же
1924	То же	112	1936	То же	2 670			

Всего 18 868,5 49 032

Примечание. В последние годы публикация сведений о производстве концентратов почти прекращена, ввиду объявления монацита стратегическим сырьем.

Другими странами, производящими монацитовый концентрат, являются: Австралия (Новый Южный Уэльс и Квинсленд), Индонезия (о. Биллигтон) и Малайя, Египет, Бельгийское Конго.

В этих странах монацит попутно добывался в небольших количествах при разработке ильменитовых, золотых, рутило-циркониевых и оловянных россыпей [Кремерс, 1954; Бакк (Buck), 1957]. За период 1913—1948 гг. добыча монацитовых концентратов в этих странах составляла 3930 т, в то время как в Индии (Траванкор) и Бразилии (см. табл. 4) за это же время было добыто 67 900 т, т. е. в 17,2 раза больше. Из приведенных цифр видно ведущее значение этих двух стран, которые долгое время являлись главными поставщиками монацита на мировой рынок и давали до 60% всего сырья редкоземельных элементов цериевой подгруппы.

Открытие крупных, еще не разрабатываемых монацитовых россыпных месторождений Цейлона и Нигерии расширяет сырьевую базу редких земель и тория.

Монацитовые концентраты экспортировались главным образом в США и частично в Германию, которая с 1930 г. начинает использовать редкие земли в металлургии. США является лидером в редкоземельно-ториевом производстве капиталистических стран, и с 1937 по 1944 г. импортирует 17 280 т монацитовых концентратов, что составляет 75% мировой добычи за этот период.

После 1945 г. интерес к монациту возрос в связи с возможным использованием тория при производстве атомной энергии, что способствовало попутному извлечению редких земель. Монацит становится стратегическим сырьем, в связи с чем правительства Индии и Бразилии с 1950 г. запрещают вывоз его концентратов. Америке, импортирующей монацит в течение 40 лет и целиком зависящей от иностранных источников этого сырья, пришлось срочно развивать собственное производство монацитовых концентратов. В последние годы в США начинают интенсивно разрабатывать заброшенные в прошлом монацитовые россыпи Каролины, расширяют добычу из аллювиальных монацитовых месторождений в Айдахо и Флориде и приступают к освоению небольших пегматитовых месторождений монацита, а также метаморфических монацитосодержащих гнейсов, подобных южноафриканским в провинции Кэйн [Кремерс, 1954; Бакк, 1957].

Другими крупнейшими и наиболее экономичными источниками получения редкоземельных элементов цериевой группы в США являются недавно открытые месторождения бастнезита в Сан-Бернардино, штат Калифорния, и в Линкольн Каунти, Нью-Мексико [Лэмб, 1956]. Известны небольшие месторождения бастнезита в Швеции, на Мадагаскаре и в Африке (Руанда-Урунди). Бастнезитовые руды в настоящее время обеспечивают 25—40% всего производства редких земель. По данным Б. И. Когана [1956], США с 1955 г. ежегодно получают не менее 10 000 т бастнезита.

Месторождения иттриевой подгруппы редкоземельных элементов, представляющих первостепенный интерес для развития атомной техники, электротехники и радиолокации, встречаются значи-

тельно реже. В США редкие земли иттриевой группы извлекаются в основном из ксенотима небольших монацит-циркон-титановых россыпей близ Эйкен (штат Южная Каролина), из эвксенита Медвежьей Долины (штат Айдахо) и самарскита. Намечается разработка незначительных месторождений фергусонита, гадолинита и иттро-танталита, представленных гранитными пегматитами ксенотимсодержащими гранитами или россыпями, образовавшимися при разрушении подобных пород. Небольшие ксенотимовые россыпи обрабатываются в Бразилии и Норвегии; месторождения гадолинита и иттрийсодержащего ортита известны в Швеции и Норвегии, но они не могут удовлетворить все увеличивающийся спрос на некоторые редкоземельные элементы.

В настоящее время мировое производство редких земель особенно резко возросло. Так, за период 1913—1930 гг. добыча редкоземельных концентратов составляла 26 000 т, а за период с 1930 по 1947 г. достигла 45 000 т (без СССР), т. е. возросла в 1,7 раза. В 1956 г. производство редкоземельных концентратов (они приравниваются по содержанию редких земель к монациту) достигло почти 30 000 т, т. е. увеличилось по сравнению с 1913 г. в 10 раз [Либман, 1948; Indian Minerals, 1954; Коган, 1956].

США — монополисты по переработке редкоземельных концентратов. Большая часть продукции редкоземельных металлов выпускается в виде окислов, фторидов, хлоридов. По данным Кремерса [1954], производство редкоземельных окислов в США достигло в 1954 г. 1800 т. После 1955 г. в Америке были получены все чистые индивидуальные редкоземельные элементы в виде окисей в небольших промышленных количествах [Лэмб, 1956].

Вследствие сложности выделения и разделения редких земель и ограниченного спроса, большинство редкоземельных металлов и их соединений получалось в прошлом в небольших количествах в лабораторных условиях (за исключением церия и лантана). Это отражалось на стоимости — цены были очень высокими.

Все более расширяющееся использование редкоземельных металлов и их соединений в промышленности, выявление новых областей применения, рост потребления в военных целях и закупка их для стратегических запасов США резко увеличило спрос на редкоземельное сырье за рубежом, в результате чего цены на него еще больше возросли. Так, в 1930—1946 гг. стоимость монацитового концентрата с 55—68% окислов редких земель и тория определялась в 50—75 долл. за 1 т, а в 1950—1957 гг. стоимость возросла до 330—488 долл. [по данным Либмана, 1948; Когана, 1956; Бароха, 1957].

По данным Б. И. Когана [1956], правительство США приняло специальные (временные) меры по повышению цен на редкоземельно-ториевое сырье с тем, чтобы поощрить поиски и освоение собственных месторождений и поддержать нерентабельные мелкие рудники в Америке, т. е. стимулировать расширение

собственной сырьевой базы и увеличение добычи. Все это было вызвано прекращением импорта дешевых монацитовых индийских и бразильских концентратов в США.

Современные цены на редкоземельные руды и концентраты, редкоземельные металлы и их соединения в зарубежных странах приводятся в табл. 5 и 6 (по данным Когана, 1956; Лэмба 1956; Бароха, 1957; Mining journal, 1957; Кремерса, 1954).

Таблица 5

Цены на редкоземельные руды и концентраты (в долларах за т)*

Монацитовые руды и концентраты	Годы	США	Англия	Австралия
90—95%-ный концентрат	1955—1956	—	—	336
66% окислов редких земель и тория	1955—1956	—	252	—
Из коренных месторождений—55% окислов редких земель и тория	1955—1956	286	—	—
Из россыпей—55% окислов редких земель и тория	1955—1956	330—396	—	—
То же	1957	333	—	—
Из россыпей—66% окислов редких земель и тория	1955—1956	396—440	—	—
То же	1957	400	—	—
Из россыпей—69% окислов редких земель и тория	1955—1956	440—485	—	—
То же	1957	444	—	—

* Цены за суммарное содержание окислов редких земель и тория: американские цены СИФ (включая страхование и фрахт) в портах США, английские цены Фоб (франко-борт)—заокеанские порты.

Необходимо отметить, что мишметалл, полученный из бастнезита, в 1955 г. был значительно дешевле мишметалла, полученного из монацита; в 1957 г. цена их была одинаковая.

По стоимости все редкоземельные металлы можно разделить на три группы: 1) наиболее дешевые смеси соединений редких земель (мишметалл, хлориды, окислы) ценой от 1 до 10 долл. за килограмм. Они сравнительно легко извлекаются из редкоземельного сырья и широко применяются в промышленности; 2) металлы церий, неодимий и их окиси, а также окись лантана, стоимостью от десятков до 200 долл. за килограмм; 3) нечетные редкоземельные элементы — европий, тербий, гольмий, тулий, лютеций и их окиси, самые дефицитные и дорогие из редкоземельных металлов (сотни тысяч долларов за 1 кг); они в тысячи раз дороже урана (110 долл. за 1 кг) и в сотни — золота (при цене 1124 долл. за 1 кг).

Таблица 6

Цены на редкоземельные металлы и их соединения (в долларах)

Название металлов и их соединений, полученных из монацита и бастнезита (1)	Страны	Годы	Цена за 1 кг
Церий металлический:			
чистотой 97—98%	Англия	1953—1954	60
то же 99%	"	1956	65,6
" " 99%	"	1957	86,5
" " 98%	США	1950	55
" " 98—99%	"	1951—1955	39,6
" " 90—98%	"	1951	26,6
" " 90—98%	"	1953	26,5
Лантан металлический:			
чистотой 90—98%	Англия	1956	2 100
то же 98—99%	"	1957	2 100
Тулий металлический	"	1955	300 000*
Ферроцерий (пирофорный сплав)	США	1954—1955	17,6
Мишметалл	"	1951	9,9
"	"	1955	7,7
Мишметалл (1)	"	1955	2,2
" (1)	"	1957	7,7
Хлориды редких земель	"	1952	1,1
Окись церия (98—99,9%)	"	1952	4,4
То же	"	1955	150—200
Окись лантана (очищенная)	"	1952—1955	20—400***
Окись неодимия (95%)	"	1952	55
" (98—99,9%)	"	1955	110—160
Окись празеодимия**	"	1955	500—750
Окись самария**	"	1955	690—1 000
Окись самария**	"	1956	2 000
Окись иттрия**	"	1955	500—2 000
Окись гадолиния**	"	1955	3 000—6 000
Окись гадолиния**	"	1956	2 000
Окись иттербия**	"	1955	10 000—25 000
Окись иттербия**	"	1956	8 000
Окись диспрозия**	"	1955	30 000—50 000
Окись эрбия**	"	1955	20 000—145 000
Окись лютеция**	"	1955	100 000—230 000
Окись европия (99,8%)	"	1952	300 000
Окись европия (99,8%)	"	1955	100 000—200 000
Окись гольмия**	"	1955	100 000—350 000
Окись тулия**	"	1955	120 000—350 000
Окись тулия**	"	1956	160 000
Окись тербия**	"	1955	60 000—500 000

* Продается граммами; производство, очевидно, опытно-экспериментальное.

** Чистота колеблется от 98 до 99,9%. Продажа производится партиями в 5 г; производство весьма чистых окислов, по-видимому, опытно-экспериментальное.

*** Между ценами на окись лантана и на металлический лантан очень большой разрыв, объяснений этому в литературе нет.

Итак, дешевыми и доступными в настоящее время являются главным образом цериевые сплавы и смеси соединений редких земель (мишметалл и др.). США производит их в значительном количестве, одновременно импортируя из Западной Германии.

Как отмечают зарубежные экономические обзоры, высокие цены препятствуют более широкому использованию и выявлению новых возможностей применения редких земель, а малый спрос тормозит развитие производства ряда редкоземельных элементов и удешевление их стоимости [Коган, 1956]. Однако, учитывая намечающийся рост производства чистых индивидуальных редкоземельных металлов и их соединений, совершенствование технологических методов получения и расширение областей применения, можно ожидать в ближайшем будущем существенного снижения цен и увеличения промышленного выпуска редкоземельных металлов.

IV. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В табл. 7 приводятся имеющиеся в настоящее время данные по содержанию редкоземельных элементов в различных породах.

Таблица 7

Среднее содержание (%) редкоземельных элементов и иттрия в различных горных породах (по А. П. Виноградову, 1957)

Элементы	Ультра-основные породы (дуниты, перидотиты, пироксениты)	Основные породы (базалты, габбро, нориты, диабазы)	Средние породы (диориты, андезиты)	Кислые породы (граниты, липариты, риолиты)	Осадочные породы (глины и сланцы)	Кларк (данные 1956 г.)
Лантан	—	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Церий	—	$n \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Празеоимий	—	$1,3 \cdot 10^{-4}$	—	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Неодимий	—	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Самарий	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Европий	—	—	—	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$
Гадолиний	—	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Тербий	—	—	—	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$\sim 10^{-4}$
Диспрозий	—	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Гольмий	—	—	—	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—
Эрбий	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Тулий	—	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Иттербий	—	$1 \cdot 10^{-4}$	—	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Лютеций	—	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Иттрий	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$

Как видно из табл. 7, основная масса редкоземельных элементов накапливается в кислых горных породах и их дериватах (пегматитах и гидротермальных жилах), а также в некоторых осадочных породах. В последнее время появились данные, позволяющие говорить о резко повышенной концентрации редкоземельных элементов в щелочных породах. Точные данные о среднем содержании редких земель в различных типах щелочных пород в настоящее время отсутствуют, но имеющийся материал позволяет считать, что оно будет не менее 0,02%.

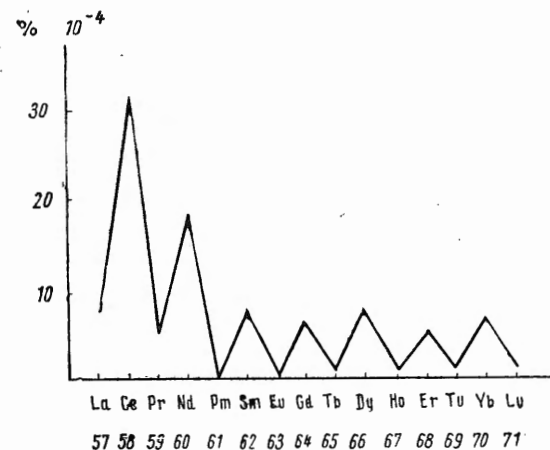


Рис. 1. Распространенность редкоземельных элементов в природе по отношению к иттрию (по В. М. Гольдшмидту)

Среднее содержание редкоземельных элементов и иттрия в почвах составляет около 0,015%, т. е. столько же, сколько в среднем находится в породах. Но так как содержание суммы редких земель в разных породах весьма заметно колеблется, то это отражается на их содержании в почвах. Действительно, в почвах тундры, в районах широкого развития щелочных пород, содержание суммы редкоземельных элементов 0,049%, т. е. в два раза выше, чем в других почвах.

Некоторыми исследователями отмечено присутствие редкоземельных элементов в растениях. Например, Робинсон наблюдал, что листья орешника (гикари — род *Carya*) более других растений концентрируют редкие земли. В золе листьев этого растения находилось 2,5% редких земель.

А. С. Дудыкина и Е. И. Семенов [1957] отмечают значительное содержание La_2O_3 и Y_2O_3 (от 0,07 до 0,17%) в золах черники (*Vaccinium myrtiles*), мятлики (*Poa triviales*) и березы (*Betula nana*), растущих на пегматитах гор Куйвчорр и Юкспор (Центральные Хибинны).

Лантаниды подчиняются известному правилу Одда—Гаркинса: распространенность редкоземельных элементов с четным атомным номером выше по сравнению с соседними редкоземельными элементами с нечетными атомными номерами. На рис. 1 видно, что все четные элементы располагаются на максимумах кривой, а нечетные — на минимумах.

В последние годы получены новые данные по средним содержаниям редкоземельных элементов в земной коре, позволяющие

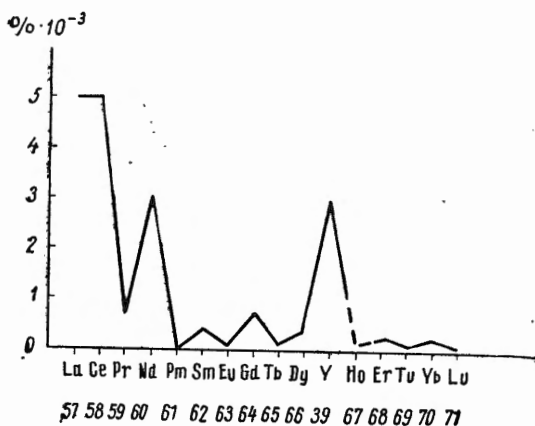


Рис. 2. Относительные количества редкоземельных элементов и иттрия в земной коре (по А. И. Виноградову)

В. И. Герасимовским и Н. В. Туранской [1957] при изучении минерала нордита из Ловозерского массива было установлено, что в составе нордита лантан находится в большем количестве (La_2O_3 8,55%), чем церий (CeO_2 8,1%).

К. Мурата и др. [1957] также отмечают, что минералы из щелочных пород характеризуются высоким содержанием лантана, церия и празеодимия. Например, в состав суммы редкоземельных элементов, выделенных из бастнезита, входят La_2O_3 41,2%, Ce_2O_3 44,6%, а в другом образце La_2O_3 42,9%, Ce_2O_3 45,6%. Все остальные элементы хорошо согласуются с правилом Одда-Гаркинса.

V. МИНЕРАЛЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Редкоземельные элементы входят в состав более 250 минералов, однако в значительных количествах (больше 5—8%) они накапливаются в 60—65 минералах, которые могут рассматриваться как собственно редкоземельные и составляют примерно 25% от общего количества минералов, содержащих редкие земли.

В табл. 8 представлены главнейшие группы редкоземельных минералов. Из таблицы видно, что из 65 минералов, содержащих

редкие земли в повышенном количестве, широко распространены и могут служить рудами на редкоземельные элементы, главным образом фторкарбонаты (бастнезит и паризит) и фосфаты (ксенотим, монацит, рабдофанит и черчит). Во всех остальных минералах редкие земли являются попутными компонентами. Так, сложные окислы (лопарит, knobит, пирохлор, фергусонит, самарскит, эвксенит, приорит, браннерит) являются комплексным сырьем на ниобий, тантал, уран и редкие земли. При условии значительных запасов, из фторидов заслуживает внимания иттриофлюорит. Ценным комплексным сырьем является гадолинит, содержащий около 50% редких земель иттриевой подгруппы и около 10% BeO . Из других силикатов практическое значение могут иметь ортит (ортитовые гнейсы) и иттриалит. Апатит и редкоземельный эвдиалит, несмотря на невысокое содержание редких земель, ввиду огромных запасов, также могут служить ценным комплексным сырьем. Все остальные редкоземельные минералы представляют собой минералогические редкости и в настоящее время не имеют практического значения.

Анализ табл. 8 показывает, что среди редкоземельных минералов полностью отсутствуют сульфиды и сульфаты, что свидетельствует о литофильности редкоземельных элементов. Силикаты редких земель представлены в основном минералами островной структуры (с изолированными, двоянными и кольцевыми тетраэдрами). До настоящего времени не обнаружено редкоземельных минералов со слоистой, каркасной и цепочечной структурами.

Следует указать, что большинство редкоземельных минералов (особенно сложные окислы и силикаты) находится в метамиктном состоянии. Согласно В. М. Гольдшмидту и Томассену [1933], метамиктный распад редкоземельных минералов является следствием перезарядки ионов в результате малой прочности химических связей. Причиной перезарядки ионов, как допускал Гольдшмидт, могло быть действие радиоактивных излучений, процесс гидратации, а также резкое изменение термодинамических условий существования минералов.

По данным А. С. Поваренных [1956], соединениям редкоземельных элементов не свойственна слабость химической связи, как это подчеркивает В. М. Гольдшмидт. Напротив, они представляют собой прочные кислородные соединения с высокой энергией кристаллической решетки, что подтверждается их большой твердостью, тугоплавкостью, нерастворимостью и кислотоустойчивостью. Легкость их распада обуславливается близостью значений величин электроотрицательности катионов, в силу которых последние обладают почти аналогичным состоянием связи (степенью ковалентности).

Метамиктный распад наблюдается в тех соединениях, где максимальная разность электроотрицательностей катионов не превышает 100—120 кал/г · атом.

Главнейшие редкоземельные минералы

Классы минералов	Минералы и группы минералов	Формулы	Содержание редких земель, %	Тип месторождений	Распространенность в природе
Фториды	Группа иттрофлюорита—иттроцерита	(Ca, Y, Ce) F ₂₋₃	10—24	Пегматиты, гидротермальные жилы, грейзены	Редки
	Флюоцерит	CeF ₃	70—75	Пегматиты	Редок
Простые окислы	Церианит	(Ce, Th, U) O ₂	80	Пегматиты (гипергенный)	Очень редок
Сложные окислы	Группа перовскита	A _{1-x} BX ₃ , где A=Ca, Na, K, TR, Sr, Ba B=Ti, Zr, Nb X=O	1,5—7,0	Нефелиновые сиениты и пироксениты, пегматиты нефелиновых сиенитов, карбонатиты	Широко распространены
	Группа пироклора Группа гачеттолита	} A _{2-x} B ₂ X ₇ , где A=Ca, TR, U, Th B=Ti, Nb, Ta X=O, OH	1,5—1,8	Щелочные пегматиты, альбититы, карбонатиты	Широко распространены
	Группа фергюсонита	YNbO ₄	33—41	Пегматиты, альбититы	Распространены
	Группа эвксенита—поликраза	Y(Ti, Nb) ₂ O ₆	28—35	" "	" "
	Группа эшинита	(Y, Ca, Ce, Th) (Ti, Nb) ₂ O ₆	24—36	Щелочные пегматиты, альбититы	Распространены редко
Группа делоренцита	(Y, U, Fe) Ti ₂ O ₆	До 28	Пегматиты	Очень редки	
3 Зак. 323	Группа самарскита	(Y, Ce, U, Ca, Th) (Nb, Ta, Ti) ₂ O ₆	9—37	"	Редки
	Браннерит	(U, Ca, Fe, Y, Th) ₃ Ti ₅ O ₁₆	4	Гранитные пегматиты и гидротермальные жилы	Распространен
Гидро-окислы	Вудъяврит	Ce _m Ti _n Si _p (OH) _{4(m+n+p)}	24—30	Пегматиты нефелиновых сиенитов (гипергенный)	Очень редок
Карбонаты	Группа сахамалита	Ce ₂ Mg(CO ₃) ₄	28—60	Гидротермальные жилы, связанные с щелочными породами	Очень редки
	Группа бастнезита—паризита			Пегматиты, карбонатиты, альбититы, гидротермальные жилы, связанные с щелочными породами	Широко распространены
	Бастнезит	Ce(CO ₃)F	65—77		
	Паризит	Ca(Ce, La) ₂ [CO ₃] ₃ F ₂	46—61		
Рентгенит	CaCe ₃ [CO ₃] ₅ F ₃	57			
Синхизит	Ca(Ce, La)[CO ₃] ₂ F	49—53			
Кордилит	Ba(Ce, La) ₂ [CO ₃] ₃ F	50			
Амбатоаринит	Sr(Ce, La) ₂ [CO ₃] ₃ O	56			
Очень редок					
Анкилит	Ce ₄ Sr(OH) ₄ [CO ₃] ₁₇ ·3H ₂ O	46—53	Пегматиты, гидротермальные жилы	Очень редок	
Калькинсит	(Ce, La) ₂ [CO ₃] ₃ ·4H ₂ O	54—62	Гипергенный	" "	
Лантанит	(Ce, La) ₂ [CO ₃] ₃ ·8H ₂ O	53—55	"	" "	
Тенгерит	Y ₃ Ca[CO ₃] ₄ (OH) ₃ ·3H ₂ O	47—50	"	Редок	
Фосфаты	Монацит	(Ce, Th) [(PO ₄), (SiO ₄)]	62—70	Граниты, пегматиты, россыпи	Широко распространены
	Ксенотим	YPO ₄	56—61	Граниты, гидротермальные жилы, россыпи	Широко распространены
	Апатит	(Ca, C) ₅ [PO ₄] ₃ (OH, F)	1,5—7	Магматический	Широко распространен
	Флоренсит	CeAl ₃ [PO ₄] ₂ (OH) ₆	до 27	Пегматиты, россыпи	Очень редок
	Рабдофанит	CePO ₄ ·H ₂ O	} 36—65	Гипергенный, хемогенный	Редок
Черчит	(V, Ce)PO ₄ ·2H ₂ O	"		"	

Классы минералов	Минералы и группы минералов	Формулы	Содержание редких земель, %	Тип месторождений	Распространенность в природе
Изоприованнные тетраэдрные [Si ⁴⁺]	Галюлинит	(Y, Ce) ₂ FeBe ₂ [Si ₂ O ₁₀]	29—55	Пегматиты	Редок
	Гелландит	Y ₂ Ca ₂ Al ₂ [Si ₂ O ₄] ₄ (O, OH) ₄	34—40	Щелочные граниты и пегматиты	Очень редок
	Чевкинит	Ce ₂ FeTi ₂ [Si ₂ O ₁₂]·H ₂ O	33—47	Пегматиты нефелиновые сиениты	Редок
	Ринколит	(Ca, Na) ₈ (Ti, Ce) ₈ [Si ₂ O ₄] ₄ (F, OH) ₄	13—23	Пегматиты	Распространен
	Кейльгауит	(Y, Ce, Ca)(Ti, Al, Fe)[Si ₂ O ₄]O	до 12	Пегматиты	"
Изоприованнные группы [Si ⁴⁺]	Иттриалит	(Y, Th) ₂ [Si ₂ O ₇]	45—57	Пегматиты	Очень редки
	Роуландит	(Y, Ce, La) ₂ Fe [Si ₂ O ₇]F ₂	43—50	"	
	Таленит	Y ₂ Si ₂ O ₇	до 67	"	
	Торвейтит	(Sc, Y) ₂ [Si ₂ O ₇]	15—18	"	
	Церит	(Ce, Y...) ₂ [Si ₂ O ₇]·H ₂ O	до 72	Пегматиты, гидротермальные жилы	
Кольцевые	Меланоцерит	Na ₄ Ca ₁₆ (Y, La) ₂ Zr ₆ [(BO ₂) ₂ (SiO ₄) ₁₂]F ₁₂	до 54	Пегматиты	Очень редки
	Кайнозит	Ca ₂ (Ce, Y) ₂ [Si ₄ O ₁₂](CO ₃)·H ₂ O	35—38	Гидротермальные жилы	
	Каппеленит	Y ₄ Ba [B ₃ Si ₃ O ₉] ₄ (OH) ₂	до 57	Пегматиты нефелиновых сиенитов	
	Нордит	CeNa ₃ SrMn[Si ₁₅ O ₄₂](OH,F)	19—21	Уссингитовые пегматиты	
	Стенструпин	Ce ₂ Na ₂ Mn[Si ₁₅ O ₄₂](OH, F)	23—35	То же	
	TR-эвдиалит	(Ce, Na, Ca) ₂ Zr[Si ₁₅ O ₄₇](O, OH, Cl)	2—4	Нефелиновые сиениты или пегматиты	
Ортит	(Ca, Ce) ₈ (Al, Fe) ₈ [Si ₈ O ₁₂](O, OH)	10—27	Граниты, пегматиты, гранито-гнейсы, гнейсы	Широко распространен	

Силликаты островные

Редкоземельные силикофосфаты	Минералы и группы минералов	Формулы	Содержание редких земель, %	Тип месторождений	Распространенность в природе
Редкоземельные силикофосфаты	Бриголит	(Ca, Ce) ₂ (Si, Al, P) ₂ O ₄ (O, OH, F)	55—61	Альбитизированные нефелиновые сиениты, пегматиты содалитовых сиенитов, скарны	Редок
	Беккелит			Пневматолито-гидротермальные жилы	"
	Лессингит				"
Смирновскит	(Th, Ca, Ce) ₂ (OH)(P, Si, Al) ₂ (O, OH, F) ₄	до 8	Гранат-ортитовые скарны	Очень редок	
Стиллуэллит	(Ca, Ce)(Si, Al, P) ₂ (O, OH, F) ₅	до 61			

Под воздействием радиоактивного излучения происходит возбуждение и общая дезорганизация электронов в оболочках. Другим фактором разрушения строения минерала действующим одновременно с первым, является изменение валентности атомов. Оно осуществляется в процессе окисления, т. е. при отнятии от атомов, находящихся в низшей степени ионизации, дополнительных электронов. Подобное окисление происходит либо за счет кислорода воздуха, либо за счет превращения α-частиц в атом гелия.

Метамиктное состояние создает дополнительные трудности в изучении редкоземельных минералов. Для того чтобы изучить структуру метамиктных минералов, необходимо их прокалить до перехода в кристаллическое состояние, что фиксируется на дифференциальных кривых нагревания резко выраженным экзотермическим эффектом.

Большинство редкоземельных минералов характеризуется твердостью (порядка 5), большим удельным весом (4—6), высокими показателями преломления (1,65—1,70). Преобладают два типа окраски: черная и красно-бурая, переходящая в желтую. Черными обычно являются минералы окислов редких земель и некоторые силикаты. Желтую и красно-бурую окраску чаще всего имеют карбонаты и фосфаты. Магнитные свойства выражены у редкоземельных минералов очень слабо. Электропроводность большинства минералов невелика — почти все они являются диэлектриками.

В настоящее время при исследовании редкоземельных минералов необычайно важно расшифровать состав редкоземельных элементов, выявить, какие же элементы группы редких земель и в каких количествах входят в состав различных минералов. Эта задача проще всего может быть разрешена применением рентгено-спектрального или хроматографического анализа. Результаты количественных анализов удобно изображать графически, при этом сумма всех редких земель принимается за 100 и в процентах вычисляется содержание каждого редкоземельного элемента в отдельности. В настоящее время существуют три способа графического изображения состава редких земель:

1. Способ, предложенный В. М. Гольдшмидтом. В этом случае на оси абсцисс, разделенной на равные промежутки, отмечаются редкоземельные элементы, располагаемые в порядке увеличения

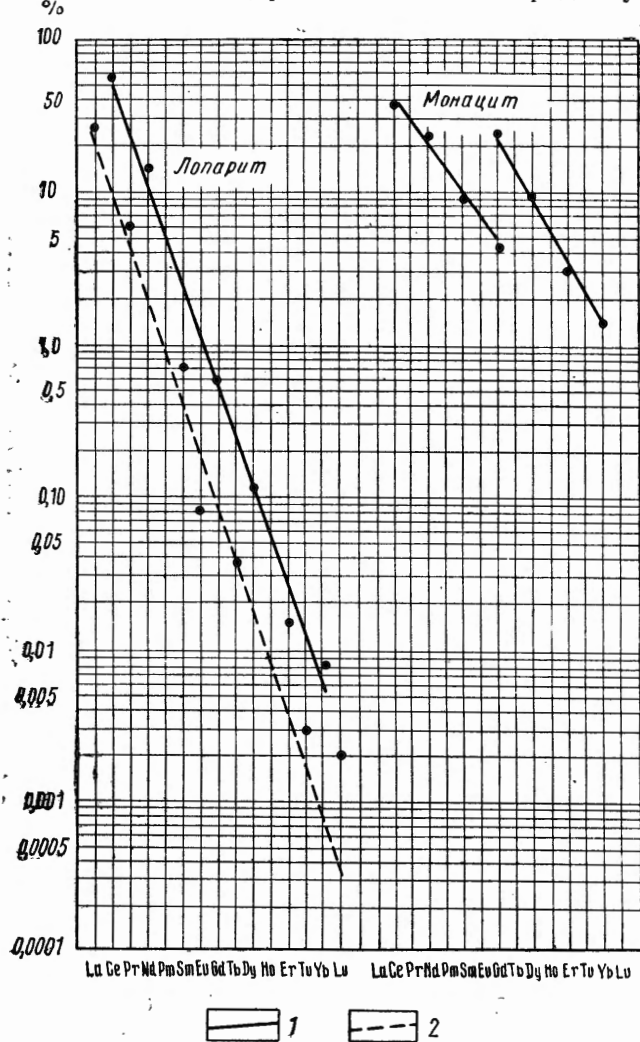


Рис. 3. Кривые состава редких земель в лопарите и монаците (по Е. И. Семенову)
1—четные элементы; 2—нечетные элементы

их атомного номера; по оси ординат откладывается процентное содержание отдельных элементов (см. рис. 1, 2). Соединив все нанесенные точки, получают ломаную линию, у которой максимумы приходятся на четные элементы.

2. Е. И. Семенов [1957] предложил несколько иной способ изображения состава редкоземельных элементов: на диаграмму (атомный номер — концентрация) наносятся содержания редкоземельных элементов в логарифмическом масштабе (рис. 3). По графикам можно установить, что содержание четных и нечетных редкоземельных элементов по мере увеличения атомного номера последовательно уменьшается по закону геометрической прогрессии. В этой прогрессии $a_n = a_1 \cdot k^{n-1}$ (k — знаменатель прогрессии).

Чем меньше знаменатель прогрессии и чем круче прямые, тем быстрее уменьшается содержание редких земель и тем больше понижается содержание крайних иттриевых элементов: тулия, иттербия, лютеция.

Существование линейной зависимости между логарифмами содержания всех редкоземельных элементов позволяет определить по нескольким компонентам ориентировочный состав всей группы редких земель.

3. Особенно хорошо выявляются закономерности изменения состава редких земель в минералах по другому методу, предложенному Е. И. Семеновым [1957]. В этом случае содержания лантанидов откладываются так же, как и по способу Гольдшмидта, но на графике отдельно соединяются точки, отвечающие содержаниям четных и нечетных элементов. В результате получаются две конформные кривые (рис. 4), определяющие прямую корреляционную связь между содержаниями в минералах четных и соседних нечетных элементов в следующих парах: Ce—La, Nd—Pr, Sm—Eu, Gd—Tb, Dy—Ho, Er—Tu, Yb—Lu.

Все указанные способы изображения состава редкоземельных минералов либо совсем не учитывают иттрия, либо помещают его в конце ряда редкоземельных элементов. Как один из возможных вариантов построения графиков, А. И. Гинзбург предлагает следующий: лантаниды наносятся на ось абсцисс не равномерно, а отрезками, пропорционально их ионным радиусам, в порядке убывания последних (рис. 5, 6). При таком способе изображения иттрий помещается между диспрозием и гольмием. В случае равенства ионных радиусов (например, для Sm и Eu $r_i = 1,13 \text{ \AA}$; для Er и Tu $r_i = 1,04 \text{ \AA}$) четный элемент всегда будет находиться в максимуме по сравнению с нечетным.

Н. В. Туранская [1958] предлагает судить о составе редкоземельных элементов в минералах по величине отношения содержания церия к неодимию $\frac{\text{Ce}}{\text{Nd}}$ для селективных цериевых минералов и по величине отношения содержания иттербия к эрбию

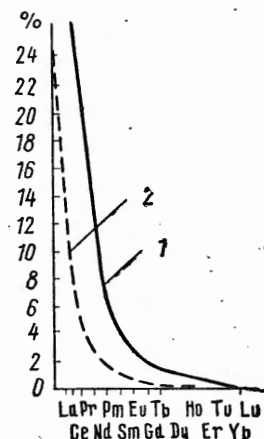


Рис. 4. Кривые состава редких земель в лопарите (по Е. И. Семенову)
1—четные элементы; 2—нечетные элементы

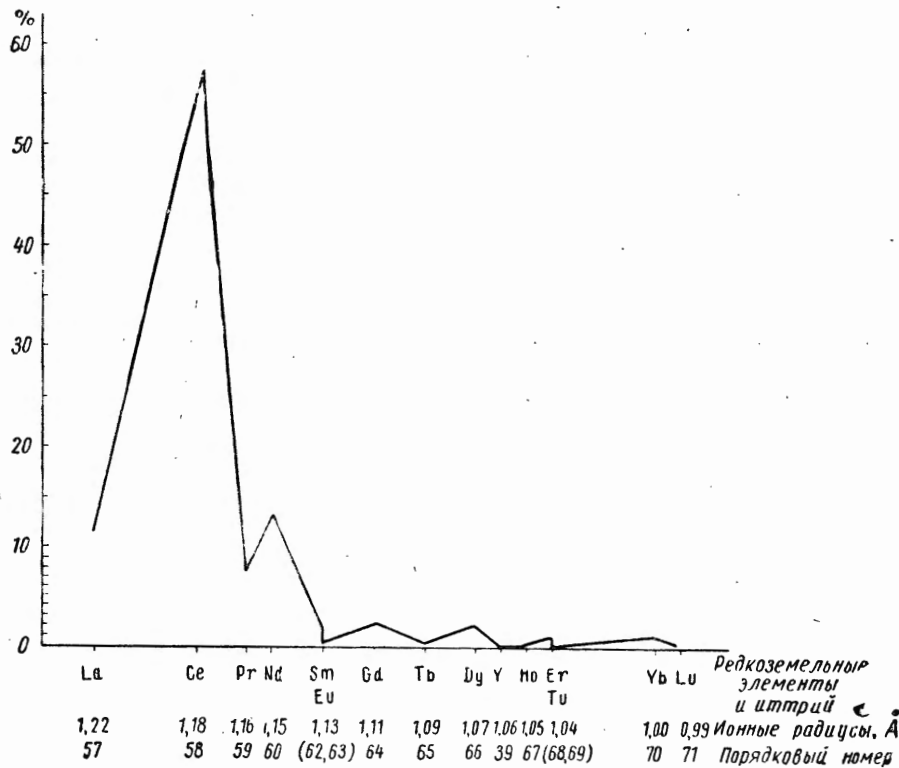


Рис. 5. Состав редкоземельных элементов в эцините (цериевый максимум) при $\Sigma TR_2O_3 = 100\%$

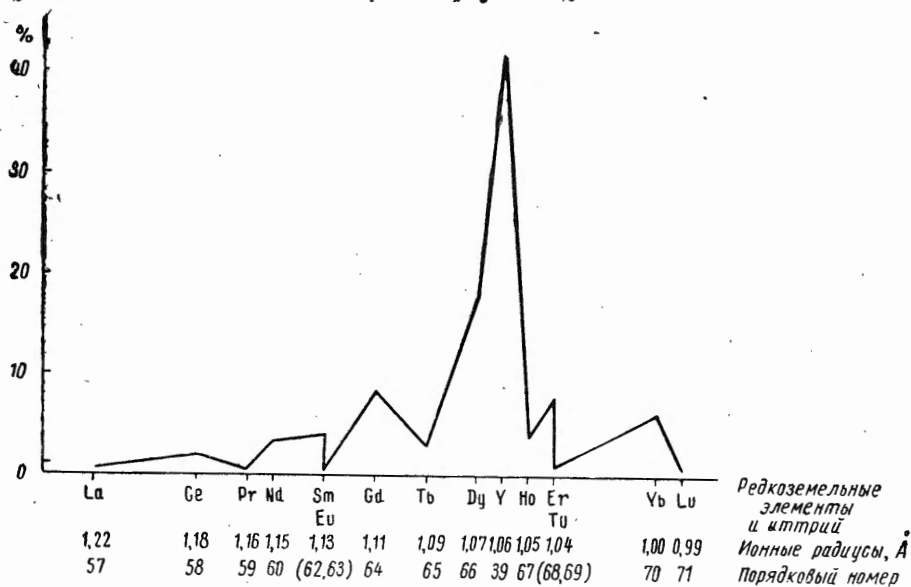


Рис. 6. Состав редкоземельных элементов в желтом приорите (иттриевый максимум) при $\Sigma TR_2O_3 = 100\%$

$\frac{Yb}{Er}$ для селективных иттриевых минералов. Состав редких земель в комплексных минералах может характеризоваться величинами трех отношений: $\frac{Ce}{Nd}$, $\frac{Yb}{Nd}$ и $\frac{Er}{Nd}$.

Соотношения между относительными содержаниями редкоземельных элементов, входящих в состав селективных цериевых минералов, могут быть определены с точностью от 5% (для лантана, празеодимия) до 20% (для самария, гадолиния, диспрозия) из следующих уравнений:

$$\frac{La}{Nd} = 0,75 \frac{Ce}{Nd} - 0,5; \quad \frac{Sm}{Nd} = 0,64 - 0,2 \frac{Ce}{Nd};$$

$$\frac{Gd}{Nd} = 0,43 - 0,13 \frac{Ce}{Nd}; \quad \frac{Dy}{Nd} = 0,32 - 0,1 \frac{Ce}{Nd};$$

$$\frac{Pr}{Nd} = 0,03 \frac{Ce}{Nd} + 0,2.$$

Нижеприведенные уравнения выражают закономерности в изменении относительных содержаний применительно к элементам, входящим в состав селективных иттриевых минералов:

$$\frac{Lu}{Er} = 0,23 \frac{Yb}{Er}; \quad \frac{Tu}{Er} = 0,14 \frac{Yb}{Er}; \quad \frac{Ho}{Er} = 0,31;$$

$$\frac{Gd}{Er} = 0,58; \quad \frac{Sm}{Er} = 0,20; \quad \frac{Y}{Er} = 11,5;$$

$$\frac{Dy}{Er} = 1,25; \quad \frac{Tb}{Er} = 0,18.$$

Относительный состав редкоземельных элементов в комплексных минералах может быть рассчитан с точностью от 10% (для лантана, празеодимия, лютеция и тулия) до 25% (для остальных) по уравнениям:

$$\frac{La}{Nd} = 0,75 \frac{Ce}{Nd} - 0,5; \quad \frac{Tb}{Nd} = 0,18 \frac{Er}{Nd};$$

$$\frac{Pr}{Nd} = 0,03 \frac{Ce}{Nd} + 0,2; \quad \frac{Dy}{Nd} = 0,32 - 0,1 \frac{Ce}{Nd} + 1,25 \frac{Er}{Nd};$$

$$\frac{Lu}{Nd} = 0,23 \frac{Yb}{Nd} - 0,023 \frac{Er}{Nd}; \quad \frac{Gd}{Nd} = 0,43 - 0,13 \frac{Ce}{Nd} + 0,58 \frac{Er}{Nd};$$

$$\frac{Tu}{Nd} = 0,14 \frac{Yb}{Nd} - 0,014 \frac{Er}{Nd}; \quad \frac{Sm}{Nd} = 0,64 - 0,2 \frac{Ce}{Nd} + 0,2 \frac{Er}{Nd};$$

$$\frac{Ho}{Nd} = 0,31 \frac{Er}{Nd};$$

Эти формулы очень удобны тем, что по содержанию основных широко распространенных элементов (церий, неодимий, самарий, гадолиний, диспрозий, эрбий, иттербий) можно ориентировочно

определять количественный состав менее распространенных элементов.

Гольдшмидт и Томассен [1933] показали, что хотя редкоземельные элементы образуют геохимически единую, тесно связанную группу, их распространенность в различных минералах сильно колеблется. Они разделили минералы, содержащие ред-

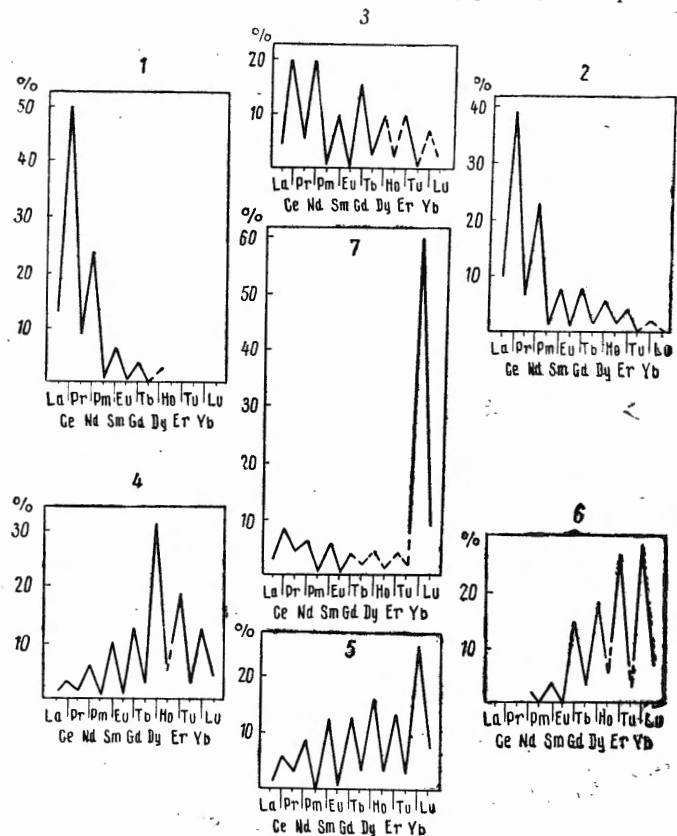


Рис. 7. Типы редкоземельных минералов (по В. М. Гольдшмидту)

1—ортит-монацитовый („селективная ассоциация*“); 2—апатитовый („полная ассоциация*“); 3—иттрофлюоритовый („полная ассоциация*“); 4—таленитовый („селективная ассоциация*“); 5—виикитовый („селективная ассоциация*“); 6—ксенотимовый („селективная ассоциация*“); 7—тортвейтитовый („селективная ассоциация*“)

кие земли, на семь типов, отличающихся различным соотношением отдельных элементов (рис. 7).

1. Тип ортита и монацита характеризуется накоплением существенно цериевых редких земель.

2. Тип апатита отличается преобладанием цериевых земель и очень небольшим содержанием элементов иттриевой группы.

3. Для типа иттрофлюорита характерна почти одинаковая концентрация элементов цериевых и иттриевых земель.

4. В типе таленита максимум кривой распределения редких земель приходится на диспрозий и эрбий.

5. Тип виикита характеризуется постепенным увеличением содержания редких земель от лантана и церия к иттербию и лютецию.

6. В типе ксенотима концентрируются иттриевые земли, особенно последние члены ряда.

7. Тип тортвейтита отличается резким накоплением иттербия и лютеция.

Все эти типы могут быть объединены в две большие группы минералов: комплексные (полные) и селективные. Комплексные минералы содержат почти все лантаниды — от лантана до лютеция в переменном количестве, причем в них не замечается резкой разницы между содержанием цериевых и иттриевых элементов. В селективных же минералах состав редкоземельных элементов постоянен, причем в них резко преобладают определенные элементы (цериевой или иттриевой групп).

Исследования последующих лет [К. Мурата, Г. Розе, М. Каррон, И. Гласс, 1957; Э. Е. Вайнштейн, А. И. Тугаринов и Н. В. Туранская, 1956; Е. И. Семенов, 1958; Е. И. Семенов и Р. Л. Баринский, 1958] подтверждают ставшее общепринятым деление редкоземельных минералов на селективные и комплексные. Однако они не оправдывают предложенного Гольдшмидтом и Томассеном разделения редкоземельных минералов на семь типов. При таком делении предполагается постоянство соотношений отдельных редкоземельных элементов для каждого типа минералов, в то время как эти соотношения далеко не всегда являются постоянными; многие минералы отличаются широкими вариациями состава редкоземельных элементов, перекрывающими пределы, установленные Гольдшмидтом и Томассеном для выделенных ими типов.

Е. И. Семенов [1958] справедливо отмечает, что разделение редкоземельных минералов только на селективные и комплексные является недостаточным, поскольку в пределах каждой из этих групп минералы значительно различаются между собой по емкости изоморфизма. В связи с этим он вводит понятие о резко селективных минералах, характеризующихся значительным накоплением только одного-двух редкоземельных элементов. К резко селективным минералам Е. И. Семенов относит минералы, у которых максимум на кривой распределения четных редкоземельных элементов никогда не опускается ниже 45—50%, а максимум нечетных — ниже 25%.

Интересно отметить, что резко селективными бывают минералы, содержащие либо цериевый максимум, либо же иттриево-иттербиевый; у селективных же минералов максимум может при-

ходиться на церий, гадолиний, иттрий и диспрозий, иттрий и иттербий.

Соответственно с этим Е. И. Семенов [1958] предлагает следующую классификацию редкоземельных минералов:

резко селективные цериевые,
селективные цериевые,
селективные гадолиниевые,
селективные иттриево-диспрозиевые,
резко селективные иттриево-иттербиевые,
комплексные.

Существующий фактический материал показывает, что к резко селективным цериевым минералам следует отнести бастнезит, синхизит, флюоцерит, флоренсит, нордит; к селективным цериевым — монацит, перовскит, лопарит; к селективным гадолиниевым — самарскит, редкоземельный уранинит; к селективным иттриевым, имеющим также обычно максимум на диспрозии, — ксенотим, эвксенит, иттриалит; к резко селективным иттриево-иттербиевым — тортвейтит, циртолит, редкоземельный спессартин. Типичными комплексными минералами являются гадолинит, ортит, редкоземельный апатит, пирохлор и др.

Как отмечает Е. И. Семенов [1957], координационное число (число ближайших соседних атомов) в структуре соответствующих минералов оказалось характерным признаком принадлежности минералов к одной из выделенных групп.

*Координационное
число редких земель*

Минералы

6	Иттриалит, фергусонит, кальцит
8	Ксенотим, гадолинит, эвксенит, ортит, пирохлор, TR-эвдиалит
9	Апатит
10	Монацит
11	Фторкарбонаты, флюоцерит
12	Лопарит, флоренсит

Высокие координационные числа (10—12) имеют, как правило, редкие земли в селективных цериевых минералах, в то время как в селективных иттриевых минералах редкие земли обычно находятся в шестерной или восьмерной координации. Это правило, установленное Е. И. Семеновым [1957], является естественным следствием уменьшения величины ионных радиусов по мере перехода от лантана и церия к иттербию и лютецию (поскольку координационные числа зависят от отношения ионных радиусов редких земель к ионному радиусу кислорода).

Следует указать, что для преобладающего большинства минералов вряд ли можно объяснить состав редкоземельных эле-

ментов в основном их структурой (т. е. величиной координационного числа, свойственного в данной структуре редкоземельному элементу), как это пытается делать Е. И. Семенов [1958], так же как нельзя четко разделить их по составу на выделенные им группы (кроме резко селективных). Дело в том, что состав редкоземельных минералов зависит в первую очередь от условий их образования в природе, т. е. от исходной концентрации тех или иных редкоземельных элементов в расплавах или растворах, из которых минералы образовались, а также от дальнейшей истории их изменения. Один и тот же минерал, встречающийся в гранитных пегматитах (например, фергусонит, гадолинит, пирохлор, эвксенит и др.) и в щелочных метасоматических образованиях (например, альбититах), будет иметь различный состав редких земель.

Влияние условий образования на состав даже такого типично цериевого минерала, как монацит, было наглядно показано Э. Е. Вайнштейном, А. И. Тугариновым и Н. В. Туранской [1956]. Так, монациты, являющиеся акцессорными минералами в гранитах, характеризуются строго постоянным составом редких земель и определенным соотношением самария и церия. Состав монацитов некоторых (ранних) типов пегматитов совершенно аналогичен составу монацитов из гранитов, в то время как монациты других пегматитов резко отличаются относительной обогащенностью самарием и гадолинием. Монациты же из карбонатных жил, связанных с щелочными интрузиями, характеризуются отсутствием гадолиния, пониженным содержанием самария и резко повышенным содержанием церия и лантана. Таким образом, по отношению, например, самария к церию в монацитах можно судить о генезисе монацита, а для гранитных пегматитов, как показала Э. Ингерсон *, можно судить даже о последовательности выделения различных типов монацита.

Следует подчеркнуть, что изучение закономерностей изменения состава редкоземельных элементов в минералах, образующихся в различных геологических условиях, представляет первостепенный интерес, поскольку позволяет использовать их (особенно изменения отношения редких земель иттриевой группы к цериевой, иттрия — к сумме всех редкоземельных элементов, и некоторые другие соотношения) в качестве индикаторов. Так, по изменению соотношений редкоземельных элементов удается решать ряд генетических вопросов, устанавливать связь месторождений с различными интрузивными породами, уточнять последовательность выделения редкоземельных минералов, выделять различные генерации минералов и т. д.

Имеющиеся в настоящее время данные по распределению редкоземельных элементов в различных минералах позволяют

* Сообщение Э. Ингерсона «Состав редких земель в монацитах из пегматитов Бразилии». Труды геохимического симпозиума «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенеза». АН СССР, 1959.

более определенно говорить о том, какие именно минералы могут рассматриваться как руды на отдельные редкоземельные элементы.

Редкоземельные группы		Наиболее богатые рудные минералы
Цериевая	подгруппа	Кноптит, лопарит, бастнезит, паризит; монацит, рабдофанит, пирохлор
Неодимиевая	"	Монацит, кноптит, лопарит, ортит, паризит, бастнезит, пирохлор, эшинит
Самариевая	"	Самарскит, приорит, эшинит
Гадолиниевая	"	Самарскит, хлопинит, эшинит, ксенотим, гадолинит, эшинит
Диспрозиевая	"	Фергюсонит, самарскит, приорит, ксенотим, гадолинит
Эрбиевая	"	Приорит, фергюсонит, гадолинит
Иттербиевая	"	Фергюсонит, хлопинит, гадолинит, ксенотим

В табл. 9 показаны колебания в составе основных редкоземельных минералов. Приведенные данные позволяют выделить минералы, которые наиболее обогащены определенными элементами группы редких земель и могут служить источниками их получения.

Необходимый для современной промышленности гадолиний содержится как в цериевых, так и в иттриевых минералах. Из цериевых минералов обогащены гадолинием (до 8—9% от суммы редких земель) минералы типа монацита, имеющие неодимиевый максимум; в комплексных же минералах содержание гадолиния достигает 11—12%. Совершенно неожиданным оказалось содержание гадолиния в самарскитах (от 10 до 52%), поэтому самарскит можно назвать собственно гадолиниевым минералом. Интересно отметить, что минерал гадолинит в отношении гадолиния особо не примечателен.

Тулий встречается в существенно иттриевых минералах, причем содержание тулия прямо пропорционально содержанию соседних с ним иттербия и эрбия. Следовательно, при поисках тулиевых руд необходимо обращать особое внимание на минералы с иттербиевым и эрбиевым максимумами.

VI. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Как было выше сказано, вследствие общности строения внешних электронных оболочек атомов и связанного с этим сходства свойств, все редкоземельные элементы, как правило, встречаются совместно. Тем не менее, в природных процессах образования минералов наблюдается определенное стремление к разделению редкоземельных элементов. Так:

Таблица 9
Содержание редкоземельных элементов в главнейших рудных минералах (в весовых процентах от суммы редких земель)

Группа	Минералы	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
Цериевая	Лопарит	23—30	43—53	6—7	14—18	0—0,9	0—0,8	0—0,5
	Кноптит	15—23	42—51	5—9	18—25	2—2,5	0,1—0,5	0,4—1,2
	Бастнезит	23—44	45—53	3—6	7—17	0,1—1,0	0—0,2	0—0,5
	Паризит	29	51	3—4	14—15	0—1,5	—	—
	Монацит	14—37	37—46	4—6	10—25	3—11	—	2—7
	Редкоземельный пирохлор	21—33	44—59	5—10	11—16	0—1,2	0—0,1	0—0,1
	Эшинит	1—11	13—57	6—8	13—19	2—14	0—2,5	3—11
	Рабдофанит	17—44	46—48	3—8	6—20	0—4,0	0—0,7	0—2,0
	Ортит	22—23	43—49	4—5	13—30	5—6	—	2—3
Редкоземельный эвдиалит	8—13	23—33	4—6	13—22	3—6	0—1,0	2—5	
Иттриевая	Иттропаризит	13—14	27,6	3,2	13,4	3,4	—	3,5
	Фергюсонит	0—0,3	0,7—1,2	0—0,5	1—2	1—3	0—2,0	3,6
	Самарскит	0—1,5	0—0,3	0—1,0	2—4	5—12	0—0,3	7—52,0
	Хлопинит	0—0,5	0—3,0	0,4—1,0	2—3	3—6	0—0,4	4—10
	Приорит	0—0,3	0—0,5	—	0—0,8	2—25	0—0,5	3—5
	Ксенотим	1—3	1—5	0—2,0	0—3,0	0—3,0	0—0,6	3—11
	Гадолинит	0—3,0	8—20	0—2,0	3—17	2—8	—	2—10

Группа	Минералы	Tb ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
Цериевая	Лопарит	0—0,03	0—0,12	0—0,008	0—0,008	0—0,016	0—0,03	0—0,008	0—0,002
	Кнопф	0,1—1,2	0,3—0,4	—	—	0—0,2	—	—	—
	Бастнезит	—	0—0,1	—	—	—	—	—	—
	Паризит	—	—	—	—	—	—	—	—
	Монацит	—	—	—	—	—	—	—	—
	Редкоземельный пиро- хлор	0—0,1	0—0,1	5—6	—	—	—	—	—
	Эшинит	0—2,0	2—10	0—12,5	0—1,0	1—4	0—1,0	1—2	0—0,8
	Радофанит	0—0,2	0—1,0	0—27,0	—	0—0,4	—	0—0,3	—
	Ортит	—	0—7,0	0—72,0	0—2,0	0—6,0	—	0—10,0	—
	Редкоземельный эди- алит	0—1,0	2—9	15—26	0—0,7	1,0—3,0	0—0,5	0—2,0	—
Иттриевая	Иттропаризит	0,7	4,0	26,4	0,7	2,1	—	1,7	0,1
	Фергусонит	0—1,0	4—8	59—64	1—2	5—7	0,9—1,2	7—10	1,5—2,0
	Самарскит	1—4	8—15	5—61	1—2	1—4	0—0,9	0,7—0,5	0—1,0
	Хлопинит	0,2—2,0	4—8	50—80	0—2,0	1—6	0—2,0	3—10	0—3,0
	Приорит	2	16	46—52	4—5	9—12	0,8—1,2	6—9	1—2
	Ксенотим	0—2,0	5—13	45—64	2—4	2—11	0—1,5	1—15	1—3
	Гадолинит	0—2,0	3—12	26—63	1—3	5—12	0—2,0	2—15	1—6

Примечание. Таблица составлена на основании опубликованных анализов Р. Л. Баринского, Э. Е. Вайнштейна, Н. В. Туранской, И. В. Сорокина и зарубежных авторов.

а) существуют два различных фосфата редких земель—моноклинный монацит, концентрирующий редкие земли цериевой группы, и тетрагональный ксенотим, содержащий преимущественно иттриевые редкие земли. Тетрагональные фосфаты цериевых земель и моноклинные фосфаты иттриевых земель в природе не встречаются;

б) большинство фторкарбонатов (паризит, бастнезит, синхизит, сахамалит) значительно обогащены элементами цериевой группы, между тем как фторкарбонаты, содержащие элементы иттриевой группы, весьма редки (иттропаризит);

в) большинство тантало-ниобатов обогащено иттриевыми землями, тогда как титанаты и титано-ниобаты чаще всего содержат элементы цериевой группы;

г) щелочные интрузивные комплексы и связанные с ними постмагматические образования всегда обогащены элементами цериевой группы, в то время как накопление элементов иттриевой группы происходит в образованиях, генетически связанных с гранитоидами;

д) в условиях окислительной обстановки зоны гипергенеза происходит отделение четырехвалентных соединений церия, а в результате восстановительных процессов происходит отделение двухвалентных европия и самария;

е) в некоторых каустобиолитах наблюдается обогащение иттриевыми землями (селективная сорбция, различная растворимость гуматов цериевых и иттриевых земель и т. д.).

Весь существующий фактический материал позволяет считать, что изменение состава редкоземельных элементов в ходе развития геологических процессов является чувствительнейшим геохимическим индикатором.

Ниже разбираются главнейшие причины, определяющие распределение и разделение редкоземельных элементов в природе.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Несмотря на полную изоморфную смесимость в группе редкоземельных элементов, в интервале колебаний их ионных радиусов от 1,22 Å (La³⁺) до 0,99 Å (Lu³⁺) * проходят границы различных морфотропных серий.

Так, для вышеуказанного морфотропного перехода от моноклинного цериевого фосфата—монацита к тетрагональному иттриевому—ксенотиму границей морфотропии является отношение радиуса редкоземельного катиона к радиусу иона кислорода, равное 0,89. Более высокие значения этого отношения приводят к структуре монацита, более низкие (до 0,6) — к структуре ксенотима и фосфата скандия.

* Ионные радиусы принимаются по В. М. Гольдшмидту.

Морфотропные превращения наблюдаются по В. М. Гольдшмиду и в группе окислов редких земель:

а) при соотношении радиусов катионов к ионному радиусу кислорода, равному 0,92—0,86, образуются тригональные «А-структуры», в которых кристаллизуются La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 и Sm_2O_3 ;

б) при отношении радиусов, равному 0,86—0,53, образуются кубические «С-структуры», в которых кристаллизуются Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , и далее, кончая Lu_2O_3 . Из других окисей в этом типе структур кристаллизуются In_2O_3 , Sc_2O_3 , Mn_2O_3 ;

в) при отношении радиусов, равному 0,89—0,81 образуются «В-структуры», включающие ряд полуторных окислов редких земель от окиси неодима до окиси гадолиния включительно, т. е. «В-структура» перекрывает часть «А-структур» и часть «С-структур».

Таким образом, различие кристаллических структур редкоземельных соединений с большими и меньшими ионными радиусами ограничивает их изоморфную смесимость и тем самым способствует их разделению.

Тип кристаллической решетки может в некоторых случаях влиять и на состав заключенных в минерале редкоземельных элементов. Как показал Е. И. Семенов [1958], в зависимости от типа кристаллической решетки и координационного числа, один и тот же элемент (например, кальций) может в одних случаях замещаться преимущественно цериевыми землями (ортит, пирохлор), в других — цериевыми и иттриевыми (апатит), в третьих только иттриевыми (гранат).

Ионные радиусы редкоземельных элементов постепенно убывают от лантана (1,22 Å) к лютецию (0,99 Å), причем для всех пятнадцати элементов интервал колебаний составляет $1,10 \text{ Å} \pm 0,12 \text{ Å}$, т. е. 11% от средней величины, что при почти одинаковых поляризационных свойствах допускает их полную изоморфную смесимость. Существование даже такой небольшой разницы в ионных радиусах у цериевых и иттриевых элементов существенно влияет на их разделение в природных процессах.

Рассмотрим более подробно, как протекают изоморфные замещения с участием редкоземельных элементов. Из трехвалентных катионов к редким землям по размеру ионных радиусов ближе всего стоит скандий, как это следует из приводимых ниже данных:

Al^{3+}	Fe^{3+}	Ti^{3+}	Sc^{3+}	Lu^{3+}	Yb^{3+}	Tu^{3+}	Er^{3+}	Ho^{3+}	Y^{3+}	Dy^{3+}
0,57Å	0,67	0,69	0,83	0,99	1,00	1,04	1,04	1,05	1,06	1,07Å

Естественно, что в скандиевых минералах могут присутствовать только редкие земли, отличающиеся наименьшими ионными радиусами. Поэтому в тортвейтите $(\text{Sc}, \text{Y})_2 [\text{Si}_2\text{O}_7]$ будут концентрироваться в первую очередь лютеций и иттербий. В связи с этим тортвейтит является весьма редким представителем резко селек-

тивных иттриево-лютециевых минералов. Вполне понятно, что и скандий может присутствовать в незначительных количествах в иттриевых минералах, обогащенных иттербием (самарскит, эвксенит и др.).

Отсутствие других трехвалентных ионов, помимо скандия, способных захватывать редкие земли, обуславливает широкое развитие явлений гетеровалентного изоморфизма с двухвалентными или четырехвалентными катионами с соответствующей компенсацией зарядов, при этом размер замещаемого катиона определяет состав замещающих его редкоземельных катионов. Из двухвалентных катионов по размеру ионного радиуса к редкоземельным элементам наиболее близки следующие:

Mn	Lu	Yb	Tu	Er	Ho	Ca	Y	Dy	Tb
0,91Å	0,99	1,00	1,04	1,04	1,05	1,06	1,06	1,07	1,09
	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	Ce	La	Sr	Ba
	1,11	1,13	1,13	1,15	1,16	1,18	1,22	1,27	1,43Å

Нетрудно видеть, что в состав марганцевых минералов могут входить только редкие земли иттриевой группы, тогда как стронций и барий могут замещаться только редкими землями цериевой группы. Что же касается кальция, то он может изоморфно замещаться почти всеми редкоземельными элементами, хотя при прочих равных условиях кальций скорее будет замещаться иттрием и диспрозием, нежели лантаном и церием.

Компенсация зарядов при таких замещениях может осуществляться одним из следующих способов:

Mn^{2+}	Si^{4+}	может замещаться	Y^{3+}	Al^{3+}	(спессартин)
Ca^{2+}	Ca^{2+}	"	Na^{+}	Ce^{3+}	(кнопит)
Ca^{2+}	Nb^{5+}	"	Ce^{3+}	Ti^{4+}	(пирохлор)
Ca^{2+}	Ti^{4+}	"	Y^{3+}	Al^{3+}	(ортит, гадолинит)
Ca^{2+}	F^{2-}	"	Y^{3+}	O^{2-}	F^{-} (иттрофлюорит)
Ca^{2+}	B^{3+}	"	Y^{3+}	Be^{2+}	(гадолинит-гомилит)
Ca^{2+}	P^{5+}	"	Ce^{3+}	Si^{4+}	(бритолит)

Естественно, что марганцевые, бариевые и стронциевые минералы в случае, если они содержат редкие земли, будут всегда селективными, а кальциевые минералы — комплексными.

Помимо двухвалентных катионов, редкие земли могут замещаться и четырехвалентными, что следует из величин их ионных радиусов:

Sn	Hf	Zr	Lu	Yb	Tu	Er	Ho	U	Y	Dy
0,74Å	0,86	0,87	0,99	1,00	1,04	1,04	1,05	1,05	1,06	1,07
	Tb	Th	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	Ce	La	
	1,09	1,10	1,11	1,13	1,13	1,15	1,16	1,18	1,22Å	

Из приведенного ряда следует, что в циркониевых минералах (разновидности цирколита — хагаталит, ямагутилит, оямалит, наэгит) будут накапливаться редкие земли с наименьшими ионными радиусами; в урансодержащих минералах (клевеит, самарскит, эвксенит, приорит, обручевит, бетафит) могут накапливаться все редкие земли, но преимущественно будут концентрироваться иттрий, диспрозий и гадолиний; в ториевых минералах (торианит, эшинит, ловчоррит, монацит) должны фиксироваться в первую очередь редкие земли цериевой группы.

Таким образом, между величинами ионных радиусов замещаемых катионов и замещающих их редкоземельных элементов существует определенная зависимость, которая выражается в следующем:

а) в скандиевых, циркониевых и марганцевых минералах могут присутствовать редкие земли ряда лантеций — диспрозий;

б) в кальциевых и урановых минералах могут встречаться все редкие земли, но преимущественно концентрируются в них элементы средней части лантаноидов (диспрозий — гадолиний);

в) в ториевых минералах могут присутствовать все редкие земли, но чаще всего будут накапливаться элементы цериевой группы;

г) в состав стронциевых и бариевых минералов могут входить только элементы ряда европий—лантан.

Следует при этом учитывать, что вхождение в состав минералов различных редкоземельных элементов зависит также от структуры минерала, состава анионного радикала и исходной концентрации тех или иных элементов редкоземельной группы в рудообразующих расплавах или растворах.

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ ВСЛЕДСТВИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ИХ ОСНОВНОСТИ

В отличие от обычных полуторных окислов — глинозема, оксидов железа, хрома и т. д., являющихся амфотерными соединениями или слабыми основаниями, полуторные окислы редких земель являются сильными основаниями. Это объясняется тем, что степень основных или кислотных свойств элементов определяется прежде всего отношением их валентности к ионному радиусу («ионный потенциал»), причем при одной и той же валентности основные свойства увеличиваются с увеличением ионного радиуса.

В редкоземельной группе ионный радиус не увеличивается с увеличением порядкового номера, потому что в атомах редкоземельных элементов каждый новый планетарный электрон, нейтрализующий заряд ядра атома, располагается не на внешней электронной оболочке, а на третьей от поверхности атома оболочке, где он не может играть роль валентного электрона. Увеличение числа отрицательно заряженных электронов на более глу-

бокой электронной оболочке усиливает их притяжение к положительно заряженному ядру атома. Отсюда с увеличением порядкового номера у редкоземельных элементов вместо увеличения размеров ионов наблюдается обратное явление — уменьшение ионных радиусов от 1,22 Å для лантана до 0,99 Å у лютеция («лантанидное сжатие»).

Таким образом, степень основности редкоземельных элементов должна убывать с увеличением порядкового номера (см. табл. 10).

Таблица 10

Степень основности редкоземельных элементов

Элементы	Произведение растворимости гидроокиси, K	Растворимость гидроокиси в 10^{-6} моль/литр	pH выделения гидроокиси из раствора $C_2H_3O_2$	Степень основности* по Иосту и Крамеру
La	$1,0 \cdot 10^{-19}$	7,8	7,93	2 500
Ce	$1,5 \cdot 10^{-20}$	4,8	7,77	—
Pr	$2,7 \cdot 10^{-20}$	5,4	7,66	150
Nd	$1,9 \cdot 10^{-21}$	2,7	7,59	100
Pm	$(1 \cdot 10^{-21})$	—	—	—
Sm	$6,8 \cdot 10^{-22}$	2,0	7,40	20
Eu	$3,4 \cdot 10^{-22}$	1,4	7,18	—
Gd	$2,1 \cdot 10^{-22}$	1,4	7,10	7
Tb	$2,0 \cdot 10^{-22}$	—	—	—
Dy	$1,4 \cdot 10^{-22}$	—	—	1
Ho	$5,0 \cdot 10^{-23}$	—	—	—
Er	$1,3 \cdot 10^{-23}$	0,8	6,59	—
Tu	$3,3 \cdot 10^{-24}$	0,6	6,53	—
Yb	$2,9 \cdot 10^{-24}$	0,5	6,50	—
Lu	$2,5 \cdot 10^{-24}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	6,46	—
Y	$8,1 \cdot 10^{-23}$	1,2	6,83	> Ho < Dy
Sc	$\sim 10^{-27}$	—	6,1	< Lu

Приведенные в табл. 10 данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Редкоземельные элементы образуют достаточно сильные основания; которые по величине pH выпадения (8—6,5) из растворов соответствуют основаниям таких элементов, как марганец, кобальт, никель. По величине ионного потенциала (отношения валентности к ионному радиусу) редкие земли близки к магнезию, закисному железу, кобальту, никелю. Гидроокиси редкоземельных элементов по своей растворимости, меняющейся от $0,5 \cdot 10^{-6}$ до $7,8 \cdot 10^{-6}$ моль/литр ближе всего соответствуют $Fe(OH)_2$ (растворимость $4,9 \cdot 10^{-6}$), $Co(OH)_2$ (растворимость

$7,4 \cdot 10^{-7}$) и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (растворимость $6,0 \cdot 10^{-7}$ моль/литр). Произведения растворимости гидроокисей редкоземельных элементов меняются от $1,10^{-19}$ для $\text{La}(\text{OH})_3$ до $2,5 \cdot 10^{-24}$ для $\text{Lu}(\text{OH})_3$, т. е. много выше, чем у $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

2. В соответствии с уменьшением ионных радиусов от лантана к лютецию увеличиваются их ионные потенциалы, т. е. уменьшается «основность» редких земель, которая по Иосту для лантана составляет 2500, для празеодимия—150, для неодимия—100, для самария—20, для гадолиния—7 и для диспрозия—1. Такие большие колебания обуславливают возможность частичного разделения редких земель в природе по величине их основности, по изменению растворимости их гидроокислов.

3. По своей геохимической роли в природных процессах редкоземельные элементы ближе подходят к щелочно-земельным элементам, чем, например, к алюминию; так, лантан и церий преимущественно замещают стронций, а иттрий и близкие к нему элементы—кальций. Соответственно и геохимическая роль этих элементов в природе отлична от роли других полуторных окислов, представляющих собой слабые основания. В магматических расплавах редкие земли ведут себя как сильные основания. Именно этим и объясняется накопление в ультраосновных—щелочных комплексах редких земель с высокой основностью, т. е. лантана, церия, празеодимия и неодимия, наряду с незначительным обогащением стронцием и барием, образующими более сильные основания, чем кальций. С этой точки зрения становится понятным накопление в щелочных гранитоидах редких земель со значительно меньшей основностью (самария, гадолиния, диспрозия).

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ОСНОВЫВАЮЩЕЕСЯ НА ИЗМЕНЕНИИ ИХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ

Все редкоземельные элементы являются трехвалентными, что определяется расположением двухвалентных электронов на Р-серии и одновалентного электрона на О-серии (см. табл. 1). Однако в плееде редкоземельных элементов проявляются особенности групп периодической системы: положительная валентность у элементов первой группы (щелочей), отрицательная валентность у элементов седьмой группы (галогиды), инертная валентность восьмой группы (инертные газы). Роль элемента восьмой группы в плееде редких земель играет гадолиний, который, собственно, является естественной границей между цериевыми и иттриевыми землями. Элементы, стоящие перед гадолинием (европий и самарий), могут, кроме трехвалентных, образовывать и двухвалентные ионы. Следующий за гадолинием тербий образует соединения трех- и четырехвалентного тербия— Tb_4O_7 . Соответственно этому: церий образует четырехвалентное соединение CeO_2 , празеодимий, подобно тербию,— Pr_4O_7 , а иттербий способен восстанавли-

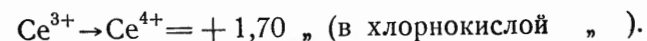
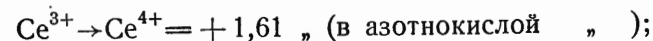
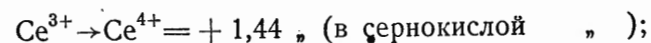
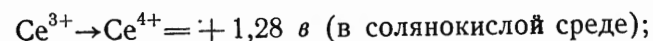
ваться до двухвалентного состояния (по аналогии с самарием и европием).

Изменение валентности и связанное с этим изменение ионных радиусов неизбежно приводит к изменению химических свойств редкоземельных элементов. Церий, окисляясь из трехвалентного в четырехвалентный, изменяет величину своего ионного радиуса от 1,18 до 1,02 Å. При большей валентности и меньшем радиусе иона церий приобретает свойства гораздо более слабого основания, приближаясь к цирконию. И, наоборот, восстанавливаясь до двухвалентных, самарий и европий приобретают еще более основные свойства и становятся сходными со щелочно-земельными металлами. Достаточно сказать, что по величине своего ионного радиуса европий становится сходным со стронцием ($\text{Eu}^{2+}=1,24$ Å; $\text{Sr}^{2+}=1,27$ Å), с которым он в состоянии этой валентности образует изоморфные смеси. Нахождение европия в стронцианите, кальците (а также в пироморфите) может быть объяснено наличием в этих минералах примесей двухвалентного европия.

Изменение химических свойств редкоземельных элементов, связанное с изменением их валентностей, лежит в основе одного из важных способов разделения редкоземельных элементов.

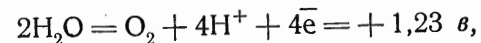
Чтобы лучше представить геохимические процессы, при которых может происходить разделение редкоземельных элементов в результате изменения валентности, приведем данные о величинах их окислительно-восстановительных потенциалов (по Латимеру).

Для окисления церия в кислой среде:



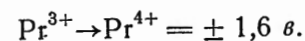
Увеличение окислительно-восстановительного потенциала связано с уменьшением устойчивости комплексов церия с указанными анионами.

Учитывая, что все эти величины больше потенциала разложения воды с выделением кислорода (в кислых растворах):

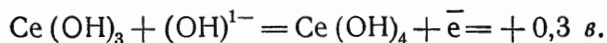


нет оснований предполагать, что в гипергенных условиях церий в кислых растворах окислялся бы кислородом воздуха до четырехвалентного.

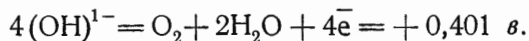
Окислительно-восстановительный потенциал празеодимия еще выше, чем у церия:



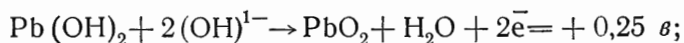
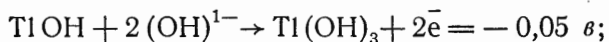
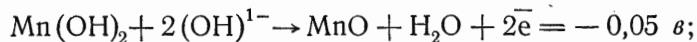
Иначе протекают процессы в слабощелочной среде, где окислительно-восстановительные потенциалы значительно снижаются, благодаря тому что окисление выражается присоединением гидроксидов к гидроксидной низшей степени окисления:



Окислительно-восстановительный потенциал этой реакции (около +0,3 в) лежит ниже, чем потенциал реакции разложения воды в щелочных условиях:

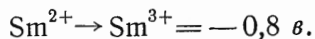
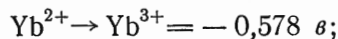
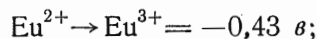


В связи с этим реакция окисления гидрата окиси церия реально может протекать в природных условиях, хотя по своему потенциалу она выше, чем реакции окисления в щелочных растворах таких окислов, как:



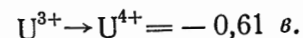
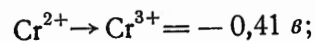
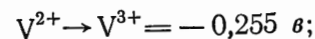
Таким образом, соединение типа $\text{Ce}(\text{OH})_4$ образуется в зоне гипергенеза при более высоком окислительном потенциале, чем пиролюзит, бурая гидроксид таллия, платтнерит и стениерит; при этом ожидать нахождения соединений четырехвалентного церия можно только в слабощелочной среде.

Переход редкоземельных элементов из трехвалентного в двухвалентное состояние происходит в кислых растворах в условиях сильно восстановительной среды, что следует из величин окислительно-восстановительных потенциалов:



И хотя присутствие Eu в стронциевых минералах хорошо объясняется изоморфизмом, основанным на близости их ионных радиусов ($\text{Sr}^{2+} = 1,27 \text{ \AA}$; $\text{Eu}^{2+} = 1,24 \text{ \AA}$), величины окислительно-восстановительных потенциалов европия, иттербия и особенно самария настолько низки, что возможность существования этих ионов в природе сомнительна.

Приведем для сравнения близкие по величине окислительно-восстановительные потенциалы для отсутствующих в природе двухвалентного ванадия, двухвалентного хрома и трехвалентного урана:



Как видно из сопоставления, потенциалы этих трех последних ионов в среднем на 0,2 в выше, чем близкие к ним величины потенциалов редкоземельных элементов.

Приведенные выше данные и тот факт, что двухвалентные соединения Eu, Sm, Yb получаются в лабораторных условиях прокаливанием их трехвалентных хлоридов в присутствии водорода, заставляют с большим сомнением отнести к возможности существования этих соединений в природе.

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ОСНОВАННОЕ НА РАЗЛИЧИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Резкое отличие химических свойств элементарного и комплексного иона лежит в основе важного способа разделения химических элементов, осуществляемого в широких масштабах в производстве и безусловно имеющего широкое распространение в природе. В комплексные ионы легко переходят ионы более высоких валентностей и, соответственно, меньших ионных радиусов, т. е. ионы, характеризующиеся сильной способностью к поляризации. С этой точки зрения редкие земли являются не очень благоприятными комплексообразователями.

Для удобства пересчета комплексных соединений в кристаллохимии и в химии употребляется понятие «газообразного» иона, т. е. иона, вырванного из кристаллической решетки и перенесенного в бесконечность.

Полная энергия «G» образования комплексного иона из газообразных аддендов (составных частей комплекса, лежащих во внутренней координационной сфере комплекса) и центрального иона выражается (по К. Б. Яцимирскому) уравнением:

$$G = G_i + P_k,$$

где P_k — энергия поляризации;
 G_i — теплота образования газообразного комплексного иона из газообразных нейтральных аддендов и газообразного центрального иона при участии только электростатических сил. Величина G_i определяется по формуле

$$G_i = kn \frac{N_e \mu}{(r + r_w)^2},$$

где k — переводной коэффициент для перехода в ккал;
 n — число аддендов;

- N —число Авогадро, равное $6,0238 \cdot 10^{23}$ молекул/моль;
 e —заряд электрона, равный $4,8022 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц;
 μ —дипольный момент адденда (для $H_2O = 1,85$);
 r —радиус центрального иона (для $Ce^{3+} = 1,18 \text{ \AA}$; для $Y^{3+} = 1,06 \text{ \AA}$, для $Lu^{3+} = 0,99 \text{ \AA}$);
 r_w —расстояние до середины диполя.

Количество энергии U , выделяющееся при образовании комплексного иона из элементарных ионов, может быть вычислено по следующей формуле:

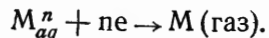
$$U = n(W - S_p) \frac{e}{(r + r_w)^2},$$

- где n —число аддендов;
 W —заряд;
 S_p —коэффициент экранирования, равный отношению величин силы отталкивания и силы притяжения корродированных ионов;
 e —заряд электрона;
 $r + r_w$ —расстояние между центрами иона-адденда и иона-комплексобразователя.

Редкоземельные элементы, как было сказано, не являются сильными комплексобразователями и относятся к числу так называемых центральных ионов, не обладающих сильным поляризующим действием.

К числу таких ионов относятся: Be^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} и др. Аддендами, образующими с ними комплексы, являются: F^{1-} , CO_3^{2-} , NO_3^{1-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Согласно К. Б. Яцимирскому, тенденция к образованию таких комплексов определяется электросродством катиона в водном растворе, т. е. энергией процесса:



Электросродство для трехвалентных катионов в растворе (в случае комплексов с типом связи, приближающимся к ковалентному) выражается цифрами:

Ce^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Sb^{3+}	Bi^{3+}	Tl^{3+}	Au^{3+}
39	151	197	?	290	293	300

Таким образом, в этом ряду трехвалентных элементов тенденция к образованию комплексов у редких земель является наименьшей.

В ряду элементов третьей группы периодической системы она возрастает в порядке:



и между цериевыми и иттриевыми землями уже наблюдается заметное различие, способствующее удержанию иттриевых земель в растворе, из которого начинают осаждаться цериевые земли.

Е. А. Терентьева справедливо подчеркивает, что если для платины и золота наиболее характерным аддендом является хлорид-ион, то в группе редких земель вместо хлора очень типичным аддендом является фтор. Кроме того типичными аддендами для редкоземельных элементов являются карбонатный, фосфатный, сульфатный и некоторые другие ионы. Сочетание этих анионов в различных геохимических условиях с редкоземельными элементами приводит к образованию комплексных соединений, обладающих различной растворимостью и различной устойчивостью комплексов (причем иттриевые стабильнее цериевых), что и приводит к перераспределению и в значительной степени к разделению редкоземельных элементов в природе.

Согласно Ван-Аркелю, устойчивость комплексов зависит: а) от поляризуемости молекул комплексобразователя (для иттриевых земель она больше, чем для цериевых, но и у тех и других она не велика);

б) от степени гидратации; К. Б. Яцимирский приводит теплоты гидратации катионов редких земель (в ккал):

La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Gd^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tu^{3+}	Lu^{3+}
805	819	825	829	862	866	875	878	878	894

в) от радиуса иона, находящегося во внешней сфере комплекса.

Таким образом, различная устойчивость комплексных соединений является важной причиной разделения элементов иттриевых и цериевых групп в природных процессах.

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ОСНОВАННОЕ НА РАЗЛИЧНОЙ СОРБИЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

В настоящее время еще не установлено констант, которые характеризовали бы сорбируемость того или иного элемента, тем более, что явление сорбции носит избирательный характер, т. е. один сорбент легче сорбирует одни элементы, а другой — другие. Тем не менее, можно утверждать, что, например, натрий глинистыми и другими осадочными породами земной поверхности сорбируется гораздо меньше, чем калий, и поэтому в морской воде накапливается преимущественно натрий при сравнительно небольших количествах калия.

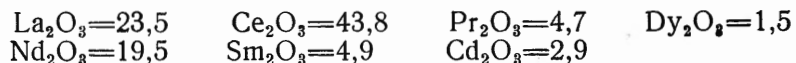
Соответственно, для редкоземельных элементов могут быть отмечены следующие закономерности: сорбируемость этих элементов уменьшается с увеличением их порядкового номера и с уменьшением ионного радиуса.

Подобные явления наглядно проявляются на сорбируемости редкоземельных элементов на ионно-обменных смолах, применяе-

мых в аналитической химии и химической технологии. Сорбируемость катионов находится в обратной зависимости от десорбции, которая легче всего осуществляется для редкоземельных элементов с меньшими ионными радиусами и тем труднее, чем больше ионный радиус редкоземельного элемента.

Для выяснения конкретных закономерностей, наблюдаемых при сорбции редкоземельных элементов в природных процессах, остановимся на следующих фактах:

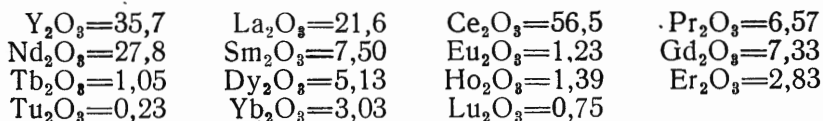
1. В илах глубоководных отложений Черного моря Э. А. Остроумов [1953], на основании семи анализов (а для диспрозия — четырех анализов) установил следующие средние соотношения редкоземельных элементов (в %):



Содержание редких земель в пересчете на бескарбонатный ил равно 0,048 %.

Таким образом, в илах обнаружены почти только цериевые редкие земли, кроме диспрозия причем их содержание (отдельно для четных и нечетных порядковых номеров элементов) убывает с увеличением порядкового номера, т. е. вышеприведенные цифры полностью иллюстрируют закономерность, наблюдаемую для сорбируемости редкоземельных элементов на ионообменных смолах. Надо, однако, помнить, что наряду с сорбционными процессами в данном случае имеют место и процессы химического осаждения.

2. В глинистых осадках Японии и Европы, превращенных в сланцы (палеозойского и мезозойского возраста), японским исследователем Э. Минами в 1935 г. установлено среднее содержание окисей редкоземельных элементов (в г/т):



Суммарное содержание $\text{TR}_2\text{O}_3 = 178,74$ г/т; $\text{TR}_2\text{O}_3 = 0,017874$ %. Отношение количеств цериевых земель к иттриевым составляет $128,63 : 50,11 = 2,57$ или в пересчете на элементы $110,01 : 40,68 = 2,70$.

Анализ цифр показывает, что с увеличением порядкового номера (отдельно для четных и нечетных) содержание редких земель падает, причем наиболее распространенными являются: Ce, Nd, La, Sm, Pr и уже после самария содержание лантаноидов значительно меньше. Относительно высокая сумма иттриевых земель обусловлена содержанием самой окиси иттрия, на долю которой приходится 71% от общей суммы иттриевых земель. Иными словами, в данном случае в глинистых продуктах различных геохимических провинций преобладают цериевые элементы.

Высокая сорбционная способность глин подтверждает лучшую сорбируемость цериевых, чем иттриевых земель, хотя нельзя забывать, что накопление редких земель в глинах может осуществляться и вследствие чисто химических процессов осаждения.

3. В каустобиолитах, судя по весьма неточным данным, наблюдались факты накопления иттриевых земель и иттербия. Несмотря на высокую сорбционную способность бурых углей и органического вещества горючих сланцев, трудно сказать, сталкиваемся ли мы здесь с сорбцией, или с образованием солей иттрия органических кислот, или даже с образованиями труднорастворимых комплексных соединений.

4. В осадочных фосфатах, т. е. в основном в фосфоритах, химические явления, видимо, доминируют над сорбционными, и сам процесс сорбции в отношении редких земель носит характер хемосорбции.

Приближаясь по составу к апатиту, фосфориты в известной мере отражают характерные для него особенности, а вообще для осадочных фосфатов наблюдается некоторое обогащение их иттриевыми землями.

Подводя итог, следует сказать, что сорбционные процессы для разделения редкоземельных элементов имеют большое значение, но на природных объектах они изучены еще весьма недостаточно.

VII. ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Повышение концентрации редкоземельных элементов наблюдается как в эндогенных, так и в метаморфогенных типах месторождений, хотя до последнего времени основное практическое значение имели только эндогенные месторождения и россыпи.

С открытием новых типов урановых осадочных и метаморфогенных месторождений, в которых часто наблюдаются повышенные содержания редких земель (фосфориты, битуминозные сланцы, браннерит-настурановые конгломераты и др.), большое значение приобретает вопрос о попутном извлечении их из урановых руд. Разрешение этой проблемы позволит вовлечь в промышленное использование новые генетические типы месторождений редкоземельных элементов (см. табл. 11).

ЭНДОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Эндогенные месторождения редкоземельных элементов генетически связаны с интрузивными комплексами гранитоидов, нефелиновых сиенитов, щелочных сиенитов и щелочных гранитов, а также с ультраосновными — щелочными комплексами. Имеющийся фактический материал позволяет в настоящее время гово-

Генетические типы редкоземельных месторождений

Типы месторождений	Рудные минералы	Полезные компоненты	Примечание
Эндогенные			
А. Магматические, генетически связанные с ультраосновными—щелочными интрузивными комплексами			
1. Лопаритовые малиньиты и уртиты	<u>Лопарит, апатит, нефелин, эвдиалит, мурманит, сфен</u>	<u>Церий, лантан, неодимий, ниобий, титан, тантал</u>	Крупные комплексные месторождения редких земель цериевой группы и ниобия
2. Эвдиалитовые лувяриты	<u>Эвдиалит, нефелин, апатит, лопарит, сфен</u>	<u>Цирконий, церий, лантан, неодимий, иттрий, гадолиний, самарий, диспрозий, эрбий, тулий, ниобий, гафний</u>	Месторождения циркония, содержащие редкие земли
3. Кнопит-титаномагнетитовые породы	<u>Кнопит, титаномагнетит, перовскит</u>	<u>Титан, ниобий, церий, лантан, неодимий, празеодимий, самарий</u>	Месторождения титана, содержащие редкие земли
4. Апатито-нефелиновые породы	<u>Апатит, нефелин, сфен, титаномагнетит</u>	<u>Фосфор, алюминий, церий, лантан, неодимий, празеодимий, самарий, гадолиний</u>	Месторождения апатита, содержащие редкие земли
Б. Пегматитовые			
I. Генетически связанные с гранитными комплексами			
1. Монацитовые пегматиты	<u>Полевой шпат, мусковит, монацит</u>	<u>Керамическое сырье, (полевой шпат), слюда, торий, церий</u>	Месторождения керамического сырья и мусковита, из которых в небольших количествах возможно попутное извлечение редких земель цериевой группы
2. Ортитовые пегматиты	<u>Полевой шпат, мусковит, ортит, монацит, циркон, сфен</u>		
3. Ксенотим-циртолит-уранитовые пегматиты	<u>Полевой шпат, мусковит, уранинит, ксенотим, циртолит, монацит</u>	<u>Керамическое сырье, (полевой шпат), слюда, уран, иттрий, тулий, гадолиний, самарий, скандий</u>	Месторождения керамического сырья и мусковита, из которых в небольших количествах возможно попутное извлечение урана и редких земель иттриевой группы
4. Пегматиты с метамиктными титано-тантало-ниобатами	<u>Полевой шпат, мусковит, гадолинит, фергюсонит, эвксенит, таленит, тенгерит</u>		
II. Генетически связанные с щелочными и субщелочными гранитоидами			
Гадолинитовые пегматиты	<u>Гадолинит, фергюсонит, иттриалит, чевкинит, карноцерит</u>	<u>Редкие земли иттриевой группы</u>	Месторождения редких земель иттриевой группы небольшого масштаба
III. Генетически связанные с сиенитами			
1. Пирохлор-цирконовые пегматиты с эшинитом	<u>Полевой шпат, пирохлор, циркон, эшинит, ферсмит, чевкинит</u>	<u>Керамическое сырье (полевой шпат), ниобий, тантал, цирконий, редкие земли цериевой группы, гафний</u>	Месторождения керамического сырья, из которых в небольших количествах возможно попутное извлечение циркония, ниобия и редких земель цериевой группы
2. Пирохлор-ильменорутитовые пегматиты	<u>Ильменит, ильменорутит, пирохлор, вермикулит, сфен</u>	<u>Термо-и звукоизоляционное сырье (вермикулит) ниобий, титан, редкие земли цериевой группы</u>	Мелкомасштабные месторождения вермикулита и ниобия, содержащие редкие земли

Типы месторождений	Рудные минералы	Полезные компоненты	Примечание
IV. Генетически связанные с нефелиновыми сиенитами Пирохлор-эшинитовые пегматиты	<u>Пирохлор, эшинит, ферсмит, циркон</u>	<u>Ниобий, редкие земли цериевой группы, цирконий</u>	Мелкомасштабные месторождения ниобия, из которых возможно попутное извлечение редких земель цериевой группы
V. Генетически связанные с ультраосновными—щелочными комплексами Ловчоррит-ринколитовые пегматиты	<u>Ловчоррит, ринколит, эдиалит, лопарит, пирохлор</u>	<u>Церий, лантан, неодимий, торий</u>	Мелкомасштабные месторождения редких земель
В. Пневматолито-гидротермальные I. Генетически связанные с комплексами нефелиновых сиенитов Пирохлор-цирконовые альбититы	<u>Пирохлор, циркон, малакон, торит, беккелит</u>	<u>Цирконий, ниобий, торий, редкие земли цериевой группы (лантан, церий, празеодимий), гафний</u>	Комплексные ниобий-циркониевые месторождения, содержащие редкие земли цериевой группы и гафний
II. Генетически связанные с комплексами щелочных сиенитов и гранитов			

Фергусонит-приорит-малаконовые альбититы	<u>Фергусонит, приорит, малакон, пирохлор, эвксенит, гадолинит, ксенотим, галенит, ильменит, настуран</u>	<u>Иттрий, диспрозий, эрбий, иттербий, гадолиний, тулий, ниобий, цирконий, уран, торий</u>	Важный промышленный тип редкоземельных месторождений (обогащенный тулием) иттриевой группы с ниобием и цирконием
III. Генетически связанные с ультраосновными—щелочными комплексами Пирохлоровые карбонатиты	<u>Пирохлор, колумбит, гатчеттолит, ферсмит, апатит, ильменит</u>	<u>Ниобий, цериевая группа редких земель, тантал, уран торий, фосфор</u>	Крупные промышленные месторождения ниобия, из которых возможно попутное извлечение редких земель цериевой группы
Г. Гидротермальные I. Генетически связанные с гранитными комплексами Касситерит-вольфрамитовые жилы с ксенотимом или монацитом	<u>Касситерит, вольфрамит, ксенотим, монацит, ортит, флюорит, магнетит, молибденит, галенит</u>	<u>Олово, вольфрам, редкие земли (диспрозий, эрбий, иттербий, гадолиний, иттрий), молибден, ниобий</u>	Оловянно-вольфрамовые месторождения, содержащие редкие земли иттриевой и цериевой группы
II. Генетически связанные с комплексами субщелочных и аляскитовых гранитов Кварц-полевошпатово-серицитовые тела штокверкового типа с сульфидной и редкоземельной минерализацией	<u>Галенит, молибденит, монацит, ксенотим, иттропаризит, паризит, малакон, ферриторит, иттрофлюорит, флюоцерит и др.</u>	<u>Свинец, редкоземельные (все, в том числе тулий, гадолиний, самарий, иттрий), молибден, цирконий, индий, торий, олово, медь, гафний, кадмий, серебро, ниобий и тантал</u>	Промышленные комплексные редкоземельно-полиметаллические месторождения

Тип месторождений	Рудные минералы	Полезные компоненты	Примечание
III. Генетически связанные с комплексами шонкинитов—щелочных сиенитов			
1. Флюорит-барит-кальцитовые тела с бастнезитом	Барит, целестин, бастнезит, паризит, флюорит, монацит, ортит, торит, церит, сахамалит, галенит	Церий, лантан, неодимий, празеодимий, флюорит, барит, стронций, торий	Крупные промышленные месторождения редких земель цериевой группы, содержащие большое количество флюорита и барита
2. Флюорит-барит-сидеритовые тела с бастнезитом	Сидерит, флюорит, барит, гематит, бастнезит, монацит, иттрофлюорит	Железо, флюорит, барит, редкоземельные элементы цериевой группы	Крупные месторождения железа и редких земель цериевой группы, содержащие большое количество флюорита и барита
3. Магнетит-гематит-флюоритовые тела с редкоземельной минерализацией	Магнетит, гематит, флюорит, паризит, бастнезит, кордилит, монацит, барит, галенит, сфалерит, торит, эшинит	Железо, флюорит, редкоземельные элементы цериевой группы (церий, лантан, неодимий), барит	Крупные месторождения железных руд, редких земель цериевой группы и флюорита
4. Колумбит-сидеритовые жилы с ксенотимом и монацитом	Колумбит, ильменорутил, сидерит, ксенотим, монацит, ортит, сфен, ферриторит, бастнезит	Ниобий, редкоземельные элементы цериевой и иттриевой групп	Мелкомасштабные ниобиевые месторождения, содержащие редкие земли
Экзогенные			
А. Остаточные			
Кора выветривания на щелочных породах	Тенгерит, лантанит, кальксинит, бастнезит, церианит,	Редкие земли цериевой группы, иттрий, европий,	Крупные месторождения редкоземельных элементов

	рабдофанит, черчит, вудъяврит, окислы и гидроокислы марганца, гидроокислы железа	гадолиний, самарий, тулий, ниобий, цирконий, торий	
Б. Обломочно-осадочные			
1. Аллювиальные россыпи	Монацит, ильменорутил, касситерит, ильменит, циркон, ураноторит, титаномагнетит	Редкие земли цериевой группы, олово, торий, золото, титан, цирконий	Основной промышленный тип месторождений редких земель
2. Элювиально-делювиальные россыпи	Ксенотим, пирохлор, фергюсонит, эвксенит, торит	Все редкоземельные элементы, иттрий, торий, ниобий, тантал	Небольшие промышленные месторождения редких земель
3. Морские (прибрежные) россыпи	Монацит, ильменит, лейкоксен, рутил, циркон	Редкие земли цериевой группы, торий, титан, цирконий, уран	Основной промышленный тип месторождений редких земель цериевой группы, тория, титана и циркония
В. Осадочные и биогенно-осадочные			
1. Фосфориты	Минералы группы апатита, черчит, рабдофанит	Фосфор, церий, лантан, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, уран, торий	Крупные промышленные месторождения фосфоритов, содержащие уран и редкие земли
2. Рабдофанит-черчитовые пески и песчаники	Рабдофанит, черчит, лантанит, пиролюзит, лимонит, гуммит, урановые слюдки	Цериевая группа редких земель, иттрий, скандий, торий и уран	Комплексные месторождения, содержащие редкие земли цериевой группы
3. Битуминозные сланцы	Мельниковит, пирит, марказит	Уран, редкие земли, ванадий, молибден, селен	Урановые месторождения, содержащие редкие земли

Типы месторождений	Рудные минералы	Полезные компоненты	Примечание
4. Костные остатки в глинах и мергелях	Фосфат кальция из группы апатита, пирит, мельникит	Фосфор, сера, уран, лантан, церий, неодимий, иттрий, гадолиний, молибден, кобальт	Комплексные фосфатные месторождения, содержащие редкие земли
Метаморфогенные			
А. Мигматиты, параgneйсы и кристаллические сланцы с редкоземельной минерализацией			
1. Монацитовые мигматиты	Монацит	Цериевая группа редких земель, торий	Комплексные месторождения редких земель и тория
2. Ортит-кейльгауит-монацитовые параgneйсы	Ортит, кейльгауит, монацит, редкоземельный апатит	Цериевая и иттриевая группы редких земель, торий, фосфор	Крупные месторождения, содержащие редкие земли
Б. Метаморфизованные россыпи			
1. Браннерит-уранинит-тухолитовые конгломераты	Браннерит, уранинит, тухолит, настуран, монацит, цирконит, пирит, халькопирит	Уран, иттрий, иттриевая группа редких земель, торий, золото, титан	Крупнейшие урановые месторождения, содержащие редкие земли и торий
2. Монацитоносные конгломераты	Монацит, гематит, магнетит, ильменит, рутил	Цериевая группа редких земель, торий	Промышленные месторождения редких земель
В. Монацитоносные известняки	Монацит, барит, сидерит, апатит, ильменит, магнетит	Цериевая группа редких земель, торий	Промышленного значения не имеют

Примечание. Основные рудные минералы и основные компоненты подчеркнуты.

речь о существовании трех параллельных ветвей месторождений редкоземельных элементов, каждая из которых генетически связана с различными по составу интрузивными породами (гранитоиды; кислые — щелочные породы ряда нефелиновые сиениты — щелочные праниты; ультраосновные — щелочные породы ряда пироксениты — мельтейгиты — ийолиты — уртиты). Возможно, что при дальнейших более детальных исследованиях удастся выделить большее количество параллельных ветвей месторождений (связанные с основными — щелочными породами и др.).

Сравнивая между собой месторождения редких земель, генетически связанные с различными по составу интрузивными породами, можно сделать ряд важных в практическом отношении выводов.

1. С кислыми щелочными интрузивными комплексами связаны повышенные концентрации цериевой и иттриевой групп редких земель: с щелочными гранитоидами преимущественно связаны концентрации элементов иттриевой, а с нефелиновыми сиенитами — цериевой группы. Для ультраосновных — щелочных комплексов характерны высокие концентрации только церия, лантана, неодимия и празеодимия.

Следовательно, элементы цериевой группы могут накапливаться в различных по составу магматических и постмагматических образованиях, тогда как элементы иттриевой группы в основном концентрируются в постмагматических дериватах, связанных с пранитами и щелочными гранитоидами.

2. В пранитных интрузивных комплексах и их постмагматических образованиях редкие земли представлены главным образом аксессуарными минералами (монацит, ксенотим, ортит) и в отдельных случаях накапливаются в пегматитах. Пневматолито-тидлегко растворимых комплексных соединений редких земель, связанные с нормальными гранитами, являются редкостью.

Для нефелиновых сиенитов, щелочных сиенитов и щелочных гранитов характерно накопление редких земель в пневматолито-гидротермальном и гидротермальном процессах, что связано, по видимому, с образованием в условиях повышенной щелочности легко растворимых комплексных соединений редких земель, которые в течение длительного времени удерживаются в растворах.

В ультраосновных щелочных комплексах редкие земли представлены главным образом изоморфной примесью в аксессуарных минералах (перовскит, лопарит, эвдиалит), и при развитии в этих породах постмагматических метасоматических процессов (нефелинизация, карбонатизация) переходят в раствор, обуславливая появление на поздних стадиях этих процессов редкоземельного оруденения (пирохлор, бастнезит, паризит).

3. В последние годы установлено, что наиболее крупные и важные в практическом отношении эндогенные месторождения редкоземельных элементов связаны с кислыми — щелочными и ультраосновными — щелочными породами.

4. Месторождения редких земель не связаны с эффузивными образованиями. В настоящее время неизвестны концентрации редких земель, связанные со щелочными базальтами и лейцитовыми породами.

Магматические месторождения, генетически связанные с ультраосновными — щелочными интрузивными комплексами

Крупные месторождения редкоземельных элементов связаны с ультраосновными — щелочными интрузивными комплексами, формирующимися всегда на платформах в специфической тектонической обстановке.

Редкоземельные минералы встречаются в интрузивных породах в виде аксессуарных минералов, выделяющихся на различных стадиях магматического процесса. Подобные массивы ультраосновных — щелочных пород характеризуются, как правило, сложным составом, концентрически зональным строением и широким развитием метасоматических процессов. В отдельных случаях они стратифицированы: в их пределах выделяются определенные горизонты, обогащенные рудными аксессуарными минералами, которые могут эффективно разрабатываться. Однако, несмотря на громадные запасы и простоту отработки подобных месторождений, технологическая переработка таких руд на редкие элементы сопряжена с большими трудностями.

Лопаритовые малиньиты и уртиты

Лопаритовые месторождения этого типа являются крупными комплексными месторождениями редких земель, ниобия, тантала и титана. Для них характерны большие размеры, выдержанность и равномерность оруденения и приуроченность к своеобразным массивам щелочных пород, в которых рудным минералом является лопарит.

Эти массивы сложены луавритами, эвдиалитовыми луавритами, фойяитами, ийолит-уртитам, пойкилитовыми нефелиновыми и содалитовыми сиенитами.

Отличительной структурной особенностью их является хорошо выраженная первичная расслоенность, которая наиболее отчетливо выделяется в лопаритоносном комплексе и в меньшей степени в комплексе эвдиалитовых луавритов.

Массивы ультраосновных — щелочных пород в плане имеют обычно форму трапеции с округлыми краями, а на глубине могут быть подобны сложным этмолитам, но с выпуклым «верхом», сходным с интрузиями «центрального» типа.

В связи с послыйным расположением различных пород в плутоне и приуроченностью оруденения к определенным слоям, рудой являются различные горизонты горных пород, в той или иной

степени обогащенные лопаритом (лопаритовые малиньиты, луавриты, уртиты, ювиты и др.). Своеобразие процессов первичного расслоения плутонов привело к накоплению лопарита в отдельных горизонтах лопаритоносного комплекса. Последний приурочен в основном к нижней части сложных плутонов, в то время как менее раздифференцированный комплекс эвдиалитовых луавритов слагает их верхнюю часть. Эти два разновозрастных, последовательно внедрившихся комплекса резко отличаются между собой по пороодообразующим и рудным минералам. В более мощном лопаритовом комплексе рудным минералом является лопарит, а в комплексе эвдиалитовых луавритов — эвдиалит.

В лопаритовом комплексе выделяются горизонты лопаритовых малиньитов и уртитов. Лопаритовые малиньиты иногда образуют пластовые рудные залежи, залегающие в верхней части дифференцированного комплекса согласно с ювитами, которые по простиранию переходят в фойяиты или уртиты. К рудной залежи, помимо основного горизонта лопаритовых малиньитов, относятся также нижняя часть покрывающих горизонт уртитов и верхняя часть подстилающих ювитов и фойяитов, насыщенных лопаритом.

Рудные тела слагаются в основном нефелином (25—40%), калиевым полевым шпатом (10—30%), эгирином (10—35%), лопаритом (6—20%) и натролитом (5—20%).

Второстепенными минералами являются: альбит, арфведсонит, мурманит, ломоносовит, эвдиалит, лампрофиллит, апатит, виллиомит, содалит, канкринит, шизолит, сфен, нептунит, катаплит, пектолит.

По простиранию рудных тел лопарит распределяется равномерно, по вертикали менее выдержанно.

Лопаритовые уртиты залегают выше лопаритовых малиньитов и через безрудные уртиты и ювиты постепенно переходят в вышележащие фойяиты.

Рудный горизонт состоит из нефелина, калиевого полевого шпата, эгирина и лопарита, который также равномерно распределен по простиранию и падению рудной залежи, но менее выдержан по мощности. В лопаритоносных малиньитах и урритах, кроме основного редкоземельного минерала — лопарита — отмечается повышенное содержание апатита, обогащенного редкими землями.

Эвдиалитовые луавриты

Некоторые типы луавритов обогащены эвдиалитом, содержащим, наряду с цирконием, некоторое количество редких земель и ниобия. Подобные породы слагают большей частью верхние горизонты стратифицированных ультраосновных — щелочных массивов.

Наибольший практический интерес представляют меланократовые эвдиалитовые луавриты и, так называемые эвдиалититы, пе-

решлаивающиеся с лейкократовыми и мезократовыми разностями. Состав эвдиалитовых люавритов колеблется обычно в следующих пределах: нефелин 28—38%, полевой шпат 30—33%, эгирин 23—28%, содержание эвдиалита в некоторых разностях пород достигает 25%. Эвдиалит обычно тонко рассеян в породе, но иногда образует скопления шпирового характера. Акцессорными минералами эвдиалитовых люавритов являются: арфведсонит, лампрофиллит, мурманит, лопарит, апатит, сфен, рамзаит.

Эвдиалит содержит около 13% ZrO_2 и 0,8—2,5% окисей редких земель.

Несмотря на относительно невысокие содержания редких земель в эвдиалите, месторождения данного типа могут представлять промышленный интерес при переработке эвдиалита на цирконий.

Кнопит-титаномagnetитовые породы

Среди ультраосновных — щелочных интрузивных комплексов центрального типа в отдельных случаях появляются своеобразные породы, обогащенные титаномagnetитом и редкоземельным перовскитом-кнопитом, представляющие значительный практический интерес, поскольку из них возможно получение титана, редких земель и ниобия.

Подобные интрузивные комплексы часто слагают массивы округлой формы и характеризуются концентрически-зональным строением. Периферическая часть их сложена мелкозернистыми щелочными пироксенитами, к центру массива постепенно переходящими в крупнозернистые. Среди последних появляются тела оливинитов различной формы и размера, местами раздробленные. Главными породообразующими минералами являются: пироксен, оливин, нефелин, титаномagnetит, кнопит; второстепенными — биотит, роговая обманка, апатит, сфен, шерломит, ильменит, монтичеллит, волластонит, канкринит. Рудные минералы (титаномagnetит, кнопит) образуют равномерную вкрапленность в оливините и пироксените, количество которой постепенно уменьшается к периферии массива. Среди вкрапленных руд встречаются незначительные по размерам широкоподобные и жиллообразные тела сплошных руд, причем переходы от вкрапленных руд к сплошным постепенные.

Содержание кнопита в частях интрузий, обогащенных рудными минералами, достигает 35%, титаномagnetита 32%.

Кнопит содержит 2,2—7,1% редких земель, среди которых резко преобладают элементы цериевой группы (Ce, La, Nd, Pr), но по сравнению с лопаритом в нем больше самария, гадолиния и диспрозия.

Кнопит-титаномagnetитовые породы подобного типа представляют собой крупные титановые месторождения, из которых попутно с титаном могут извлекаться редкие земли и ниобий.

Апатито-нефелиновые породы

С ультраосновными щелочными комплексами центрального типа связаны и своеобразные апатито-нефелиновые породы, слагающие известный Хибинский массив, располагающийся вблизи контакта архейских гнейсов с протерозойскими и палеозойскими породами.

По последним данным [Иванова, 1958], Хибинский массив представляет собой многофазную интрузию центрального типа, становление которой шло в несколько фаз, с образованием тел типа конических и кольцевых интрузий. Апатито-нефелиновые породы образовались в самостоятельную интрузивную фазу, завершившую формирование Хибинского плутона. Хибинский массив слагается по периферии и в центральной своей части крупнозернистыми нефелиновыми сиенитами типа хибинитов и фойяитов, между которыми по кольцевым разломам располагаются более молодые неравномернозернистые нефелиновые сиениты и породы ийолит-уртитового ряда (ийолиты, уртиты, малиньиты, люавриты). Последние образуют крупную коническую интрузию, залегающую в средней части массива и пологонаклоненную к центру. К дугообразной полосе распространения ийолит-уртитов, особенно к контакту их с рихсчорритами, приурочены породы, наиболее богатые апатитом.

Рудные тела представляют собой огромные линзы, сложенные своеобразным минералогическим комплексом, встреченным только в Хибинах: апатитом, нефелином, калиевым полевым шпатом, эгирином, титаномagnetитом, сфеном; ринколитом.

Апатито-нефелиновые породы рудных тел по соотношению нефелина и апатита, а также по своим текстурным особенностям весьма неоднородны. Содержание апатита в них колеблется от 10 до 50%, достигая в наиболее обогащенных участках 80—90%.

Содержание редкоземельных элементов в апатите сравнительно небольшое.

Состав редкоземельных элементов в апатите (в весовых процентах от суммы редких земель, принятой за 100%) следующий: La 24; Ce 46,7; Pr 6,2; Nd 18; Sm 1,7; Eu 0,3; Gd 1; Dy 0,6; Ho 0,1; Er 0,6.

ПЕГМАТИТОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Пегматиты, генетически связанные с гранитными интрузивными комплексами

С гранитными пегматитами связана повышенная концентрация многих редких элементов как цериевой, так и иттриевой группы. Благодаря наличию в этих пегматитах ряда полезных компонентов, возможна добыча из них редких земель попутно с керамическим сырьем, слюдой и ураном. Во многих странах с целью добычи керамических материалов, а попутно с ними не-

большого количества редкоземельных и урановых минералов, разрабатываются пегматиты так называемого урано-редкоземельного типа (II тип по классификации Ферсмана), характеризующиеся развитием биотит-плагиоклазовых зон, сменяющихся ближе к осевым частям пегматитовых тел кварц-микроклиновыми. Эти пегматиты содержат многочисленные редкоземельные минералы: ортит, кейльгауит-титанит, монацит, ксенотим, в более редких случаях таленит, иттриалит, гадолинит, гелландит и др. В ассоциации с этими редкоземельными силикатами и фосфатами часто встречаются уранинит, циртолит, карбуран. В тех случаях, когда пегматиты обогащены ниобием и танталом, в них образуется группа метамиктных ниобо-титанатов и тантало-ниобатов редких земель: фергусонит, эвксенит, самарскит или итиротанталит и др. При таком составе пегматитов не создаются условия для образования уранинита, поскольку весь уран изоморфно захватывается редкими землями и входит в состав метамиктных ниобо-титанатов или тантало-ниобатов. В редких случаях (Мадагаскар, Норвегия) в том же типе пегматитов встречается скандиевый минерал — тортвейтит.

В зависимости от преобладания тех или иных редкоземельных минералов можно среди редкоземельных пегматитов выделить четыре различных подтипа: 1) монацитовый, 2) ортитовый, 3) ксенотим — циртолит — уранинитовый, 4) с метамиктными титанотантало-ниобатами. Ниже приводится краткая характеристика каждого подтипа.

Монацитовые пегматиты

Как указывает А. Е. Ферсман [1940], монацит весьма часто встречается в ранних типах пегматитов, представленных среднезернистыми или крупнозернистыми разностями; при этом он тесно ассоциирует с цирконом, гранатом, магнетитом и биотитом. Такие среднезернистые пегматиты связаны взаимными переходами с крупнозернистыми жильными гранитами и отличить их друг от друга не всегда представляется возможным. При разрушении этих пегматитов часто образуются монацитовые россыпи. Подобного типа пегматиты не представляют практического интереса, за исключением тех случаев, когда на мощных и протяженных пегматитовых телах развивается кора выветривания. Такие сильно выветрелые и превращенные в дресву поверхностные участки пегматитовых тел могут успешно разрабатываться как элювиальные россыпи.

Скопления монацита встречаются в целом ряде случаев и в дифференцированных пегматитах, в ассоциации со многими другими редкоземельными минералами, а также совместно с черным турмалином и бериллом. Как указал в своем докладе на геохимическом симпозиуме по проблеме «Редкие элементы в изверженных породах» Э. Ингерсон [1957], в монацитах пегматитов встречается меньше элементов цериевой группы, чем в монацитах

гранитов. Более того, монациты, взятые из различных зон пегматитов Бразилии (район Минас Жераис), содержат различное количество элементов цериевой и иттриевой группы, при этом наблюдается следующая закономерность: чем позже выделяются монациты в пегматитах, тем больше в них содержится элементов иттриевой группы.

Ортитовые пегматиты

Ортитовые пегматиты представляют собой интересный генетический тип, но мало перспективный в практическом отношении. А. Е. Ферсман [1940] относил ортитовые пегматиты к I типу его классификации (цериевые пегматиты), но в то же время считал, что они несомненно представляют переход ко II типу (пегматиты с редкими элементами). Далее А. Е. Ферсман указывал, что в некоторых районах можно наблюдать все переходы от ортитовых гранитов к ортитовым пегматитам. Последние состоят в основном из плагиоклаза, микроклина, кварца, биотита, ортита. В меньшем количестве обычно присутствуют роговая обманка, сфен, магнетит, циркон, апатит, альбит. Количество ортита в пегматитах иногда весьма значительное и достигает 3—5%. Ортитовые пегматиты могут быть в различной степени дифференцированы; чаще всего они представлены среднезернистыми разностями, в некоторых случаях в них появляется хорошо выраженная зона графического пегматита, зона апографической структуры и блоковая зона. Пластинчатые кристаллы ортита достигают иногда длины до 20—30 см, значительно реже до 80 см при ширине 5—10 см. Из редких земель в ортите резко преобладает церий (до 50% от суммы редких земель), лантан (до 30%), неодимий (до 16—20%), празеодимий (до 5%); в небольшом количестве появляется самарий (до 1,5—2%) и гадолиний (до 1%). Весьма характерно наличие в ортитах пегматитов ряда провинций значительного количества скандия (до 1%).

Практического значения данный тип пегматитов в настоящее время не имеет.

Ксенотим-циртолит-уранинитовые пегматиты

В целом ряде районов плагиоклаз-микроклиновые пегматиты, разрабатываемые для получения керамического сырья, содержат повышенное количество редкоземельных акцессорных минералов, представленных ксенотимом, монацитом, иногда ортитом. Кроме того, редкие земли входят в состав сфена (кейльгауит), циртолита, апатита и уранинита (клевеит). Все эти минералы сосредоточены обычно в краевых плагиоклазовых зонах пегматитовых тел, где они тесно ассоциируют с биотитом, мусковитом, гранатом, апатитом, турмалином. Реже эти минералы появляются в центральных, микроклиновых зонах пегматитов.

Ксенотим, постоянно встречающийся в тесном прорастании с циртолитом, является в этом типе наиболее важным редкозе-

мельным минералом и в небольшом количестве может попутно добываться при разработке пегматитов на керамическое сырье или на мусковит.

Пегматиты с метамиктными титано-тантало-ниобатами

По составу породообразующих минералов пегматиты данного типа весьма близки к ксенотим — циртолит — уранинитовому типу и отличаются от них только несколько иным составом акцессорных минералов, в частности, широким развитием метамиктных титано-ниобатов, тантало-ниобатов и появлением в отдельных случаях силикатов редких земель. По сравнению с монацитовыми и ортитовыми пегматитами данный тип отличается высокой концентрацией редких земель иттриевой группы. Последние входят в состав ксенотима, фергюсонита, эвксенита, самарскита, хлопинита, кейльгауита, обручевита, гадолинита, таленита и др.

Вследствие появления всех этих минералов, изоморфно захватывающих уран, последний не образует в пегматитах самостоятельных минералов, например, уранинита, столь типичного для предыдущего типа. Точно также в этом типе пегматитов редко создаются условия для образования берилла, ибо весь бериллий захватывается гадолинитом.

Весьма характерно, что более ранние железосодержащие титано-тантало-ниобаты (эвксенит, самарскит) на самых последних этапах развития пегматитового процесса часто интенсивно замещаются кальцийсодержащими минералами типа пирохлора, т. е. в пегматитах протекает своеобразный процесс «пирохлоризации», вследствие которого по эвксениту, самарскиту и другим титано-тантало-ниобатам в стадии развития процесса замещения образуются гаччеттолит, обручевит, бетафит. Как показали произведенные в последнее время исследования [Гинзбург, Горжевская, Ерофеева, Сидоренко, 1958], многие сложные титано-тантало-ниобаты, встречающиеся в этом типе пегматитов (виикит, некоторые ампангабейты, кальциосамарскит), оказались механическими смесями, образовавшимися благодаря замещению эвксенита или самарскита обручевитом или бетафитом. Характерно, что при этом процессе происходит некоторое повышение содержания в минералах цериевых земель.

Парагенетические ассоциации редкоземельных минералов данного типа пегматитов подробно разобраны на примере месторождений Норвегии Х. Бьёрликке [H. Bjørlykke], который отмечает следующую общую последовательность выделения этих минералов:

- Фосфаты редких земель (монацит, ксенотим);
- Иттриевые тантало-ниобаты (фергюсонит, эвксенит);
- Силикаты редких земель (таленит, гадолинит).

Бьёрликке указывает, что образующиеся парагенетические ассоциации этих минералов в значительной степени обусловлены исходной концентрацией в расплаве кальция, которая, в свою оче-

редь, зависит, по-видимому, от степени ассимиляции вмещающих пород. В зависимости от того, бедны пегматиты кальцием или обогащены им, выделяются два типа пегматитов (рис. 8).

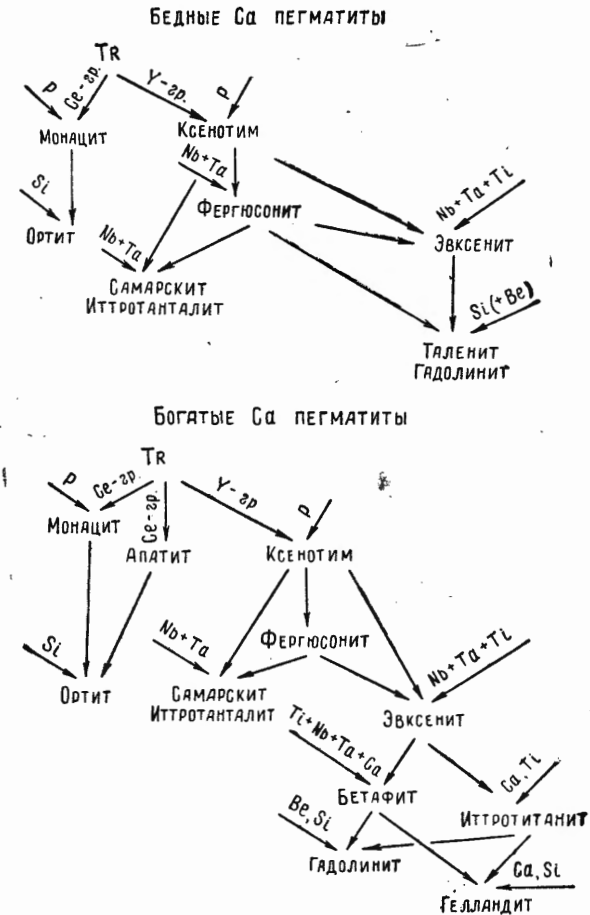


Рис. 8. Парагенетические ассоциации редкоземельных минералов в пегматитах (по Х. Бьёрликке)

А. П. Калита [1959]* устанавливает следующую последовательность выделения редкоземельных минералов в пегматитах этого типа:

- 1) ортит; 2) монацит; 3) блонстрандин-приорит или эвксенит;
- 4) обручевит; 5) бетафит.

Если рассматривать изменение состава редких земель в этих минералах, то можно установить следующие закономерности:

* А. П. Калита. Распределение редких земель в минералах пегматитов Северо-западной и Юго-западной Карелии. Геохимия, 1959, № 2.

1) в ходе развития пегматитового процесса закономерно меняется состав редких земель в минералах: чем позже выделяется редкоземельный минерал, тем больше в нем концентрируются элементы иттриевой группы;

2) на последних этапах пегматитового процесса при развитии процессов замещения (альбитизации) происходит, по-видимому, вынос иттриевых земель из минералов (что связано с большей их подвижностью в растворах и повышенной концентрацией силь-

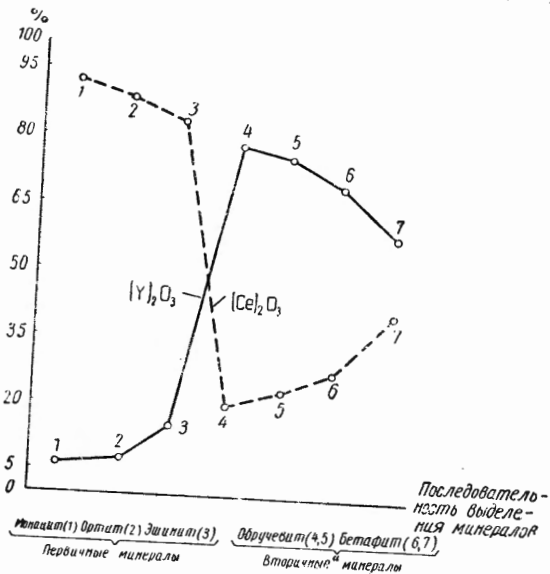


Рис. 9. Изменение соотношений редких земель цериевой и иттриевой групп в минералах, выделяющихся на разных этапах развития пегматитового процесса

ных оснований) и в связи с этим образование минералов группы пирохлора, (гатчеттолита, обручевита, бетафита) с относительно более низким содержанием иттриевых земель (рис. 9).

Пегматиты с метамиктными титано-тантало-ниобатами разрабатываются обычно на керамическое сырье, слюду и попутно извлекаются редкоземельные титано-тантало-ниобаты и силикаты, отличающиеся высоким содержанием редких земель иттриевой группы.

Пегматиты, генетически связанные со щелочными и субщелочными гранитоидами

Гадолининовые пегматиты

Массивы щелочных и субщелочных гранитов сопровождаются иногда постмагматическими образованиями, по своему составу весьма близкими к типичным гранитным пегматитам, от которых

они отличаются появлением некоторых специфических минералов. Такие пегматиты слагаются часто кварцем, микроклин-пертитом, биотитом или щелочной роговой обманкой и в качестве аксессуарных минералов содержат флюорит, ильменит, магнетит, гадолинит, фергюсонит, иттриевый гранат, циртолит, иттриалит, чевкинит, карноцерит и другие, преимущественно иттрийсодержащие минералы. Микроклин в такого рода пегматитах иногда «амазонитизирован», т. е. отличается зеленой окраской и почти нацело превращен в амазонит. В пегматитах этого типа широко развита альбитизация, с которой, по-видимому, и связана значительная часть редкоземельного оруденения.

Наибольший интерес из всех рудных минералов, встречающихся в таких амазонитовых пегматитах, представляют гадолинит и фергюсонит, образующие иногда выделения размером до 1—2 см в длину. Гадолинит концентрируется часто в приальбантовых зонах, причем удлиненные кристаллы его располагаются обычно перпендикулярно плоскости контакта пегматита, подобно тому как в гранитных пегматитах иногда располагаются кристаллы берилла.

Весьма характерно для подобных месторождений резкое преобладание во всех минералах редких земель иттриевой группы над цериевой. При больших размерах рудных тел и высоком содержании в них гадолинита и фергюсонита месторождения этого типа могут представлять практический интерес. Следует указать, что фергюсониты из этого типа пегматитов, в отличие от типично гранитных пегматитов, всегда содержат некоторое количество редких земель цериевой группы.

Пегматиты, генетически связанные с сиенитами

Сиенитовые пегматиты в некоторых случаях характеризуются высокой концентрацией редких земель преимущественно цериевой группы, ниобия и циркония, и в этом отношении они весьма напоминают пегматитовые месторождения, генетически связанные с нефелиновыми сиенитами. По составу выделяются два типа сиенитовых пегматитов: 1) пирохлор — цирконовые пегматиты с эшинитом, ферсмитом и чевкинитом. 2) пирохлор — ильменорутитовые пегматиты.

Пирохлор-цирконовые пегматиты с эшинитом

Пегматиты этого типа состоят в основном из микроклина, биотита, эгирина-авгита, эгирина и диоксида. Они часто сильно альбитизированы и содержат в альбитизированных участках эшинит, ферсмит, монацит, чевкинит, бритагонит, пирохлор, ураноторит, торит, циркон, малакон. Основным редкоземельным минералом в них является эшинит, в значительно меньших количествах встречаются монацит и чевкинит. В составе редких земель в эши-

ните преобладает церий (до 55% от суммы редких земель), неодимий (до 15%), лантан (до 12%) и празеодимий (до 8%); в значительно меньшем количестве встречается диспрозий (до 25%), самарий (до 2%), эрбий (до 1%) и иттербий (до 1%). Пироклорцирконово-пегматиты располагаются чаще всего внутри массивов сиенитов, реже они выходят за пределы их.

Пироклор-ильменорутитовые пегматиты

Данные пегматиты характеризуются появлением крупных желваков ильменорутила своеобразного зонального строения: центральная часть желваков состоит обычно из одного ильменорутила, который по краям прорастается ильменитом, так что вокруг ильменорутила образуется своеобразный ильменит-ильменорутитовый агрегат. Периферические участки желваков состоят, как правило, из ильменита или титаноматнетита. Указанные желваки зонального строения замещаются часто пироклоровым и пироклор-сфеновым агрегатом — по ильменорутилу развивается пироклор, а по ильмениту — сфен. Оба эти процесса («пироклоризация» и «сфенизация») протекают, по-видимому, одновременно. Месторождения этого типа мелкомасштабные и практического значения как источник получения редких земель не имеют.

Пегматиты, генетически связанные с нефелиновыми сиенитами

Пироклор-эцинитовые пегматиты

Пегматиты этого типа состоят обычно из микроклина, нефелина, альбита, лепидомелана, эгирина, или рибекита. Второстепенными минералами в них являются пироклор, эцинит, ферсмит, канкринит, апатит, флюорит, цеолиты (анальцим, натролит и др.), циркон, сфен, магнетит. Большинство жил сильно альбитизировано. С процессами альбитизации в них связано образование пироклора, циркона, ферсмита, эцинита. Редкие земли входят в состав пироклора, эцинита, ферсмита, сфена, циркона, апатита и представлены в основном элементами цериевой группы. Описываемые пегматиты могут являться источником получения пироклора и циркона. При технологической переработке пироклорových концентратов попутно с ниобием могут быть извлечены и редкие земли цериевой группы.

Пегматиты, генетически связанные с ультраосновными-щелочными комплексами

С ультраосновными — щелочными комплексами связана целая серия типично агпайтовых пегматитов, характеризующихся специфическим минеральным составом. Основными породообразующими минералами, слагающими пегматиты, являются: нефелин, мик-

роклин, арфведсонит, эгирин, энigmatит, лампрофиллит, эвдиалит; наиболее типичными акцессорными минералами в них являются: сфен, апатит, астрофиллит, рамзаит, ильменит, ринколит, ловчоррит, натролит, пектолит, юкопорит и многие другие. Характерно, что для каждого петрографического комплекса пород типичны свои типы пегматитов.

Пегматитовые жилы с редкоземельной минерализацией пространственно приурочены к двум петрографическим комплексам пород:

- а) к зоне рисчорритов и к мелкозернистым эгирин-роговообманковым нефелиновым сиенитам;
- б) к трахитоидным хибинитам.

Ловчоррит-ринколитовые пегматиты

Ловчоррит-ринколитовые пегматиты представлены телами преимущественно жильной формы; некоторые из них прослежены на значительные расстояния. Форма тел в плане обычно четкообразная. Мощность жил колеблется от нескольких сантиметров до нескольких метров. Контакт ловчоррит-ринколитовых пегматитов с вмещающими породами резкий и неровный. Пегматиты характеризуются неравномернозернистым строением, обычно они крупнокристаллические с участками средне- и мелкозернистого строения.

Химико-минералогический состав ловчоррит-ринколитовых пегматитов весьма сложный. Наиболее богато минерализованы жилы, развитые в породах комплекса рисчорритов, и менее минерализованы ринколитовые пегматиты, приуроченные к породам комплексов хибинитов.

Элементы редких земель накапливаются преимущественно в кальцийсодержащих минералах (ловчоррит-ринколит, вудьяврит, кальциевый ринкит, апатит, эвдиалит, сфен, лопарит, пироклор). В небольших количествах редкоземельные элементы рассеиваются в породообразующих минералах. Наибольшее количество редких земель содержится в ловчоррит-ринколите и в продукте его изменения — вудьяврите.

Ловчоррит приурочен преимущественно к мелкозернистым лейкократовым альбитизированным участкам жил и образует мелкие неправильные выделения, иногда прожилки и линзочки. В отдельных случаях размеры таких выделений достигают до 20 см длины. Ловчоррит часто встречается в тесной ассоциации с эвдиалитом, апатитом и нефелином. При выветривании он изменяется и покрывается коркой вудьяврита. В составе ловчоррита цериевая группа редкоземельных элементов резко преобладает над иттриевой. Так, например, в ринколитах и ловчорритах из различных пегматитовых тел сумма лантана, церия и неодимия достигает 12—13%, тогда как содержание в них суммы иттрия, гадолиния и диспрозия не превышает 1,3—1,7%; остальные же элементы иттриевой группы содержатся в количестве 0,3—0,6%.

Резкое накопление редких земель происходит при выветривании этих минералов и образовании по ним вудъяврита; в последнем содержание редкоземельных элементов повышается примерно в два раза.

Минералогический состав ловчоррит-ринколитовых пегматитов

В пегматитах комплекса хибинитов	В пегматитах комплекса рисчорритов
Главные минералы,	Главные минералы
Микроклин	Микроклин
Ортоклаз	Ортоклаз
Арфведсонит	Нефелин
Эгирин	Арфведсонит
Нефелин	Эгирин
Ринколит	Ловчоррит
Второстепенные минералы	Второстепенные минералы
Эвдиалит	Эвдиалит
Лампрофиллит	Эвколит
Содалит	Лампрофиллит
Альбит	Сфен
Натролит	Канкринит
Ловчоррит	Натролит
Вудъяврит	Содалит
Флюорит	Апатит
Ильменит	Ринколит
Апатит	Сфалерит
Сфен	Галенит
Энигматит	Вудъяврит
	Лопарит
	Пироклор

ПНЕВМАТОЛИТО-ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Среди всех редкоземельных месторождений пневматолито-гидротермальные и гидротермальные (см. ниже), связанные пространственно и генетически с нефелиновыми сиенитами, щелочными сиенитами и гранитами, занимают особое место, ввиду накопления в них в больших количествах не только редкоземельных элементов цериевой группы, но и иттриевой. Это вызвано, по-видимому, тем, что в условиях повышенной щелочности редкие земли образуют легко растворимые комплексные соединения и в течение длительного времени удерживаются в растворах.

В ультраосновных щелочных комплексах редкоземельные элементы фиксируются главным образом в виде изоморфной примеси в акцессорных минералах (перовскит, лопарит, эвдиалит) и при развитии в этих породах постмагматических метасоматических процессов (нефелинизации, карбонатизации) переходят в раствор, обуславливая появление на поздних стадиях этих процессов редкоземельного оруденения (пироклор, бастнезит, паризит).

С типичными пневматолито-гидротермальными альбитизированными месторождениями связана промышленная концентрация всех редкоземельных элементов, особенно гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция и иттрия.

Месторождения, генетически связанные с комплексами нефелиновых сиенитов

Пироклор-цирконовые альбититы

Данные месторождения приурочены к массивам щелочных пород, представленных альбититами, биотитовыми и эгириновыми нефелиновыми сиенитами.

К этим массивам иногда приурочены крупные метасоматические рудные залежи различной формы, сложенные в основном альбитом, нефелином и эгирином, а также микроклином, биотитом, эгирином-авгитом, щелочной роговой обманкой, флюоритом. В большей своей части рудные тела состоят из мелкозернистого альбита, к которому приурочены рудные минералы: пироклор, циркон, торит, беккелит или бритолит, ферсмит, эшинит, ильменорутил.

Редкоземельные элементы (Ce, La, Pr, Nd), содержащиеся главным образом в пироклоре (до 5%), цирконе, торите и в единственном собственно редкоземельном минерале — беккелите или бритолите могут попутно извлекаться при отработке месторождений на ниобий, торий или цирконий.

Месторождения, генетически связанные с комплексами щелочных сиенитов и гранитов

Фергюсонит-приорит-малаконовые альбититы

В последние годы выявлен новый тип редкоземельных месторождений, который характеризуется проявлением интенсивной альбитизации, сопровождаемой своеобразной ассоциацией рудных минералов, а также высоким содержанием тулия и других элементов иттриевой группы.

Месторождения этого типа локализуются обычно в апикальных куполах массивов щелочных сиенитов, генетически связаны с более поздними секущими их субщелочными и щелочными гранитоидами и представлены альбитизированными зонами и участками в массивах щелочных сиенитов.

Образование рудных тел связано с натриевым метасоматозом гранитоидов, в результате которого сформировались альбититы с тонкой вкрапленностью рудных минералов. Последние иногда обособляются в альбититах в виде штокверкообразных зон, жил и мелких прожилков, сложенных альбитом, кварцем, рибекитом, эгирином, малаконом, ильменитом, астрофиллитом, фергюсонитом, приоритом, торитом, сфалеритом, флюоритом, цеолитами; меньшее значение имеют пироклор, эвксенит, гадолинит, галенит, сфалерит.

В альбититах главным рудным минералом является фергюсонит, содержащий Ta_2O_5 , TR_2O_3 , ThO_2 и UO_2 , а в альбит-малаконрибекитовых жилах — приорит.

В составе редких земель фергюсонита и приорита преобладает иттриевая группа с высоким содержанием диспрозия, эрбия, тулия, иттербия, гадолиния, иттрия.

Это важный промышленный тип редкоземельных комплексных месторождений (TR, Nb, Zr, U, Th, Hf), характеризующийся наиболее высоким содержанием элементов иттриевой группы.

Месторождения, генетически связанные с ультраосновными — щелочными комплексами

Пироклоровые карбонатиты *

В последние годы выявился новый весьма перспективный тип комплексных редкоземельно-ниобиевых месторождений, представленный карбонатитовыми телами. Последние генетически связаны всегда с массивами ультраосновных — щелочных пород и располагаются обычно в пределах платформ, чаще всего по их краям и вдоль региональных зон разлома. Большинство карбонатитовых массивов имеет характерную округлую форму и четко выраженное концентрически-зональное строение: центральная часть их состоит из карбонатитов, а периферическая — породами ряда пироксенитов — мельтейгитов — ийолитов. Среди центрального карбонатитового массива часто наблюдаются в большом количестве карбонатитизированные остатки ультраосновных — щелочных пород, свидетельствующие о метасоматическом характере карбонатитовых образований. Детальные исследования ряда карбонатитовых массивов показали, что процесс образования их был длительным, многофазным и многостадийным. Наиболее ранние фазы процесса приводят обычно к образованию среднезернистых и крупнозернистых кальцитовых карбонатитов, содержащих пироксен, биотит, титаномагнетит, апатит и др. Кальциты и апатиты этой фазы обычно обогащены редкими землями цериевой группы (содержание в кальците суммы редких земель цериевой группы колеблется в пределах 0,1—0,3%).

К концу образования кальцитовых карбонатитов происходит выделение пироклора, тесно ассоциирующегося с актинолитом, магнетитом, флогопитом, апатитом и сульфидами.

Кальцитовые карбонатиты замещаются более поздними доломитовыми и анкеритовыми образованиями, практически не содержащими редкие земли. Вследствие этого при замещении кальцитовых карбонатитов анкеритовыми и доломитовыми происходит высвобождение редких земель, которые входят в состав главным

* Подробная характеристика карбонатитовых образований проведена в вып. I серии «Геология месторождений редких элементов». Редкометалльные карбонатиты. Госгеолтехиздат, 1958.

образом бастнезита, паризита, синхизита и монацита. С этой поздней фазой процесса связано образование альбита, эпидота, флюорита, гематита, крокидолита. В то же время происходит изменение пироклора, замещение его колумбитом, что приводит к высвобождению из пироклора редких земель и фиксации их либо в форме монацита, либо же в форме фторкарбонатов. Таким образом, ниобиевое оруденение в ходе развития карбонатитового процесса часто сменяется редкоземельным.

Большие масштабы карбонатитовых месторождений, возможность отработки их открытым способом, комплексный характер руд (пироклор, бастнезит, апатит) — все это несомненно способствует тому, что в ближайшие годы этот тип месторождений станет важным источником редкоземельного сырья.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Еще недавно было принято считать, что редкоземельные элементы концентрируются главным образом в магматических и пегматитовых месторождениях. За последние несколько лет установлена возможность накопления редкоземельных элементов в громадных количествах и в гидротермальных месторождениях. Следует подчеркнуть, что масштабы гидротермальных редкоземельных месторождений не сравнимы с масштабами пегматитовых месторождений. Так, запасы редких земель в гидротермальных месторождениях могут исчисляться многими миллионами и даже десятками миллионов тонн. Редкоземельное оруденение представлено в этих месторождениях технологически легко перерабатываемыми рудами: растворимыми в кислотах фосфатами (монацит, ксенотим) и фторкарбонатами (бастнезит, паризит). Месторождения этого типа всегда комплексные и наряду с рудами редких земель содержат другие полезные ископаемые (железные руды, флюорит, барит, галенит, молибденит и др.), и в ближайшие годы они безусловно будут играть в мировой экономике первостепенную роль.

Выше указывалось, что концентрация редких земель в гидротермальных образованиях, генетически связанных с нормальными биотитовыми гранитами, встречается весьма редко, хотя повышенные содержания ксенотима или монацита известны в некоторых оловорудных или вольфрамовых месторождениях. В то же время в гидротермальных образованиях, связанных со щелочными гранитоидами и сиенитами, появляются весьма значительные концентрации редких земель. Последние являются даже наиболее характерными элементами подобного рода месторождений.

Несмотря на известные различия, существующие между разными типами редкоземельных гидротермальных месторождений, связанных со щелочными интрузивными комплексами, все они отличаются следующими общими специфическими чертами, позво-

ляющими объединить их в единую гидротермальную редкоземельную формацию.

1. Связь этих месторождений с разнообразными породами ряда: шонкиниты — щелочные сиениты — сиениты, щелочные граниты — граносиениты — граниты (часто аляскистовые). Следует напомнить, что устанавливать генетическую связь гидротермальных месторождений с интрузивными породами вообще достаточно трудно, особенно, когда вблизи месторождений обнажаются интрузивные массивы различного состава. Тем не менее, в целом ряде случаев связь рассматриваемых месторождений с массивами шонкинитов, щелочных сиенитов или гранитов несомненна. В случаях установления связи гидротермальных месторождений с аляскистовыми гранитами почти всегда удается доказать, что эти граниты представляют собой наиболее поздние дополнительные интрузии, комагматичные с щелочными породами.

2. Широкое распространение в гидротермальных месторождениях флюорита, часто содержащего некоторое количество редких земель иттриевой группы. Флюорит в подобных месторождениях является весьма ценным компонентом, а запасы его бывают громадными. Связь редкоземельных элементов с фтором настолько характерна для этих образований (постоянная ассоциация флюорита и фторкарбонатов редких земель), что позволяет говорить о выносе редких земель в форме комплексных фторсодержащих соединений.

3. Высокая концентрация в гидротермальных месторождениях железа. Весьма характерно широкое развитие в них сидерита или гематита и магнетита, железистых хлоритов, сульфидов железа. Концентрация железа иногда бывает настолько высокой, что подобные образования в некоторых случаях представляют собой крупномасштабные железорудные месторождения.

4. Обогащение гидротермальных месторождений барием и стронцием, причем содержание бария в них резко превалирует над стронцием. Весьма характерным, типоморфным минералом многих месторождений этого типа является барит.

5. Развитие во многих случаях на самом месторождении или в виде ореола вокруг него процесса натриевого метасоматоза, выражающегося в альбитизации или эгиринизации вмещающих осадочно-метаморфических пород. В некоторых случаях наряду с эгирином происходит образование и щелочных амфиболов.

6. Главнейшими редкоземельными минералами месторождений данной формации являются фторкарбонаты редких земель (бастнезит, паризит, иттропаризит) и монацит, часто находящиеся в тесном и тонком срастании друг с другом, так что разделить их не всегда представляется возможным. Значительно более редкими минералами в них являются: ксенотим, флюоцерит, иттрофлюорит, кордилит, сахамалит, пирохлор, эшинит, церит.

7. Появление иногда в гидротермальных месторождениях в незначительном количестве циркониевых (малакон), ниобиевых

(пирохлор, эшинит, колумбит, ильменорутил), титановых (ильменит, ильменорутил, астрофиллит) и ториевых (торит, ферриторит) минералов.

8. Развитие в гидротермальных месторождениях сульфидов, в частности, пирита, галенита, сфалерита, молибденита; при этом галенит всегда превалирует над сфалеритом.

По составу главнейших порообразующих минералов месторождения редкоземельной формации можно разделить на следующие типы: полиметаллические—редкоземельные (кварц-полевошпатово-серицитовые тела с сульфидной и редкоземельной минерализацией), флюорит-бастнезит-барит-кальцитовые, флюорит-бастнезит-барит-сидеритовые, флюорит-бастнезит-гематит-магнетитовые, колумбит-ксенотим-сидеритовые.

Ниже приводится краткая характеристика главнейших типов гидротермальных редкоземельных месторождений, генетически связанных с различными интрузивными комплексами.

Месторождения, генетически связанные с гранитными интрузивными комплексами

Касситерит-вольфрамитовые жилы с ксенотимом или монацитом

Указанные месторождения отличаются комплексностью (Sn, W, TR, Mo, Nb) и высоким содержанием редкоземельных элементов.

Эти месторождения часто представлены маломощными крутопадающими жилами (большой частью со сложной системой ответвлений), прослеживающимися на большие расстояния в эндоконтактных зонах интрузивов, с которыми они генетически связаны. Сами массивы сложены крупно-, средне- и мелкозернистыми (аплитовидными) гранитами, гранит-порфирами и гибридными породами гранитоидного состава с небольшими скоплениями шлировых кварц-биотит-микроклиновых пегматитов с турмалином, иногда фергусонитом. Граниты на контакте с секущими их гидротермальными рудными жилами часто затронуты метасоматическими процессами, которые приводят к интенсивной их хлоритизации.

Наиболее распространенными минералами этих жил являются: хлориты (тюрингит, стритовит), магнетит, гематит, кварц; рудные минералы представлены касситеритом, вольфрамитом и ксенотимом или монацитом.

В подчиненных количествах в жилах встречаются: ортит, флюорит, шеелит, арсенопирит, пирит, халькопирит, молибденит, сфалерит, галенит, станнин, висмут, кальцит, турмалин, сидерофиллит, мусковит.

Основной редкоземельный минерал ксенотим встречается в виде мелких (0,2 мм) кристаллов, главным образом в хлоритах,

а также в более поздних кварцевых обособлениях. На отдельных месторождениях вместо ксенотима появляется в значительных количествах монацит. При разработке данных месторождений на олово и вольфрам попутно могут извлекаться из руд и редкие земли.

Месторождения, генетически связанные с комплексами субщелочных и аляскитовых гранитов

Кварц-полевошпатово-серицитовые тела с сульфидной и редкоземельной минерализацией

Среди гидротермальных редкоземельных месторождений особенно выделяются штокверкообразные, отличающиеся крупными масштабами, относительной равномерностью распределения оруденения, сложным минералогическим составом и разнообразием полезных компонентов (TR, Pb, Zn, Sn, Mo, Nb, Ta, Th, Zr, In, Hf, Cd, Ag). Рудные тела в ряде случаев представляют собой штоки гранофиров, пространственно и генетически связанные с аляскитовыми гранитами, прорывающими парагнейсы и амфиболовые сланцы. Эти аляскитовые граниты, по-видимому, являются более поздними дополнительными интрузиями, связанными с сиенитами, как это отчетливо устанавливается во многих районах. Позднейшими процессами кварцевого метасоматоза гранофиры в большей своей части превращены в кварцево-серицитовые породы, а сланцы в приконтактной части — в роговики; в них отмечаются скопления и тонкая вкрапленность рудных минералов, а также густая сеть прожилков и жил, самых разнообразных по размерам и минералогическому составу.

Отличительными особенностями месторождений этого типа являются: 1) тесный парагенезис редкоземельных и ториевых минералов (монацита, ксенотима, иттропаризита, паризита, малакона, ферриторита, иттрофлюорита, флюочерита) с сульфидами (галенитом, сфалеритом, молибденитом, пиритом) и с жильными минералами (хлоритом, ортоклазом, биотитом, кварцем, флюоритом, серицитом); 2) разделение редких земель природными процессами в условиях щелочной карбонатной среды с образованием цериевых (монацит, паризит) и иттриевых минералов (ксенотим, иттропаризит, иттрофлюорит), которые содержатся в месторождениях приблизительно в равных количествах.

Детальные минералогические исследования показали, что минералы, обогащенные элементами цериевой группы, как правило, выделяются раньше минералов, содержащих преимущественно элементы иттриевой группы, которые накапливаются в конце гидротермального процесса.

Наиболее ранним редкоземельным минералом подобных месторождений является монацит, который замещается весьма тонкозернистым агрегатом фторкарбонатов редких земель типа пари-

зита, реже ксенотимом. С более поздней фазой процесса связано образование ферриторита и малакона, а с самой последней — сульфидов.

Таким образом повышенное содержание редкоземельных минералов в комплексных полиметаллических рудах ставит данные месторождения в ряд наиболее перспективных.

Месторождения, генетически связанные с комплексами шонкинитов — щелочных сиенитов

Как уже указывалось, в последнее время выявлены крупные месторождения, представленные карбонатными телами, обогащенными, как правило, флюоритом и содержащими значительное количество фторкарбонатов редких земель цериевой группы: бастнезита, паризита, синхизита и иногда барита. Подобные бастнезит-флюорит-барит-карбонатные месторождения характеризуются весьма значительными запасами элементов цериевой группы и представляют первостепенный практический интерес. Эти месторождения в отдельных случаях связаны с шонкинит-сиенитовыми массивами и представлены пластовыми карбонатными жилами, минерализованными брекчиями или трубообразными телами. В сводке по карбонатитовым месторождениям В. Пикора [Ресога, 1956] относит подобные образования к карбонатитам и выделяет особый тип редкоземельных карбонатитовых месторождений, к которым он относит известное месторождение Маунтин Пасс в Калифорнии. Однако от типичных карбонатитовых образований данные рудные тела отличаются некоторыми особенностями:

1) они располагаются обычно не на платформах, а в складчатых областях;

2) представлены рудные тела жильными зонами, а не округлыми телами с концентрически-зональным строением;

3) не отмечается тесной связи этих образований с ультраосновными щелочными комплексами;

4) рассматриваемые тела характеризуются высоким содержанием барита, сидерита, флюорита, которые в целом не столь типичны для карбонатитовых месторождений.

В то же время имеются некоторые общие черты, сближающие их с поздними фазами развития карбонатитового процесса: так в типичных карбонатитовых месторождениях к концу процесса иногда появляются поздние, явно гидротермальные образования, состоящие из анкерита или сидерита, флюорита, бастнезита и монацита. По своему составу эти карбонатные породы близки к рассматриваемым. Поэтому вопрос о том, являются ли данные месторождения карбонатитовыми, остается до настоящего времени открытым.

Среди рассматриваемых месторождений можно выделить следующие типы, описанные ниже.

Флюорит-барит-кальцитовые тела с бастнезитом

Классическим примером кальцитовых образований с редкоземельной минерализацией являются рудные тела месторождения Маунтин Пасс в Калифорнии (США), пространственно и генетически связанные с обогащенными калием интрузивными породами (гранитами, сиенитами, шонкинитами), которые секут докембрийские гнейсы и сланцы. По данным Олсона (Olson и др., 1954), редкоземельное оруденение приурочено к трем типам рудных тел, залегающих среди материнских пород или в непосредственной близости от них и обогащенных большим количеством карбонатных минералов: 1) карбонатное тело Сульфид Куин, отличающееся огромными размерами ($230 \times 800 \text{ м}^2$) и наибольшей концентрацией редкоземельных минералов; 2) пластовые и карбонатные жилы (их известно около 200) мощностью от 0,3 до 7 м, прослеживаемые на сотни метров; 3) минерализованные зоны дробления, в которых развивается сеть тончайших карбонатных прожилков с рудной минерализацией.

Карбонатные породы состоят в основном из кальцита, в меньшей степени доломита, анкерита и сидерита. Обычно они содержат значительное количество барита, целестина, бастнезита, паризита, флюорита, кварца и в качестве незначительной примеси — флогопит, биотит, мусковит, эгирин, крокидолит, хлорит, сфен, магнетит, апатит, ортит, монацит, торит, церит, сахамалит, стронцианит, гематит, галенит, пирит, халькопирит, тетраэдрит и гипергенные минералы — малахит, азурит, церуссит, арагонит и вульфенит.

Соотношение между минералами непостоянно: сильно изменяется даже в пределах одного рудного тела. В среднем содержание карбонатов в рудной массе достигает 60%, барита и целестина 20%, редкоземельных фторкарбонатов 10% и силикатов 10%.

Редкоземельные минералы представлены главным образом бастнезитом, а также паризитом, монацитом, ортитом, церитом, сахамалитом и торитом.

В рудах Сульфид Куина, наиболее богатого карбонатного тела содержание бастнезита составляет от 5 до 15%, достигая в отдельных участках 60%.

Необходимо отметить, что до последнего времени бастнезит в небольших количествах был известен только в десяти месторождениях мира. Немного бастнезита добывалось в конце XIX в. в Бастнесе (Швеция), а также из россыпей Бельгийского Конго и месторождений центральной части Нью-Мексико. С открытием огромных бастнезитовых месторождений в США редкоземельная промышленность мира получила дешевое цериевое сырье, при добыче которого попутно извлекаются: барит, флюорит, стронций, торий и другие полезные компоненты.

Месторождения данного типа, известные в других частях мира, имеют меньшие масштабы. Представлены они карбонатными жилами, залегающими среди гранитов, кварцевых сиенитов и сиенитов,

с которыми, по-видимому, они генетически связаны. Рудные крутопадающие жилы, прослеживающиеся на большие расстояния, приурочены к контактам полевошпатовых даек, секущих интрузивные породы. Минералогический состав руд представлен кальцитом, флюоритом, паризитом, флюоцеритом; в подчиненных количествах отмечаются пирит, галенит, сфалерит, гематит, халькопирит, кварц, халцедон. Редкоземельное оруденение представлено паризитом, флюоцеритом и рядом вторичных минералов в зоне окисления.

Месторождения эти представляют промышленный интерес на редкие земли, среди которых преобладают церий, лантан, неодимий, празеодимий.

Флюорит-барит-сидеритовые тела с бастнезитом

Руды флюорит-барит-сидеритовых месторождений отличаются присутствием не только цериевой группы редких земель, связанной с широко распространенным бастнезитом, но и иттриевой, сосредоточенной в иттрофлюорите. Рудные тела месторождений данного типа пространственно связаны с граносиенитами. Оруденение локализуется в линейных тектонических зонах, выполненных брекчированным материалом вмещающих пород, измененных рудными гидротермальными процессами.

Форма и размеры рудных тел самые разнообразные. Это крутопадающие линзообразные, трубообразные, или неправильной формы тела, прослеживаемые на сотни метров.

Первичные руды сложены в основном сидеритом, флюоритом, баритом, гематитом, магнетитом, бастнезитом, кварцем, пиритом и отличаются довольно постоянным составом. Окисленные руды состоят из гетита, гидрогематита, флюорита, барита и бастнезита. В последнем содержатся в повышенных количествах церий, лантан, неодимий, празеодимий, а в иттрофлюорите, менее распространенном на месторождениях, — иттрий, тербий, диспрозий, эрбий, иттербий.

Комплексные руды данного типа могут представлять промышленный интерес на железо, барит, флюорит, редкоземельные элементы.

По данным Твенгофела и Бак (Twenhofel and Buck, 1956), бастнезит встречается также во флюоритовых жилах Галлинас Маунтин (Нью-Мексико), в парагенезисе с баритом и гетитом (псевдоморфозы по пириту). Минерализация приурочена к брекчированным зонам в кластических породах пермского возраста, прорываемых интрузией кварцевых монзонитов, риолитов и сиенитов, с которыми генетически связаны редкоземельные жилы.

Магнетит-гематит-флюоритовые тела с редкоземельной минерализацией

В Китайской Народной Республике выявлены крупные комплексные гидротермальные железорудные месторождения с редкоземельными элементами цериевой группы, залегающие среди

толщ синийского возраста, состоящих из кварцитов, сланцев, известняков и доломитов.

Метаморфическая толща прорвана гранитами, вблизи которых протягивается полоса, содержащая несколько крупных и мелких железорудных тел, залегающих согласно с вмещающими породами, внутри определенной свиты доломитов или между доломитами и слюдястыми сланцами. Эти пластовые линзообразные тела, выдержанные по минералогическому составу, прослеживаются на значительные глубины. Руды характеризуются мелко- и тонковернистой структурой и имеют полосчатое строение, обусловленное чередованием тонких темных прослоек, состоящих главным образом из гематита и гематита, со светлыми, сложенными флюоритом и редкоземельными минералами.

В рудах месторождений количественно преобладают магнетит, гематит, флюорит и минералы редких земель; в меньших количествах встречаются: эгирин, щелочные амфиболы, барит, апатит, биотит, флогопит, серицит, хлорит, альбит, калиевый полевой шпат, пирит, пирротин, галенит, сфалерит, молибденит, марганцевые минералы (манганит), ильменит. В зоне окисления встречаются лимонит, мартит, пиролюзит.

Редкоземельные минералы представлены главным образом бастнезитом, паризитом и монацитом, встречающимися в тесном прорастании друг с другом, что дало основание Хе Цзе-линю [1935] описать их как самостоятельные минералы — байюнит и оборит. Следует указать, что содержание редкоземельных минералов в рудах прямо пропорционально содержанию в них флюорита.

Вокруг линз, состоящих в основном из гематита, магнетита, флюорита, бастнезита и монацита, интенсивно проявился натриевый метасоматоз, выразившийся в развитии по доломиту эгирина, щелочных амфиболов и альбита, вплоть до превращения их на отдельных участках в сплошную эгириновую породу, среди которой иногда появляются торит, эшинит, пирохлор.

Комплексные железо-фтор-редкоземельные месторождения данного типа представляют первостепенное практическое значение.

Колумбит-сидеритовые жилы с ксенотимом

Среди редкоземельных гидротермальных месторождений в настоящее время начинает выдвигаться ксенотимовый тип месторождений.

Отличительной особенностью этих месторождений является их комплексность (Nb, TR, Th), приуроченность к эгириновым сиенитам и широкое развитие мощной зоны окисления за счет изменения железо-марганцовистых минералов и особенно сидерита.

Рудные сидеритовые жилы, прослеживаемые на значительные расстояния, залегают в зонах дробления и смятия, которые секут толщу метаморфических кварц-серицитовых сланцев и кварцитов

протерозоя. Сидеритовые жилы приурочены в основном к кварцитам; участки зон дробления в сланцах большей частью безрудные.

В составе рудоносных сидеритовых жил присутствуют: кварц, альбит, калиевый полевой шпат, серицит, кальцит, эгирин, магнетит, циркон, ферриторит, монацит, ксенотим, ауэрлит, апатит, ортит, колумбит, ильменорутил, сфен, эпидот, амфибол, хлорит, гранат, турмалин, биотит, берилл, пирохлор (?), родохрозит, галенит. Главные рудные минералы представлены колумбитом, ксенотимом, монацитом, ауэрлитом.

В рудных участках, расположенных ближе к выходам щелочных пород, появляются флюорит, ортит, бастнезит.

Наряду с цериевой группой редких земель, заключенных в монаците, в рудах содержатся иттрий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций (в ксенотиме), которые можно попутно добывать при отработке месторождений на ниобий.

Месторождения данного типа обнаружены в СССР и в США (Колорадо).

ЭКЗОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Среди экзогенных месторождений наибольший интерес в отношении редких земель представляют остаточные, обломочно-осадочные (россыпи), осадочные и биогенно-осадочные. Ниже приводится краткая характеристика главнейших типов экзогенных месторождений.

Остаточные месторождения

Кора выветривания на щелочных породах

Если кора выветривания, развивающаяся на ультраосновных и кислых (гранитных) породах изучена весьма детально, то наши сведения о развитии коры выветривания на щелочных породах весьма ограничены. Между тем, нефелиновые сиениты, как и ультраосновные — щелочные породы типа мельтейгита — ийолита, в условиях гипергенеза подвергаются интенсивному химическому выветриванию, происходящему в более древние геологические эпохи и в современных условиях.

Особенно интенсивно развивается кора выветривания на карбонатизированных ийолитах, поскольку карбонаты наиболее легко разрушаются. Образующаяся кора выветривания чаще всего относится к площадному типу. Линейный тип коры выветривания, как правило, имеет подчиненное значение.

Исследования коры выветривания на щелочных породах дают возможность установить следующие главнейшие стадийные изменения основных породообразующих минералов:

1. Полевой шпат → гидрослюды → галлуазит → монтмориллонит.
2. Пироксены → гидрохлорит + гидроокислы железа → бейделлит, нонтронит, монтмориллонит, галлуазит.
3. Нефелин → гидрослюды → галлуазит, цеолиты.
4. Биотит → вермикулит, гидрослюды → гидроокислы железа.
5. Анкерит → гидроокислы железа.

На некоторых карбонатизированных ийолитах развивается мощная площадная кора выветривания ферригаллуазит — лимонит-галлуазитового состава с высоким содержанием редких земель, ниобия, циркония и других элементов.

Необходимо указать, что многие редкоземельные минералы в условиях гипергенеза весьма легко изменяются, при этом по первичным редкоземельным минералам чаще всего развиваются гипергенные карбонаты, фосфаты или водные силикаты. Наиболее типичными гипергенными минералами редких земель являются:

Карбонаты

Тенгерит — $Y_2[CO_3]_3nH_2O$ — развивается обычно по талениту, иттриалиту, гадолинисту и другим иттриевым силикатам.

Лантанит — $Ce_2[CO_3]_3 \cdot 8H_2O$ — развивается по цериту и другим цериевым силикатам.

Калькинсит — $Ce_2[CO_3]_3 \cdot 4H_2O$ — развивается по бастнезиту, бурбанкиту и др.

Бастнезит* — $Ce[CO_3]F$

Окислы

Церианит — CeO_2 — образуется по бастнезиту и другим цериевым карбонатам.

Фосфаты

Рабдофанит — $Ce(PO_4)H_2O$ — образуется при изменении апатита, беловита, стенструпина возможно монацита.

Черчит — $Y(PO_4)H_2O$ — развивается по ксенотиму.

Силикаты

Вудьяврит — $Ce_m Ti_n Si_l O_n)_{4(m+n+p)}$ — продукт изменения ринколита-ловчоррита.

Гипергенные редкоземельные минералы изучены плохо, несмотря на их широкое развитие. Это объясняется тем, что они представлены обычно землистыми и охристыми образованиями, на которые геологи мало обращают внимания.

При выветривании щелочных пород, обогащенных редкоземельными минералами, вначале происходит вынос щелочей, кальция и марганца, привнос воды и углекислоты. Благодаря выносу щелочей и щелочноземельных элементов, продукты выветривания резко обогащаются титаном, ниобием, цирконием и редкоземельными элементами. В то же время при выветривании щелочных пород в слабощелочной среде, как указывалось выше (см. главу «Геохимические основы разделения редкоземельных элементов»), благодаря окислению может происходить отделение церия от лантана и неодимия и образование по первичным редкоземельным минералам (например, бастнезиту), церианита (CeO_2). Естественно, что при значительном содержании в первичных породах сульфидов (пирита, пирротина) эти процессы протекать не будут. В связи с этим в коре выветривания, развивающейся на карбо-

* Гипергенный бастнезит обнаружен в коре выветривания Е. И. Семеновым (устное сообщение).

натных породах, богатых бастнезитом, сульфидами и флюоритом, нельзя ожидать присутствия церианита или других соединений четырехвалентного церия. В связи с различной миграционной способностью церия, лантана и неодимия в коре выветривания, развивающейся на щелочных породах, отношение церия к неодимию и лантана к неодимию является своеобразным индикатором, характеризующим условия, в которых происходит выветривание. Несмотря на некоторые проведенные исследования, форма нахождения редких земель в коре выветривания до настоящего времени во всех деталях не выяснена. Существующий фактический материал позволяет сделать следующие выводы:

1) редкие земли входят в состав частично разрушенных первичных минералов редких земель, постоянно встречающихся среди рыхлых продуктов выветривания (лопарит, пирохлор, монацит, сфен, торрианит, паризит, бастнезит);

2) редкие земли могут фиксироваться в минералах — новообразованиях, возникающих в самой коре выветривания (лантанит, бастнезит, калькинсит, церианит, рабдофанит и др.);

3) редкие земли могут адсорбироваться различными коллоидальными минералами (окислы и гидрокислы марганца и железа, монтмориллонит, галлуазит и др.).

Таким образом, в коре выветривания, развивающейся на щелочных породах, происходит концентрация редкоземельных элементов и в первую очередь цериевой группы. Особенно высокая концентрация этих элементов наблюдается в древней коре выветривания, развивающейся на карбонатизированных ультраосновных — щелочных породах (типа ийолита), богатых гипогенным бастнезитом. Содержание суммы редких земель в отдельных участках и зонах такой коры выветривания превышает иной раз 10%. Подобные образования характеризуются огромными запасами лантана, церия, неодимия и являются весьма перспективным новым промышленным типом месторождений, который необходимо детально изучать.

Обломочно-осадочные месторождения

С начала промышленного использования редких земель (XIX в.) и до настоящего времени основным источником получения редкоземельных элементов являются крупнейшие россыпные месторождения монацита. Россыпи других редкоземельных минералов (ксенотима, фергюсонита, эвксенита, самарскита, ортита, knobита, пирохлора, лопарита) резко уступают по своим масштабам монацитовым и имеют меньшее промышленное значение, хотя в основном из ксенотима россыпных месторождений добывают иттрий и редкие земли иттриевой группы.

Россыпные месторождения редкоземельных минералов генетически тесно связаны с изверженными и метаморфическими по-

родами и более молодыми пегматитовыми жилами, секущими эти породы. Обладая высокой устойчивостью к выветриванию и сравнительно большим удельным весом, эти минералы при разрушении материнских пород накапливаются иногда в значительных количествах в россыпях, откуда они могут быть сравнительно легко извлечены.

Можно выделить несколько типов промышленных россыпных месторождений редких земель, отличающихся по условиям образования, источникам сноса и по составу рудных минералов: аллювиальные, элювиально-делювиальные и морские (прибрежные) россыпи.

Аллювиальные россыпи

Крупнейшие месторождения редкоземельных минералов, известные в США, Бразилии, Индонезии, Малайе и Нигерии, являются основным источником добычи редких земель. По данным Котляра и Кристального [1958], из них в 1956 г. предполагалось добыть более 25 тыс. т монацита, что соответствует 63% его общей добычи в капиталистических странах. Образуются эти россыпи за счет размыва коренных пород: гнейсов, монзонитов, кварцевых диоритов и главным образом биотитовых гранитов и генетически связанных с ними мигматитов и пегматитовых жил. В США источником тяжелых минералов являются также меловые и третичные, слабо сцементированные и почти горизонтально залегающие песчано-глинистые отложения, в результате размыва которых образовались наиболее богатые аллювиальные россыпи монацита и ильменита.

Благодаря большой устойчивости к истиранию, монацит может переноситься реками на очень большие расстояния (более 150 км), при этом его зерна приобретают плоскую, слегка вытянутую форму. Такая форма зерен и относительно небольшой удельный вес обуславливают меньшую концентрацию монацита у плотика, по сравнению с золотом и касситеритом. Поэтому продуктивный пласт нередко залегает не у плотика, а в средней части россыпи.

По составу полезных компонентов аллювиальные россыпи в основном делятся на два типа:

1. *Монацито-ильменорутитовые россыпи с цирконом* (значительно реже с эвксенитом, ураноторитом) в Айдахо, Северной и Южной Каролине (США) и в Риу-Гранди-ду-Норти (Бразилия). Это наиболее крупные и перспективные месторождения редких земель. Содержание монацита колеблется в отдельных россыпях от 0,18 до 0,6%, а в наиболее богатых из них достигает 1,5%.

2. *Монацито-касситеритовые россыпи* (Малайя, Нигерия и Индонезия) характеризуются небольшими запасами; разрабатываются они на касситерит с попутной добычей монацита. Состав и количественное соотношение тяжелых минералов (Малайя) сле-

дующие: монацит 41,6%, циркон 22,7%, титаномагнетит 14,1%, андалузит 10,2%, рутил 4,7% и касситерит 1,0%. В некоторых россыпях содержание касситерита повышается до 20% и появляется ксенотим (до 5%).

Элювиально-делювиальные россыпи

Ксенотимовые, пирохлоровые, фергусонитовые и эвксенитовые элювиально-делювиальные россыпи отличаются небольшими размерами и распространены обычно в районах развития гранитных массивов и связанных с ними редкометалльных пегматитов. Образуются за счет разрушения последних, россыпи этого типа располагаются или непосредственно на материнских коренных породах, или вблизи их выходов.

Поскольку ксенотим и другие редкоземельные акцессорные минералы содержатся в гранитах и пегматитах в небольших количествах и в отличие от монацита развиты не повсеместно, элювиально-делювиальные россыпи, содержащие эти минералы, не имеют широкого распространения и представляют промышленный интерес только из-за присутствия в них редчайших редкоземельных элементов.

Морские (прибрежные) россыпи

Огромные запасы монацита сосредоточены в прибрежно-морских россыпях многих стран мира (Бразилия, Индия, Цейлон, Австралия, США). Ежегодно из них добывается около 7 тыс. т монацита, что составляет 17% общей добычи его в капиталистических странах.

Древние (погребенные) и современные прибрежные россыпи приурочены главным образом к районам, сложенным гранитами и связанными с ними пегматитами, метаморфизованными породами (мигматитами, гнейсами), а также осадочными образованиями, возникшими в результате их разрушения (песчаники и конгломераты).

Месторождения подобного типа чаще образуются в субтропическом и тропическом климате, где при выветривании интенсивно разрушаются породообразующие минералы, а более устойчивые (тяжелые) накапливаются в россыпях, особенно в зоне действия прибой, где происходит непрерывное их обогащение (пляжи, песчаные бары).

Наиболее высокое содержание монацита в россыпях отмечается на участках береговой полосы, непосредственно тяготеющих к дельтам рек. Последние способствуют быстрому выносу на берег моря большого количества обломочного материала.

По данным Котляра и Кристального [1958], «наиболее характерными особенностями прибрежно-морских россыпей являются: 1) форма россыпей, представляемых линзами, располагающимися в узкой полосе между линией прилива и отлива или в зоне прибой, постепенно выклинивающихся в сторону моря;

- 2) большая протяженность россыпей и малая (как правило до 1 м) мощность продуктивных слоев;
- 3) более высокая, чем в аллювиальных россыпях, концентрация тяжелых минералов, достигающая иногда 80% от массы песка;
- 4) большая окатанность полезных минералов и небольшие размеры зерен, редко превышающие 0,3 мм;
- 5) чередование в разрезе россыпи слоев темных продуктивных песков со слоями светлых пустых песков;
- 6) обнаженность верхнего продуктивного слоя, реже перекрытого маломощным (0,5—1,25 м) слоем пустых песков».

С прибрежно-морскими россыпями связаны и песчаные дюны, как современные, так и древние. Дюны разрушаются и перемещаются под действием сильных ветров, часто переотлагаются и обогащаются рудными минералами. Содержание последних в дюнных песках ниже, чем в собственно морских россыпях.

Содержание тяжелых минералов в россыпях Бразилии колеблется от нескольких до 75% и более (среднее 20—40%), остальной материал представлен кварцевым песком и гравием. Из общего количества тяжелых минералов 25—65% приходится на ильменит, 20—30% на циркон, 2—5% (иногда до 20%) на монацит. Присутствуют гранат, магнетит, рутил.

Прибрежно-морские россыпи Индии содержат ильменит (около 80%), циркон (4—6%), рутил (4—6%), силлиманит (3—5%), монацит (0,5—1%) и гранат (менее 0,5%). В черных песках Восточного побережья Индии содержание монацита в среднем составляет 2%, причем наиболее высокое содержание его связано с магнетитовыми песками, наименьшее — с гранатовыми [Аньянеулу (Anjaneyulu), 1953].

Запасы монацита в россыпях Траванкор — Кочин составляют около 1 млн. т, а в целом по россыпям Индии 2 млн. т.

Осадочные и биогенно-осадочные месторождения

Повышенное содержание редких земель наблюдается в различных типах осадочных и биогенно-осадочных пород, в частности, в черных битуминозных сланцах, фосфоритовых образованиях, в золе углей, асфальтов и нефтей. К. Краускопф [1955] приводит следующие данные по содержанию редких земель в различных осадочных породах (в %)

Среднее содержание в земной коре . . .	$1,5 \cdot 10^{-4}$
В битуминозных сланцах	$2 \cdot 10^{-4}$
В золе углей	$3-12 \cdot 10^{-4}$
В золе асфальтов и нефтей	$20-400 \cdot 10^{-4}$
В фосфоритах	$1-15 \cdot 10^{-4}$

Следовательно, наибольшие концентрации редких земель наблюдаются в биогенных образованиях. Так, содержание редких земель в золе некоторых асфальтов и нефтей в 200—300 раз превышает кларковое содержание, а в костных остатках отдельных организмов и в фосфоритах содержание редких земель нередко достигает 1% и более.

Характерной особенностью биогенно-осадочных месторождений является наличие в них редких земель и других полезных компонентов (фосфор, уран, ванадий, молибден, германий), поэтому редкие земли могут быть извлечены попутно с ураном, ванадием и другими редкими элементами. Пластовая форма залегающих выдержанность горизонтов, обогащенных редкими землями на многие километры, значительная мощность их и комплексный характер месторождений — все это позволяет считать биогенно-осадочные месторождения весьма перспективными. В ближайшие годы они несомненно приобретут важное практическое значение.

Фосфориты

Огромное количество редкоземельных элементов сосредоточено в фосфоритах. В отдельных случаях фосфориты содержат до 1% редких земель, среди которых распространены самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий. Во многих случаях в них также встречается уран.

Важнейшей составной частью фосфоритов являются минералы группы апатита, составляющие от 40 до 75% всей массы породы. Редкие земли, как и уран, вероятно, входят в состав этих минералов, изоморфно замещая в них кальций. Компенсация валентностей при этом может происходить за счет параллельного замещения $[\text{PO}_4]^{3-}$ на $[\text{SiO}_4]^{4-}$ или $(\text{OH})^{1-}$ на O^{2-} . Иногда отмечается присутствие в фосфоритах тонкодисперсных водных фосфатов редких земель типа черчита — рабдофанита. Содержание редкоземельных элементов в некоторых фосфоритах характеризуется следующими данными (в весовых процентах от суммы редких земель):

La— 5,0	Ce— 22,0	Pr— 6,0	Nd— 23,0	Sm— 10,3
Eu— 1,6	Gd— 11,7	Tb— 1,5	Dy— 4,2	Ho— 0,7
Er— 4,4	Tu— 0,6	Yb— 0,8	Lu— 0,4	Y— 0,6

Фосфоритовые месторождения чаще всего представлены определенным стратиграфическим горизонтом, находящимся в основании трансгрессивных свит, подстилающихся базальными конгломератами и песчаниками.

По своему происхождению выделяют обычно два типа месторождений: платформенные и геосинклинальные, отличающиеся также по содержанию редких земель.

Платформенный тип характеризуется небольшими размерами, малой мощностью фосфоритовых пластов и небольшим их количеством в фосфатных горизонтах. Представлены эти месторождения главным образом скоплениями фосфоритовых желваков среди глин, песков или песчаников с фосфатным цементом и характеризуются невысоким содержанием фосфорного ангидрида (12—28%). Содержание редких земель в этом типе месторождений достигает 0,5—0,67%. Известны они в мезозойских и кайнозойских отложениях Западной Европы, США и других стран.

Геосинклинальный тип фосфоритовых месторождений характеризуется крупными размерами (выдержанные пласты фосфоритов мощностью от 14 до 30 м), высоким содержанием фосфора (26—32%) и небольшим содержанием редких земель (0,015%). Сюда относятся крупнейшие месторождения Алжира, Туниса, Марокко (Африка), западных штатов США и др.

Рабдофанит-черчитовые пески и песчаники

В последние годы выявлены весьма интересные осадочные редкоземельные образования неогенового возраста, представленные морскими мелководными отложениями — слабоотсортированными песками и песчаниками, пропитанными гидроокислами железа и марганца и часто сцементированными глинистым материалом.

Редкие земли, иттрий и скандий присутствуют в виде мутабильных соединений, возникающих в результате сорбции этих элементов глинистыми минералами и гидроокислами железа.

Среди цемента песчаников в отдельных участках фиксируется обильная вкрапленность собственно редкоземельных минералов, представленных или водными фосфатами элементов цериевой группы (типа рабдофанита $\text{Ce}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), или реже встречающимися аналогичными фосфатами иттриевой группы (черчит, вейншенкит) и карбонатами (лантанит). Эти минералы распределены весьма неравномерно и тесно ассоциируют с лимонитом, асболоном, вадом, пиролюзитом, гуммитом, урановыми слюдами.

Главный рудный минерал — рабдофанит — встречается в виде мелких сферолитов диаметром до 1 мм, обычно покрытых черными пленками окислов марганца и урана.

Содержание редкоземельных элементов в рабдофаните колеблется от 57 до 62%, при составе (в весовых процентах от суммы редких земель, принятой за 100%): La 17; Ce 46,6; Pr 8; Nd 20; Sm 3,4; Eu 0,7; Gd 0,2; Tb 0,2; Dy 1,3; Ho 0,05; Er 0,4; Yb 0,3.

Суммарное содержание редкоземельных элементов в рудных пластах колеблется от тысячных долей процента до 8—10%. Наиболее высокие концентрации редких земель связаны с желез-

ненными и марганцовистыми разновидностями песков и песчаников, а также с галлуазитовыми глинами.

Месторождения рабдофанита и черчита подобного типа известны в СССР, США (Солсбери, в штате Коннектикут) и Германии; также отмечается присутствие в больших количествах этих минералов в лимонито-пиролюзитовых рудах Корнуэлла (Англия), Виргинии (США) и Баварии (Германия).

Битуминовые сланцы

Как известно, черные кремнистые битуминозные сланцы отличаются повышенным содержанием урана, ванадия, редких земель, иногда селена и молибдена. Среди них обычно встречаются в большом количестве мельчайшие включения сульфидов: мельниковита, пирита, марказита. Подобные сланцы широко распространены в целом ряде стран и в некоторых случаях являются источником получения урана, попутно с которым иногда возможно извлечение редких земель.

Костные остатки в глинах и мергелях

Среди мергелей и глин эоцена или олигоцена часто встречаются костные остатки различных рыб и морских животных. В отдельных случаях количество их настолько велико, что выделяются особые горизонты мощностью 1—2 м, протягивающиеся на десятки километров. В этих костных остатках отмечено присутствие повышенных количеств урана, а также высокое содержание редких земель преимущественно цериевой группы. По-видимому, рыбы и морские животные обладают способностью концентрировать в себе уран и редкоземельные элементы. Последние входят в состав минералов группы апатита, из которых и состоят в основном костные остатки.

Содержание редких земель в таких рудных горизонтах колеблется, в зависимости от количества костных остатков в них, в пределах от сотых долей процента до 0,3—0,4%. В концентрации костных остатков количество редких земель достигает 0,8—1%.

МЕТАМОРФОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

До последнего времени на метаморфогенные месторождения редких металлов не обращали должного внимания, и еще 10—15 лет тому назад мы не знали вообще о существовании месторождений редких металлов этого типа. Широкие радиометрические наземные и воздушные поисковые работы, проведенные во всем мире за эти годы с целью выявления урановых месторождений, привели к открытию многочисленных радиометриче-

ских аномалий, многие из которых оказались приуроченными к древним метаморфическим толщам. Детальные исследования урановых, особенно урано-ториевых аномалий, связанных с метаморфогенными образованиями, позволили установить наличие во многих из них редкоземельной минерализации.

Метаморфогенные месторождения редких земель характеризуются огромными размерами, равномерным распределением рудных компонентов на весьма большой площади и наличием нескольких полезных компонентов. В связи с открытием богатых метаморфизованных россыпей, выявлением повышенных содержаний редкоземельных минералов в парагнейсах и мигматитах многих стран мира, метаморфогенные месторождения выдвигаются в ряд крупнейших источников получения всех редкоземельных элементов.

Метаморфогенные месторождения представлены в основном мигматитами, парагнейсами, а также метаморфизованными россыпями с редкоземельной минерализацией.

Мигматиты, парагнейсы и кристаллические сланцы с редкоземельной минерализацией

Монацитовые мигматиты

Наиболее интересными месторождениями этого типа являются известные монацитовые мигматиты Индии, района Траванкур—Кочин. Они протягиваются в виде зоны, длина которой около 1600 м при ширине 30 м, и содержат до 18% монацита. Из этой зоны мигматитов при углублении на 0,3 м можно получить до 900—1800 т монацита [В. Н. Котляр и Б. В. Кристалный, 1958]. Монацитовые мигматиты во многих случаях являются источником образования крупных россыпей различного типа.

Ортит-кейльгауит-монацитовые парагнейсы

В ряде районов среди толщи докембрийских парагнейсов с вкрапленностью редкоземельных минералов (ортита, кейльгауита, монацита, редкоземельного апатита) выделяются отдельные горизонты, к которым приурочены выдержанные по простиранию и на глубину пласты, пластообразные тела или линзы, обогащенные редкоземельными минералами. Обычные акцессорные минералы в таких парагнейсах в отдельных случаях становятся породообразующими и количество их в породе достигает 20—60%. Парагнейсы представлены большей частью плагноклазовыми породами ортит-диопсидовыми и диопсид-магнетитскоаполитовыми.

В последние годы в отдельных районах США в силлиманитовых сланцах в большом количестве обнаружен монацит.

Вовлечение в промышленное использование известных месторождений этого типа и поиски новых позволят резко увеличить сырьевые ресурсы цериевой и иттриевой групп редких земель.

Метаморфизованные россыпи

Редкоземельные минералы нередко содержатся в значительном количестве в метаморфизованных россыпях, имеющих большое потенциальное значение, как крупные источники добычи редких земель.

Эти россыпи имеют различный возраст (обычно древнее четвертичного), характеризуются залеганием в консолидированной осадочной толще, цементированностью слагающего материала и отсутствием связи с современным рельефом.

Браннерит-уранинит-тухолитовые конгломераты

Открытие в последние годы крупнейших месторождений урано-редкоземельных конгломератов в районе Блайнд-Ривер-Алгона (Канада), урано-редкоземельно-золотоносных пластов (так называемых конгломератовых рифов) в Витватерсранд (Южная Африка), и выявление золото-урано-редкоземельного оруденения в конгломератовых рифах Серра Жакобино в Байя (Бразилия) показывает, что в настоящее время выдвигается еще один важнейший промышленный тип месторождений иттриевой группы редких земель.

По данным Стенли Холмса [Stenley Holms, 1958], месторождения этого типа характеризуются огромными размерами и выдержанностью рудоносных конгломератов, удивительной равномерностью распределения рудной минерализации и высоким содержанием полезных компонентов (золота, урана, тория, редких земель).

Все эти месторождения приурочены к площадям развития докембрийских пород, являющихся фундаментом осадочных формаций, в которых залегают рудоносные горизонты. Последние состоят или из выдержанных по простиранию мощных (1,8—9,7 м) конгломератовых пластов, залегающих в кварцитах осадочной серии, или из пластов конгломератов, переслаивающихся с безрудными кварцитовыми линзами различной мощности.

Конгломераты сложены гальками кварцита, роговикового кварца, черного шерла, яшмы и реже гальками гранитоидных пород, цементированными кварцево-сульфидно-серицитовым крупнозернистым песчаным материалом с обильной вкрапленностью пирита и урано-редкоземельных минералов. Главными из них являются браннерит и уранинит, которые вместе с тухолитом, настураном, урановой чернью и другими минералами концентрируются в цементе конгломератов. В виде небольших скоплений

или рудной вкрапленности они встречаются в кварцитах, особенно в полевошпатовых.

Браннерит (метатитанат урана, тория и иттрия) представляет собой рудный минерал, беспорядочно рассеянный в цементе в виде микроскопических скоплений серого и черного цвета. Нередко встречается измененный браннерит с желтой оторочкой, состоящей из смеси анатаза и торогуммита. Браннерит, весьма редкий минерал в других месторождениях, в конгломератах встречается в промышленных количествах и является основным сырьем на редкие земли. Содержание его вместе с другими урановыми минералами колеблется от 0,18—0,27 до 1,8%.

Уранинит встречается в виде полуокатанных микроскопических зерен в цементе конгломератов.

Тухолит присутствует в виде округлых черных образований в тесной ассоциации с пиритом, инкрустируя пустотки или трещинки в песчанике.

Настуран и сажистая урановая чернь являются вторичными образованиями, переотложенными в небольших трещинках в цементе конгломератов. В цементе в небольшом количестве отмечается галенит, сфалерит, шеелит, кобальтин, золото, а также, в виде субмикроскопических выделений, монацит, магнетит, касситерит, хромит, рутил и цирколит.

Урано-редкоземельные конгломераты Блайнд-Ривер являются крупнейшими месторождениями урана. Запасы руд месторождения исчисляются ориентировочно в 150 млн. т. В настоящее время редкие земли и торий из руд не извлекаются; проводятся исследования по разработке технологии извлечения их в качестве попутных компонентов.

Монацитоносные конгломераты

Подобно месторождениям урано-редкоземельных конгломератов, месторождения монацитоносных конгломератов имеют обычно крупные размеры. Конгломераты равномерно минерализованы и приурочены к базальным валунно-галечным отложениям.

Примером таких месторождений являются метаморфизованные древние россыпи монацита, открытые в 1950—1951 гг. в США в районе Пальмер и в бассейне р. Литл-Биг-Хорн [Котляр и Кристальный, 1958].

В этих месторождениях монацитоносные пласты и линзообразные тела галечниковых конгломератов мощностью 0,6—2,4 м переслаиваются с крупнозернистыми кварцитами и другими породами осадочной серии. Цементом рудных конгломератов является песчаный материал, который содержит монацит и в небольшом количестве гематит, магнетит, ильменит и рутил. Среднее содержание монацита в конгломератах колеблется от 0,14 до 1,2%. Эти месторождения рассматриваются как возможный крупный источник редких земель цериевой группы.

Монацитоносные известняки

По данным Аботта [Abott, 1954], в Айдахо (США) обнаружены отдельные кристаллы, а также скопления монацита, спорадически встречающиеся в известковых породах. Редкоземельная минерализация приурочена к пластам мраморов, переслаивающихся с парагнейсами и кристаллическими сланцами широко распространенной формации метаморфических пород докембрийской белтской серии.

С монацитом ассоциируют актинолит, барит, сидерит, апатит, ильменит и магнетит.

Образование монацита в метаморфическом комплексе объясняется миграцией редкоземельных элементов в процессе метаморфизма песчаниковых и аргиллитовых отложений белтской серии в более благоприятную среду фосфорсодержащего известняка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение некоторых особенностей геохимии редких земель и закономерностей распределения редкоземельных элементов в различных типах месторождений позволяет сделать ряд выводов, важных для направления дальнейших поисковых работ.

1. Редкоземельные элементы концентрируются в различных типах магматогенных, осадочных и метаморфогенных месторождений. Однако до настоящего времени, несмотря на наличие многочисленных крупномасштабных месторождений разнообразного генезиса, мировая промышленность базируется в основном на разработке монацитовых россыпей и некоторых типов эндогенных месторождений (бастнезит-кальцитовые жилы, пегматиты с метамиктными титано-тантало-ниобатами). Объясняется это в основном тем, что многие весьма перспективные типы месторождений были выявлены только в самые последние годы.

2. Все редкоземельные месторождения являются комплексными и содержат несколько полезных компонентов. Редкоземельные элементы могут входить как в состав рудных минералов, перерабатываемых с целью извлечения других элементов, например, тория (монацит), ниобия (лопарит, пирохлор), титана, (перовскит, кнопит), урана (самарскит, эвксенит, браннерит, бетафит и др.), так и образовывать свои собственные соединения, являющиеся постоянными спутниками многих других рудных минералов (например, бастнезит в железорудных месторождениях).

Редкие земли могут извлекаться в значительных количествах, как попутные компоненты, при комплексной переработке следующих типов руд:

а) некоторых урановых (урансодержащие фосфориты, угли, битуминозные сланцы, ураноносные конгломераты с браннеритом, урансодержащие титано-тантало-ниобаты);

б) ториевых (все типы монацитовых месторождений, торитовые и ловчорритовые руды);

в) целого ряда ниобиевых (лопариты, фергюсониты, эвксениты, приориты и др.);

г) некоторых титановых (кнопитовые и перовскитовые руды);

д) отдельных циркониевых (эвдиалиты, циртолиты, малаконы);

е) фосфорного сырья (апатиты, фосфориты);

ж) флюоритовых руд (примеси редких земель во флюоритах, попутное извлечение бастнезита из флюорито-барито-карбонатных руд);

з) отдельных железных (сидеритовые и гематитовые руды с бастнезитом, паризитом, монацитом);

и) свинцовых и молибденовых (иттропаризит, монацит и ксенотим в галенито-молибденитовых рудах);

к) оловянных и вольфрамовых (ксенотим в месторождениях сульфидно-касситеритовой формации);

л) золотых (золото-настурано-браннеритовые конгломераты).

Таким образом, рассматриваемая проблема в значительной степени может быть решена за счет попутного извлечения редких земель из различных типов месторождений других полезных ископаемых. В связи с этим решение проблемы редких земель зависит в первую очередь от разработки экономически выгодных схем технологической переработки комплексных руд.

3. Из всех многочисленных редкоземельных минералов наилучшими рудами, отличающимися наиболее высоким содержанием редких земель и сравнительно простой технологией переработки, являются:

Основные рудные минералы редких земель цериевой группы (лантана, церия, неодимия)

{ Бастнезит
Паризит
Монацит

Рудные минералы, наиболее обогащенные самарием и гадолинием

{ Самарскит
Эвксенит
Гадолинит

Основные рудные минералы редких земель иттриевой группы (иттрия, диспрозия, эрбия, тулия, иттербия)

{ Приорит
Эвксенит
Фергюсонит
Ксенотим
Иттропаризит

Соответственно с этим ведущими промышленными типами собственно редкоземельных месторождений в настоящее время можно считать следующие:

Монацитовые месторождения

Россыпи (морские, аллювиальные).
Метаморфизованные россыпи.

Бастнезит-паризитовые месторождения

Гидротермальные бастнезит-флюорит-барит-карбонатные образования.

Гидротермальные бастнезит-флюорит-гематитовые образования.

Редкоземельные карбонаты.

Кора выветривания на карбонатизированных щелочных породах с гипергенным бастнезитом.

Фергусонит-приорит-эвксенитовые месторождения

Урано-редкоземельные гранитные пегматиты.

Редкоземельные пегматиты щелочных гранитов.

Россыпи аллювиальные и делювиально-аллювиальные.

Альбититы, связанные со щелочными и субщелочными гранитоидами.

Ксенотимовые месторождения

Россыпи аллювиальные.

Иттропаризитовые месторождения

Гидротермальные полиметаллические месторождения с иттропаризитом, ферриторитом, монацитом, паризитом, флюцеритом, малаконом.

4. Эндогенные месторождения редких земель генетически связаны как с гранитными, так и со щелочными интрузивными комплексами.

При рассмотрении поведения редких земель в магматогенном процессе необходимо учитывать, что из всех петрогенных элементов к редким землям ближе всего стоит кальций, который легко ими замещается. Поэтому геохимическая история редкоземельных элементов в эндогенном процессе в значительной степени определяется исходной концентрацией кальция в магматическом расплаве.

В ультраосновных — щелочных породах (типа мельтейгита — ийолита — ургита), сильно обогащенных кальцием, редкие земли в повышенном количестве входят в состав аксессуарных и породообразующих минералов (лопарит, перовскит, апатит, сфен, эвдиалит и многие другие) магматических пород и связанных с ними пегматитов. Редкие земли рассеиваются обычно по кальциевым и циркониевым минералам. В сравнительно редких случаях, при особых условиях формирования интрузий, происходит обогащение отдельных участков или горизонтов массивов (в стратифицированных интрузиях) аксессуарными редкоземельными минералами и образование весьма своеобразных лопаритовых или эвдиалитовых месторождений.

В случае проявления постмагматических пневматолито-гидротермальных процессов (карбонатизация и др.), метасоматически развивающихся по ультраосновным — щелочным породам, происходит накопление редкоземельных элементов в кальцитовых метасоматических образованиях, а при дальнейшем замещении их доломитовыми; анкеритовыми или сидеритовыми породами редкие земли входят в состав фторкарбонатов и монацита.

Необходимо подчеркнуть, что вследствие большей основности элементов цериевой группы в ультраосновных — щелочных интрузивных комплексах и связанных с ними постмагматических образованиях концентрируются главным образом лантан, церий, неодимий и празеодимий, тесно ассоциирующиеся со стронцием и барием. Только в циркониевых минералах (эвдиалит и др.) наблюдается незначительное накопление самария и элементов иттриевой группы. Поэтому в ассоциации с ультраосновными — щелочными породами встречаются месторождения, содержащие только элементы цериевой группы.

По-иному ведут себя редкоземельные элементы в кислых — щелочных интрузивных комплексах, сильно обедненных кальцием. В этом случае редкоземельные элементы не столько рассеиваются среди минералов пород (нефелиновых или щелочных сиенитов), сколько накапливаются в значительных количествах в постмагматических щелочных растворах. При развитии процессов альбитизации нефелиновых или щелочных сиенитов, а также вмещающих их осадочно-метаморфических пород, происходит выделение редкоземельных минералов. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что если с постмагматическими образованиями ранних интрузивных фаз рассматриваемых комплексов связана концентрация редкоземельных элементов цериевой группы (образование в альбититах пирохлора, бритолита), то с пневматолито-гидротермальными процессами наиболее поздних дифференциатов связано накопление элементов иттриевой группы (появление в альбититах фергусонита, приорита, эвксенита, гадолинита, ксенотима и др.). Следует подчеркнуть, что наиболее высокие концентрации элементов иттриевой группы обычно связаны с поздними кислыми отщеплениями субщелочных и щелочных гранитных интрузий (аляскитовые граниты, субщелочные граниты и граносиениты), которые по своему петрографическому составу весьма близки к поздним дериватам нормальных гранитных интрузий. Поэтому при поисках месторождений, богатых редкоземельными элементами иттриевой группы (в частности, иттрия, тулия, гадолия и других), в районах развития щелочных пород (нефелиновых и щелочных сиенитов) необходимо обращать особое внимание на появление поздних малых интрузий, представленных штоками, куполами и небольшими массивами мелкозернистых субщелочных или аляскитовых гранитов.

В ходе формирования гранитных интрузий редкие земли частично входят в состав аксессуарных минералов (монацит, ксено-

тим, апатит или ортит, сфен), а частично накапливаются в пегматитовом процессе. По-видимому, существует определенная зависимость между составом аксессуарных минералов гранитов и нахождением в пегматитах связанных с ними редких земель высокой концентрации. Следует также указать, что пневматолито-гидротермальные образования, сопровождающие нормальные биотитовые граниты или гранодиориты, обычно обеднены редкими землями, в отличие от аналогичных образований, связанных со щелочными интрузивными комплексами.

5. Изучение поведения редкоземельных элементов в магматическом, пегматитовом и гидротермальном процессах позволяет установить следующую общую закономерность: в ходе развития всех этих процессов происходит накопление на поздних этапах элементов иттриевой группы по отношению к цериевой. Эта закономерность проявляется в том, что более поздние интрузивные фазы пород содержат большее количество иттриевых земель, нежели более ранние; по мере развития пегматитового, пневматолито-гидротермального и гидротермального процесса минералы, обогащенные цериевыми землями, сменяются минералами, концентрирующими иттриевые земли.

В связи с этим отношение иттрия к сумме всех редких земель, а также отношение суммы редких земель иттриевой группы к сумме земель цериевой группы закономерно меняется по мере развития рассматриваемых процессов, так же как меняется и соотношение между отдельными редкоземельными элементами. Указанные соотношения могут быть использованы как характерные геохимические индикаторы.

6. При проведении поисковых работ следует обратить особое внимание на появление гидротермальных месторождений, представленных карбонатными, гематитовыми и альбит-эгириновыми телами с флюоритом и бастнезитом, поскольку этот тип отличается большими запасами, хорошим качеством руд и наличием ряда важнейших полезных компонентов. Следует учитывать, что в подобных месторождениях фторкарбонаты редких земель типа бастнезита — паризита легко могут быть пропущены. Важным поисковым признаком подобных месторождений является широкое развитие в них темно-фиолетового флюорита, сопровождаемого иногда баритом. Эти гидротермальные образования, по-видимому, связаны с массивами щелочных сиенитов и шонкинитов, хотя они могут отходить от них на значительные расстояния. Все флюоритовые проявления, появляющиеся вблизи щелочных массивов, необходимо ревизовать на редкие земли.

7. В условиях гипергенеза в щелочной среде происходит накопление редкоземельных элементов, благодаря чему отмечаются резко повышенные концентрации редких земель в коре выветривания, развивающейся на щелочных породах, особенно если последние были карбонатизированы. В связи с этим необходимо де-

тально изучать кору выветривания, образующуюся на щелочных породах.

Важной задачей является также изучение поведения редких земель в условиях гипергенеза и выяснение путей их миграции. Поскольку некоторые редкоземельные элементы постоянно улавливаются спектральными методами в делювиальных отложениях, почвах, растениях, то встает вопрос о возможности применения металлометрических методов поисков редкоземельных месторождений. Однако эта задача не может быть выполнена без разработки ускоренных методик определения малых содержаний различных редкоземельных элементов.

8. Как установлено за последние годы, редкие земли накапливаются в биогенных образованиях, в частности, в костях многих организмов, в битумах и в углях. В связи с этим необходимо обратить особое внимание на изучение с этой точки зрения биогенно-костных остатков, а также асфальтов, битумов, золы углей и др.

Необходимо продолжать изучение современных и древних погребенных морских прибрежных отложений с целью выявления россыпей монацита, ильменита и циркона. Следует также учесть открытие в последние годы древних богатых, сильно метаморфизованных россыпей и конгломератов с ураново-редкоземельной минерализацией.

9. Для всех месторождений необычайно характерна тесная связь редких земель с ураном и торием. Даже в тех случаях, когда последние элементы и не представляют практического значения, они постоянно в виде примеси присутствуют во всех редкоземельных минералах, благодаря чему редкоземельные месторождения всегда характеризуются повышенной радиоактивностью.

Это обстоятельство важно для проведения поисковых работ. Основным и ведущим методом поисков редкоземельных месторождений является радиометрический метод.

БИБЛИОГРАФИЯ ПО ВОПРОСАМ ЭКОНОМИКИ, ГЕОЛОГИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Общие сведения. Физические и химические свойства, методы диагностики, области применения и вопросы экономики

- Бондарев К. Т., Дубровский В. А. Применение в стекольной промышленности препаратов редких земель. Стекло и керамика, 1958, № 2, стр. 21—24.
- Вайнштейн Э. Е. Редкие земли и их место в естественной системе химических элементов. Природа, 1948, № 6, стр. 7—21.
- Виккери. Производство, анализ и применение лантаноидов. 1953. В кн.: «Редкоземельные металлы». Изд-во иностр. лит., М., 1957, стр. 395—401.
- Виноградова Н. А. Ускоренный метод анализа лопаритовых концентратов. Завод. лабор., 1945, № 2/3, стр. 223—226.
- Вольфович С. И. Выделение редких земель из апатита при его кислотной переработке. Докл. АН СССР, нов. сер., 1939, т. 25, № 2.
- Грум-Гржимайло С. В. Спектральный окуляр и его применение для быстрого определения редких земель в минералах. М., Госгеоллиздат, 1945.
- Дробков А. А. Влияние радиоактивных элементов и редких земель на урожай и увеличение каучука у коксагыза. Докл. АН СССР, 1941, т. 32, № 9.
- Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. Гостехиздат, 1953, стр. 456.
- Зайдель А. Н. Люминесценция растворов солей редких земель. Изв. АН СССР, сер. физ., 1945, т. 9, № 4—5, стр. 329—334.
- Иверонова В. И., Тарасова В. П., Уманский М. М. Структуры соединений редкоземельных элементов. Вестн. МГУ, 1951, № 8, стр. 37—60.
- Инструкция по применению классификации запасов к коренным месторождениям тантала, ниобия, циркония, гафния, бериллия, лития, рубидия, скандия и редких земель. М., Госгеолтехиздат, 1955.
- Иост Д., Рессель Г., Гарнер Н. Редкоземельные элементы и их соединения. Изд-во иностр. лит., 1945.
- Книпович Ю. Н. Редкоземельные элементы. В кн.: «Анализ минерального сырья». Л., 1956, стр. 721—744.
- Коган Б. И. Цены на редкие элементы в капиталистических странах. Цветные металлы, 1956, № 10, стр. 89.
- Коган Б. И. Применение редких земель в промышленности (по данным иностранных журналов). Бюлл. научн.-техн. информ. (МГ и ОН СССР), 1957, № 5, стр. 24—27.
- Коган Б. И. Редкоземельные элементы тулий и прометий приобретают техническую ценность. Цветные металлы, 1957, № 6, стр. 92.
- Комиссарова Л. Н., Плющев В. Е. Современное состояние потребления редкоземельных металлов и их соединений. В кн.: «Редкоземельные металлы». Изд-во иностр. лит., М., 1957, стр. 5—20.
- Кузнецов В. И. Цветная реакция на редкоземельные элементы. Журн. аналит. хим., 1952, т. 7, вып. 4, стр. 226—32.

Кульберг Л. М., Амброжий М. Н. Открытие некоторых редкоземельных элементов при их совместном присутствии. Журн. аналит. хим., 1952, т. 7, вып. 4, 233—38.

Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Изд-во иностр. лит., М., 1954, стр. 1—396.

Либман Э. П. Редкие земли в промышленности. Редкие металлы, 1936, № 6.

Либман Э. П. Редкие земли. М.—Л., Госгеоллиздат, 1948. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 51, стр. 52.

Ломас. Экономическое значение редкоземельных элементов. 1953. В кн.: «Редкоземельные металлы». Изд-во иностр. лит., М., 1957, стр. 402—405.

Магакьян И. Г. Рассеянные и редкоземельные металлы. Изд-во АН Арм. ССР, Ереван, 1957, стр. 1—50.

Новоселова А. В. Редкие металлы и их применение. Изд. «Знание», М., 1957, сер. IV, № 20.

О производстве редкоземельных элементов в США. БИКИ, 1955, № 107.

О сплавах плутония с редкоземельными металлами. Атомная энергия, 1957, № 2, стр. 205.

Остроумов Э. А., Астанкина А. А., Шохор Т. Г. Метод определения редких земель в морских отложениях. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1956, т. 19, стр. 297—303.

Поляков П. М., Русанов А. К. Спектрографический анализ редкоземельных элементов. Завод. лабор., 1957, т. 23, № 5, стр. 564—569.

Пост, Бивер. Применение редкоземельных металлов и их соединений при выплавке нержавеющей стали. 1953. В кн.: «Редкоземельные металлы». Изд-во иностр. лит., М., 1957, стр. 406—408.

Применение радиоактивных изотопов в промышленности, медицине и сельском хозяйстве.

Прибрам К. О флюоресценции флюорита и двухвалентных редких земель. Докл. АН СССР, нов. сер., 1947, т. 56, № 4, стр. 359—362.

Протопопов В. Н. Определение рентгеноспектральным анализом редких земель в минерале хлопините. Зап. Всер. минер. о-ва, 2-я сер., 1937, ч. 66, вып. 3, стр. 432—440.

Протопопов В. Н. Рентгеноспектроскопическое определение редких земель в некоторых минералах и породах Кольского полуострова. Зап. Всер. минер. о-ва, 2-я сер., 1941, ч. 70, № 2, стр. 127—144.

Ранкама К. Изотопы в геологии. Изд-во иностр. лит., М., 1956.

Редкоземельные металлы. Сб. статей. Перевод иностр. научн.-техн. периодич. лит-ры. Под редакцией и со вступит. ст. Комиссаровой Л. Н. и Плющева В. Е., Изд-во иностр. лит., М., 1957, стр. 1—419.

Редкие металлы капиталистических стран. Статистический справочник. М., Центр. ин-т информ. цвет. мет. Главнипроект, 1958, стр. 1—112.

Редкоземельные элементы (получение, анализ, применение). Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 1—331.

Руприх М. Получение редких земель из хибинского апатитового концентрата. Химия и химич. технология. Переводы из иностр. период., лит-ры, стр. 3, 41—44, 1958.

Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А. Способы разделения редкоземельных элементов. Успехи химии, 1947, т. 16, вып. 4, стр. 461—489.

Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А. О комплексообразовании редкоземельных элементов. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1949, № 1, стр. 44—55.

Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А. Новое в способах разделения редкоземельных элементов. Успехи химии, 1955, т. 24, вып. 3, стр. 260—274.

Рябчиков Д. И., Терентьева Е. А., Склеяренко Ю. С. Аналитическая химия редких земель и сопутствующих им элементов. Успехи химии, 1947, т. 16, вып. 4.

Савицкий Е. М. Редкие металлы. Природа, 1956, № 4, стр. 24.

Салье Е. А. Редкие земли и редкие металлы. В кн.: Труды первой Заполярной геол.-развед. конференции. Л.—М., Новос. 1933, стр. 71—78.

Синклер У. Е. Возросшее значение редких элементов. МГ и ОН СССР. Бюлл. науч.-техн. информ., 1957, № 2 (7).

Сонгина О. А. Редкие металлы. М., 1955.

Терентьева Е. А. Редкоземельные элементы. Природа, № 4, 1952, стр. 71—82.

Терентьева Е. А. Комплексные соединения редкоземельных элементов. Успехи химии, 1957, т. 26, № 9, стр. 1007—1035.

Тромб, Лорье. Процесс разделения редкоземельных элементов локализации и ионообменной смоле. 1953. В кн.: «Редкоземельные металлы». Изд-во иностр. лит., М., 1957, стр. 166—167.

Туранская Н. В. Разработка методов рентгеноспектрального анализа редкоземельных элементов и их применение для геохимии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук. М., Ин-т геохимии и анализ. химии им. Вернадского АН СССР, 1958.

Унковская В. А. Редкие земли и торий. Л., 1927, стр. 457—480.

Филянд М. А., Семенова Е. И. Свойства редких элементов (справочник). М., 1953.

Хевеши Г. Редкие земли с точки зрения строения атома. Госхимиздат, Л., 1929, стр. 1—169.

Ченцов И. Г. Выделение редких земель из хибинских апатитов, М., Изд-во АН СССР, 1931, стр. 3.

Шеллер В., Поуэлл А. Анализ минералов и руд, содержащих редкие элементы. Л., 1928.

Эванс. Применение редкоземельных элементов в металлургии. 1954. В кн.: Редкоземельные металлы. Изд-во иностр. лит., М., 1957, стр. 409—416.

Юди М. К. Редкоземельные элементы. В кн.: Ядерные реакторы. Материалы для ядерных реакторов. Изд-во иностр. лит. 1956, стр. 183—193.

Янцимирский К. Е. Вычисление потенциалов ионизации некоторых лантанидов при помощи уравнения Капустинского. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1948, № 5, стр. 554—555.

Янцимирский К. Е. Энергетика ионов лантанидов. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 6, 1949, стр. 648—652.

Янцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. Изд-во АН СССР, М., 1951, стр. 1—251.

Янцимирский К. Б. Устойчивость комплексных соединений в водных растворах. Успехи химии, 1953, т. 22, № 4, стр. 410.

Banks Ch. V., Klingman D. W. Spectrophotometric determination of rare earth mixtures. Anal. Chim. Acta, 1956, v. 15, 356—363.

Baroch Ch. T. Rare earths. Eng. and Min. J., 1957, v. 158, N 2, p. 107.

Berman S. Determination of yttrium, lanthanum, cerium, neodymium and ytterbium in test samples granite G-1 and diabase W-1 by a combined chemical-spectrochemical technique. Geoch. et Cosmoch. Acta, 1957, v. 12, p. 271—272.

Brauer G., Grdinger H. Uber heterotype Mischphasen bei Seltenerdenoxyden. I. Zs. anorg. allg. Chem., 1954, Bd. 276, H. 5—6, s. 209—226.

Buck K. L. Selected annotated bibliography of thorium and rare-earth deposits in the United States including Alaska. U. S. Geol. Surv. Bull., 1957, N 1019-F, p. 517—410.

Erdey L., Kálmán L., Almássy A. Determination of the group of rare earth metals. Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae, 1955, t. 6, f. 1/2, 173—182.

Hein F. Chemische Koordinationslehre. Leipzig, 1954, 1—683.

Heinrich, E. Wm. Economic geology of the yttrium-group elements. Econ. Geol., v. 51, N 1, 1956, p. 115.

Indian Minerals, v. 8, N 4, 1954, p. 297—307.

Kremers H. E. The rare earth industry. Journ. Electroch. Soc., 1949, v. 96, N 3, p. 152—157.

Kremers H. E. Rare earth metals. In: Rare metals handbook. New-York, 1954, p. 329—46.

Lamb F. D. Rare earths. Eng. and Min. Journ., 1956, v. 157, N 2, p. 111.

Lindsay. The rare earths—a new frontier. Materials and Methods, v. 44, N 4, 1956, p. 26.

Mining Journal, v. 249, N 6378, 1957.

Moeller Th., Kremers H. E. The basicity characteristics of Sc, Y and the rare earth elements. Chem. Rev., 1945, v. 37, N 1, p. 97—159.

Pray L. C. Rare earth elements. Mineral Inform. Service California, 1957, v. 10, N 6, p. 1—11.

Rose H. J., Murata K. J., Carron M. K. A chemical—spectrochemical method for determination of rare earth elements and thorium in cerium minerals, Spectrochim. Acta, 1954, v. 6, p. 161—168.

Venkataramaniam M., Raghawa Rao Bh. S. V. Separation of thorium from ceria laths and its application to the analysis of monazite. Analyst, 1950, v. 75, N 895, p. 553—54.

Waring C. L., Mela H. Method for determination of small amounts of rare earths and thorium in phosphate rocks. Anal. chem., 1953, v. 25, N 3, p. 432—35.

Минералогия

Александров В. Б. О поликрезе из альбититов. Тр. Инст. минер. геохимии и кристаллохимии ред. элементов АН СССР, 1957, вып. 1, стр. 70—76.

Алимарин И. П. О химическом анализе бастнезита. В кн.: Редкоземельные минералы Кыштымской дачи. М., 1930, стр. 47—57.

Алимарин И. П. Химический состав чевкинита. Докл. АН СССР, 1935, т. 1, № 9, стр. 648—653.

Алимарин И. П., Зильберминц В. А., Книппович Ю. И., Кузнецова Е. А. Редкоземельные минералы Кыштымской дачи. М., Гостех. изд-во, 1930.

Барсанов Г. П. Исследование некоторых малоизученных редкоземельных минералов Ильменских гор. Зап. Всеросс. минерал. об-ва, 2 сер., 1944, ч. 73, № 2/3.

Барсанов Г. П. Ампагабент из Елисеевского месторождения (УССР). Докл. АН СССР, 1945, т. 48, № 2.

Барсанов Г. П. Самарскит. В кн.: Минералы Ильменского заповедника. М.—Л., 1949, стр. 450—459.

Барсанов Г. П. Фергусонит. В кн.: Минералы Ильменского заповедника. М.—Л., 1949, стр. 439—442.

Барсанов Г. П. Эшинит. В кн.: Минералы Ильменского заповедника. М.—Л., 1949, стр. 463—475.

Белов В. Монацит из района Вишневых гор в Среднем Урале. Зап. Всеросс. минерал. об-ва, 1937, ч. 64, № 4, стр. 648—650.

Бельков И. В. Иттревая минерализация амазонитовых пегматитов щелочных гранитов Кольского полуострова. Сб.: Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова, 1958, вып. 1, стр. 126—139.

Бельков И. В., Волкова М. И. Чевкинит из пегматитовых жил района Западных Кейв на Кольском полуострове. Сб.: Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. 1958, вып. 1, стр. 140—145.

Болдырев А. К. Кристаллографическое исследование чевкинита. Изв. Росс. АН, 1924, стр. 257—288.

Бонштедт Э. М. О новых минералах группы мозандрита из Хибинских тундр. Изв. АН СССР, 1926, стр. 1181—1198.

Бонштедт-Куплетская Э. М. Новая находка кюпитита на Кольском полуострове. Зап. Всеросс. минер. об-ва, 2-я сер., 1944, ч. 73, № 2/3, стр. 165—166.

Бонштедт-Куплетская Э. М. Некоторые данные о минералах группы перовскита. Сб.: Вопросы геохимии, минералогии и петрографии. М.—Л., 1946, стр. 43—51.

Бонштедт-Куплетская Э. М. Новые минералы. Зап. Всеросс. минерал. об-ва, 1957, т. 86, № 3, стр. 375—381.

Бонштедт-Куплетская Э. М. Новые минералы. Зап. Всес. минерал. об-ва, 1958, ч. 87, вып. 1.

Бонштедт-Куплетская Э. М., Бурова Т. А. Ферсмит — новый кальциевый ниобат из пегматитов Вишневых гор (Средний Урал). Докл. АН СССР, нов. сер., 1946, т. 52, № 1.

Бонштедт-Куплетская Э. М., Прокопенко Н. М. Ортит из гранитов с рч. Басы-Джия в Северной Киргизии. Зап. Всеросс. минерал. об-ва, сер. 2, 1946, ч. 75, вып. 3, стр. 173—180.

Борнеман-Старынкевич И. Д. Анализ и химическая формула эшнитита. Докл. АН СССР, 1941, т. 30, № 3.

Борнеман-Старынкевич И. Д. О химической природе мурманита. Сб.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.—Л., 1946.

Боровский И. Б. Изучение состава некоторых редкоземельных минералов. Сб.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1946.

Бородин Л. С., Казакова М. Е. Ирнит — новый минерал из группы перовскита. Докл. АН СССР, 1954, т. 97, № 4.

Бородин Л. С., Казакова М. Е. Беловит — новый минерал из щелочных пегматитов. Докл. АН СССР, 1954, т. 96, № 3.

Бородин Л. С., Назаренко И. И. Химический состав пирохлора и изоморфные замещения в молекуле $A_2B_2X_7$. Геохимия, 1957, № 4.

Бородин Л. С., Назаренко И. И. Эвдиалит из щелочных пород Турьего мыса и химическая формула эвдиалита. Докл. АН СССР, 1957, т. 112, № 2.

Бородин Л. С., Назаренко И. И., Рихтер Г. А. О новом минерале цирконолите — сложном окисле типа AB_3O_7 . Докл. АН СССР, 1956, т. 110, № 5, стр. 845—848.

Быкова В. С. Химический состав ловозерского лопарита и метод его анализа. Докл. АН СССР, 1941, т. 33, № 2, стр. 134—138.

Галахов А. В. Ловчорритсодержащие жилы восточной части горы Эвслогчорр в Хибинах. Сб.: Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова, 1958, вып. 1, стр. 165—180.

Герасимовский В. И. Нюдит — новый минерал Ловозерских тундр. Докл. АН СССР, нов. сер., 1941, т. 32, № 7, стр. 496—498.

Гинзбург А. И., Горжевская С. А., Ерофеева Е. А., Сидоренко Г. А. О химическом составе кубических титано-тантало-ниобатов. Геохимия, 1958, № 5, стр. 486—500.

Григорьев Ив. Ф. и Доломанова Е. И. Смирновскит — новый минерал из группы водных фторо-силико-фосфатов тория. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 5, стр. 607—621.

Дорфман М. Д. Новые данные по минералогии Юкспора в Хибинских тундрах. Сб.: Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова, 1951, вып. 1, стр. 146—164.

Иванов А. А., Боровский И. Б., Ярош И. А. Пирохлор Вишневых гор на Урале. Зап. Всеросс. минерал. об-ва, 2-я сер., 1944, ч. 73, № 1, стр. 56—58.

Иовчев Э. С., Культинасов С. В., Пятнов В. И. Хлопниты в пегматитах Заганского хребта. Мин. сырье, № 9, 1937, стр. 6—15.

Казидин Ю. В. Ферутит и давидит. В кн.: Кристаллография. М., 1956, в. 5, стр. 167—178.

Калита А. П. О составе обручевита — гидратированной урано-иттриевой разновидности пирохлора. Докл. АН СССР, 1957, т. 117, № 1, стр. 117—120.

Книпович Ю. Н. О химическом составе лессингита и церита из Кыштымского округа. В кн.: Редкоземельные минералы Кыштымской дачи, М., 1930, стр. 43—46.

Комков А. И. О фергусоните. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 4, стр. 432—444.

Костылева Е. Е., Казакова М. Е. Ортит месторождения Бектау-Ата в Казахстане. Докл. АН СССР, 1948, т. 56, № 3, 285—287.

Крыжановский В. И. Чевкинит из Ильменских гор. Б. М., 1924.

Крыжановский В. И. Чевкинит. В кн.: Минералы Ильменского заповедника, М.—Л., 1949, стр. 393—398.

Кузнецов И. Г. Лопарит, новый редкоземельный минерал Хибинских тундр. Изв. Геол. Ком., 1925, т. 44, № 6, стр. 672—691.

Кузьменко М. В., Казакова М. Е. Ненадkevичит — новый минерал. Докл. АН СССР, 1955, т. 100, № 6, стр. 1159—1160.

Куплетский Б. М. Кнопит в породах основной магмы. Изв. АН СССР, 1936, № 1, стр. 105—109.

Кураев Н. Монацит на речке Глинянке в Уфалейском районе на Южном Урале. Разв. недр., 1939, № 1, стр. 64.

Кухаренко А. А. О заметке А. Н. Лабунцова «О кристаллах флоренсита». Тр. минерал. музея АН СССР, 1950, вып. 2). Зап. Всес. минер. об-ва, 1951, 2 сер., вып. 3, стр. 238.

Лабунцов А. Н. О кристаллах флоренсита. Тр. минерал. музея АН СССР, 1950, вып. 2.

Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. Изд-во АН СССР, М., 1937, стр. 1—553.

Нефедов Е. И. Некоторые вновь обнаруженные минералы в пегматитах Адуи-Чолона (Забайкалье). Докл. АН СССР, нов. сер., 1941, т. 32, № 5.

Нефедов Е. И. Новые данные о фергусоните и эвксените. Информ. сборник, Всес. науч.-исслед. геол. ин-т, № 3, 1956, стр. 82—85.

Нечаева Е. А. и Борнеман-Старынкевич И. Д. Бритолит в скарнах Западного Забайкалья. Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1956, ч. 85, в. 4, стр. 509—514.

Павлов П. В. и Белов Н. В. Кристаллическая структура гердерита, датолита и гадолинита. Докл. АН СССР, 1957, т. 114, № 4, стр. 884—887.

Поваренных А. С. К вопросу о сущности метамиктного распада минерала. Зап. Всесоюз. мин. об-ва, ч. 85, № 4, 1956, стр. 592—597.

Поликарпова В. А. Ненадkevит — новый силикат урана. Атомн. энергия, 1956, № 3.

Симонов А. И. Бломстрандин. В кн.: Минералы Ильменского заповедника. М.—Л., 1949, стр. 476—480.

Симонов А. И. Монацит. В кн.: Минералы Ильменского заповедника. М.—Л., 1949, стр. 399—407.

Симонов А. И. Эвксенит. В кн.: Минералы Ильменского заповедника. М.—Л., 1949, стр. 481—492.

Слепнев Ю. С. О минералах группы ринкита. Изв. АН СССР, 1957, сер. геол., № 3.

Соболева М. В., Пудовкина И. Л. Минералы урана. Госгеолтехиздат, 1957.

Туровский С. Д. Редкоземельные минералы месторождения Кутес-Сай и некоторые вопросы геохимии редких земель. Тр. ин-та геол. (Киргизск. филиал АН СССР), 1955, вып. 1, стр. 126—153.

Франк-Каменецкий В. А., Комков А. И. и Нардов В. В. Рентгенометрические данные о флоренситах и койвините. Зап. Всесоюз. мин. фал. об-ва, 1953, стр. 2, ч. 82, вып. 4, стр. 297—301.

Черник Г. П. Несколько слов об одной разновидности иттрограната. Зап. имп. минер. о-ва, 1904, ч. 41, вып. 1, стр. 11.

Черник Г. П. О природе и химическом составе одного нового церитового минерала, сходного с ансилитом. Зап. имп. минерал. о-ва, 1904, ч. 41, вып. 1.

Черник Г. П. О химическом составе совместно найденных монацита и ксенотима. Зап. имп. минерал. о-ва, 1905, ч. 42, вып. 1.

Черник Г. П. Результаты анализа одной американской разновидности иттроцерита и найденного с нею топаза. Зап. имп. минерал. о-ва, 1905, ч. 42, вып. 1.

Черник Г. П. Результаты анализа двух разновидностей гадолинита и найденного в нем включения. Спб., 1906.

Черник Г. П. Результаты исследования химического состава нескольких образцов скандинавских гадолинитов. Спб., 1906.

Черник Г. П. Результаты исследования химического состава паризита и совместно с ним найденного малакона. Зап. имп. минерал. об-ва, 1907, ч. XIV, вып. 2.

Черник Г. П. Результаты химического исследования иттротанталита и ортита, найденных совместно с гадолинитом. Зап. имп. минерал. о-ва, 1908, ч. 45, вып. 1.

Черник Г. П. Результаты исследования химического состава двух разновидностей ортита. Спб., 1908.

Чирва Е. Ф. Результаты кристаллографического и оптического изучения лопарита Хибинских тундр. Тр. Ломоносовского ин-та геохим., крист. и мин., 1937, вып. 10.

Чумаков А. А., Бельков И. В. и Батиева И. Д. Новое месторождение стенструпина в Ловозерских тундрах. Докл. АН СССР, нов. сер., 1947, т. 56, № 4.

Шубникова О. М. Минералы редких элементов и их диагностика, ч. I, М., 1952, 283 стр.

Beck G. Über Funde von Monazit, Xenotim, Autinit und Bazzit an der Grimsel. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitteilungen, 1954, Bd. 34, H. 1, S. 188—89.

Beck G. Über Kainosit und Pseudokristallunde an der Grimsel. Schweiz. mineral. petrogr. Mitteil., 1956, Bd. 36, H. 2, s. 606—608.

Bodenhausen J. W. A. The mineral assemblage of some residual monazite—and xenotime-rich cassiterite deposits of Banka (Indonesia). Proc. Kon. Nederlandse Akad. van weten schappen, 1954, Ser. B, v. 57, N 3, p. 322—328.

Bonatti St., Gottardi G. Nuovi dati sulla perrierite; relazioni tra perrierite, chevkinite ed epidoti. Soc. Mines Italiana, 1954, Bend. an 10.

Bowie S. H. U. and Horne, J. E. T. Cheralite, a new mineral of the monazite group. Mineral. Mag., 1953, v. 30, N 221.

Brgger W. C. and Schetelig V. J. Die Mineralien der süd-norwegischen Granitpegmatitgänge II. Kristiania, Komiss. bei J. Dybwad, 1922, 1 t.

Brgger W. C., Vogt Th., Schetelig J. Die Mineralien der süd-norwegischen Granitpegmatitgänge. — II. Kristiania, Komiss. bei J. Dybwad, 1922, t. 1.

Butler J. R. Rare earths and thorium in lyndochite. Am. Miner., 1957, v. 42, N 9/10, 671—676.

Butler J. R. Rare earths in yttritungstite. Geochim. et Cosmoch. Acta, 1957, v. 12, N 3, 190—94.

Butler J. R. Rare earth in some niobate-tantalate. Miner. Mag. and Journ. of Min. Soc., 1958, v. 31, N 240, 763—780.

Chatterjee N. Struktur-Untersuchungen von natürlichem und künstlichem Yttrifluorit mit Hilfe der Fluoreszenz- und Absorptionsspectren. Zeitschr. f. Kristallog. Miner. u. petr., 1940, Abt. A, Bd. 102, H. 4, s. 245—284.

Dennen W. H. and Shields R. Yttria in zircon. Amer. Miner., 1956, v. 41. Discovery of a new mineral. Indian minerals, 1953, v. 7, N 1, p. 44.

Donney G. Roentgenite $\text{SCeFCO}_3 \cdot 2\text{CaCO}_3$, a new mineral from Greenland. Amer. Miner., 1953, v. 38, N 9/10, 868—870.

Donney G. and Donney J. D. H. Cordylite re-examined (Abstract). Bull. Geol. Soc. Amer., 1955, v. 66, N 12, pt. 2, p. 1551.

Donney G. and Donney J. D. H. The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite, and synchisite. Amer. Miner., 1953, v. 38, N 11/12, 932—963.

Ellsworth H. V. Euxenite-polycrase from Mattawan Township Nipissing district, Ontario. Amer. Miner., 1926, v. 11, N 12, 329—331.

Ellsworth H. V. Lyndochite—a new mineral of the euxenite polycrase group from Lyndoch Township, Renfrew Co., Ontario. Amer. Miner., 1927, v. 12, N 5, 212—18.

Ellsworth H. V. A new analysis Maberly, Ontario euxenite. Amer. Miner., 1927, v. 12, N 10, 365—67.

Ellsworth H. V. Euxenite from Sabine Township, Nipissing district, Ontario. Amer. Miner., 1928, v. 13, N 9, 484—487.

Ellsworth H. V. A mineral related to samarskite from the Woodeox mine, Hybla, Ontario. Amer. Miner., 1928, v. 13, N 2, 63—65.

Ellsworth H. V. A mineral related to samarskite from Parry Sound, Ontario. Amer. Miner., 1928, v. 13, N 2, 66—68.

Fromme J. Der Gadolinit des Radautales. Wien, Hölder, n. d. 3 s.

Frondel C. Mineralogy of thorium. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1956, 300, 567—579.

Foster W. R. Petrographic distinction of xenotime and bastnäsite. Amer. Miner., 1949, v. 34, N 11—12, 830—834.

Gasperin M. Identification aux rayons X des produits obtenus lors de la recristallisation de la bétafite. Bull. Soc. franç. de mineralogie et de cristallographie, 1957, t. 80, N 4/6, 232—234.

Gasperin M., Lagrange R., Loriers I., Sandrea A. Zircon adjacent to the deposit of thortweeite of Befanamo (Madagascar). Bull. Soc. franç. mineral. et crist., 1956, t. 79.

Geijer P. The cerium minerals of Bastnäs at Riddarhyttan. Sveriges geol. undersökning, 1920, ser. C, N 304, Årb. 14, N 6, 24 p.

Glaringbull G. F. and Hey, M. H. A re-examination of churchite. Miner. Mag., 1953, v. 30, N 223, 211—217.

Glass J. J. and Smaley R. G. Bastnäsite. Amer. Miner., 1945, v. 30, N 9—10, 601—615.

Glass J. J., Evans H. T., Carron M. K. and Rose H. Cerite from Mauntain Pass, San Bernardino County, California. Amer. Miner., 1956, v. 41, N 7/8, p. 665.

Goddard E. N. and Glass J. J. Deposits of radioactive cerite near Jamestown, Colorado. Amer. Miner., 1940, v. 25, N 6, 381—404.

Goni J. et Guillemin C. Une espèce minérale discréditée buszite—bastnaésite. Bull. Soc. franç. de mineralogie et de cristallographie, 1953, t. 76, N 1/3, 124—129.

Gordon S. G. Thorium-free monazite from Llallagua Bolivia. Philadelphia, 1939.

Graham R. P. D. and Ellsworth H. V. Cenosite from North Burgess township, Lanark county, Ontario. Amer. Miner., 1930, v. 15, N 6, 205—219.

Graham A. R. Cerianite CeO_2 : a new rare-earth oxide mineral. Amer. Miner., 1955, v. 40, N 7/8, 560—64.

Guillemin C. et Permingeat F. Révue des espèces minérales nouvelles. Bull. Soc. franç. de mineralogie et de cristallogr., 1952, t. 75, N 7/9, 459—470.

Guillemin C. et Permingeat F. Révue des espèces minérales nouvelles. Bull. soc. franç. de mineralogie et de cristallographie, 1954, t. 77, N 7—9, 1260—1278.

Hägele G., Machatschki F. Der britholith ist ein cererden-silikatapatit. Zbl. f. miner. geol. n. palaeont., 1939, Abt. A, N 6, 165—167.

Hanson R. A. and Pearce D. W. Colorado cerite. Amer. mineral., 1941, v. 26, N 2, 110—120.

Heineman R. E. A note on the occurrence of monazite in western Arizona. Amer. Miner., 1930, v. 15, N 11, 536—37.

Heinrich E. Wm. Fluorite—rare earth mineral pegmatites of Chaffee and Fremont Counties, Colorado. Amer. Miner., 1948, v. 33, N 1—2, 64—75.

Hess F. L. Minerals of the rare-earth metals at Baringer Hill, Llano County, Tex. U. S. Geol. Survey Bull., 1908, 340, 286—294.

Hildebrand F. A., Carron M. K., Rose H. J. jr. Re-examination of rhabdophane (scovillite) from Salisbury, Connecticut (abstr.). Bull. Geol. Soc. America, 1957, v. 68, pt. 2, N 12, 1744.

Ho T. L. Note on some rare earth minerals from Bei-yin Obo, Suiyuan. Geol. Soc. China Bull., 1935, v. 14, N 2, 280—282.

Hutton C. O. Allanite from Wilmont Pass, Fiordland, New Zealand. Amer. Journ. Sci., 1951, v. 249, N 3, 208—214.

- Jaffe H. W. Precembrian monazite and zircon from the Mountain Pass rare-earth district, San Bernardino county, California. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1955, v. 66, N 10, 1247—56.
- Jaffe H. W., Evans H. T., Chapman R. W. Occurrence and age of chevkinite from the Devil's Slide fayalite-quartz syenite near Stark, New Hampshire. *Amer. Miner.*, 1956, v. 41, N 5/6, 474—487.
- Jaffe H. W., Meyrowitz R. and Evans H. T. Sanamallite, a new rare earth carbonate mineral. *Amer. mineralog.*, 1953, v. 38, N 9/10, 741—754.
- Kauffman A. J. and Jaffe H. W. Chevkinite (tscheffkinite) from Arizona. *Amer. Miner.*, 1946, v. 31, N 11—12, 582—588.
- Kingsbury A. W. C. The rediscovery of churchite in Cornwall. *Miner. Mag.* 1956, v. 31, N 234, p. 232.
- Koehlin R. Über Bastnäsit, Tysonit und einen merkwürdigen Euklas-krystrall. *Wien, Holder*, n. d. 12 s.
- Lawrence L. J., See G. T., McBride F. and Hofer H. Davites from the Mt. Isa-Cloccurry district, Queensland. *Econ. Geol.*, 1957, v. 52, N 2, 140—48.
- Machatschki F. Sind abukumalit und britholith glieder der apatit-reihe? *Zbl. f. miner. geol. u. palaeont.*, 1939, Abt. A, N 6, 161—164.
- Marble J. P. Allanite from Barringer Hill, Llano County, Texas. *Amer. Miner.*, 1940, v. 25, N 3, 168—173.
- Marble J. P. and Glass J. J. Some new data on thortveitite. *Amer. Miner.*, 1942, v. 27, N 10, 696—698.
- Meigen W. and Hugel E. Über die chemische Zusammensetzung des Dysanalys von Vogtsburg im Kaiserstuhl. *Leipzig u. Hamburg, Voss*, 1913, 7 S.
- Meixner H. Monazit, Xenotim und Zircon aus Apatit führenden Pegmatiten des steirisch-kärntnerischen Altkristalline. *Z. Krist. Miner. Petrogr.*, 1938, Abt. A, B. 99, H. 1; 50—55.
- Meixner H. Neue Mineralfunde aus der Ostmark. *Mitteilungen d. Naturwissenschaft. Vereines für Steiermark*. 1939, Bd 75, 109—112.
- Meixner H. Mineralogische Notizen aus Niederdonau. I. *Zbl. f. Mineral., Geol. u. Paläont.*, 1942, Abt. A, N 10, 177—82.
- Minéraux nouveaux. *Bull. soc. franç de mineral., et de cristallogr.*, 1949, t. 72, N 7—9, p. 457.
- Murdoch J. Notes on some California minerals nuvite-samarските; trona and hanksite; gaylusite. *Amer. Miner.*, 1951, v. 36, N 3/4, 358—62.
- New mineral names. *Amer. Miner.*, 1954, v. 39, N 9/10, 848—852.
- Nitze H. B. C., Monazite and monazite deposits in North Carolina. *N. C. Geol. Surv., Bull.*, 1895, 9, 47 p.
- Omori K. and Hasegawa Sh. Chemical compositions of perthite, ilmenite, allanite and pyroxmangite occurred in pegmatites of a vicinity of Iwazumu town, Iwate Prefecture. *Science reports Tohoku univ.*, 1956, ser. 3 d, v. 5, N 2, 129—137.
- Omori K. and Hasegawa Sh. Mineral containing rare elements from the Hayamadake pegmatite in Tokiwa town, Fukushima Prefecture. *Journ. Japan assoc. mineralogists, petrologists a. economic geologists*, 1957, v. 41, N 1, 1—9.
- Omori K. and Hasegawa Sh. Yttrialite and abukumalite from Iizaka village Fukushima Prefecture. *Science reports Tohoku univ.*, 1953, 3 d ser., v. 4, N 4, 151—155.
- Orcel J., Fauquier D., Foex M. Données nouvelles sur la recristallisation des minéraux métamictes. *C. R. Acad. sci., Paris*, 1955, t. 241, N 9, 658—660.
- Orcel J., Levy Cl. Analyse thermique de la betafite, mineral metamictic. *C. R. Acad. Sci. Paris.*, 1953, t. 236, N 11, 1177—1179.
- Parker R. L. und Branderberger E. Notiz über den Synchysit von Val Nalps. *Schweiz. min. petr. Mitt.*, 1946, Bd. 26, H. 1, 12—18.
- Parker R. L., Quervain F. Gadolinit aus dem Schweizeralpen. *Schweiz. mineral. u. petrogr. Mitteil.*, 1940, Bd. 20, H. 1, 11—16.
- Parker R. und Quervain F. Ein alpines Vorkommen von Keinosit. *Schweiz. u. petrogr. Mitteil.*, 1940, Bd. 20, H. 2, 289—294.
- Parker R. L. und Quervain F. Ein neue Vorkommen von Kainosit in den Schweizer Alpen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitteil.*, 1956, Bd. 36, H. 1, 604—606.
- Parker R. L., Quervain F., Weber F. Über einige neue und seltene Mineralien der Schweizeralpen. *Schweiz. miner. u. petrogr. Mitteil.*, 1939, Bd. 19, H. 2, 293—306.
- Parrish W. Unit cell and space group of monazite (La, Ce, Y) PO₄. *Amer. Miner.*, 1939, v. 24, N 10, 651—652.
- Pecora W. T. and Kerr J. H. Burbankite and calkinsite, two new carbonate minerals from Montana. *Amer. Miner.*, 1953, v. 38, N 11/12, 1169—1183.
- Pellas P. Sur l'établissement de létat metamictic dans la gadolinite. *Bilan énergétique de la recristallisation. C. R. Acad. Sci. Paris*, 1953, t. 236, N 6, 619—621.
- Pellas P. Sur une fergusonite anisotrope de Naegi (Japan). *Bull. Soc. franç. de mineralogie et de cristallographie*, 1954, t. 77, N 1/3, 461—473.
- Permingeat M. Révue des espèces minérales nouvelles. *Bull. Soc. franç. de mineralogie et de cristallographie*, 1950, t. 73, N 7/9, 461—478.
- Permingeat F. Révue des espèces minérales nouvelles. *Bull. Soc. franç. de mineralogie et de cristallographie*, 1951, t. 74, N 4/6, 373—92.
- Permingeat F. Révue des espèces minérales nouvelles. *Bull. Soc. franç. de mineralogie et de cristallographie*, 1952, t. 75, N 4/6, 309—34.
- Pyrochlor. *Ztschr. angewandte Geologie*, 1956, Bd. 2, H. 2/3, 58.
- Rosenqvist I. Th. Samarskit-yttrotantalit ved Bjortjenn i Mykland herred. *Norsk. geol. tidsskrift*, 1949, Bd. 28, H. 1, 40—43.
- Sahama Th. G. and Vähätalo V. The rare earth content of wilkite. *Bull. Commis. geol. Finlande*, 1939, N 125, 97—109.
- Schüller A. Neue Minerale. *Geologie*, 1954, Jg. 3, H. 3, 380—383.
- Shankar J. and Khubchandini P. C. An x-ray study of natural monazite. II Single crystal data on Indian monazite mineral. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1956, Sec. A, v. 44, N 3, 130—33.
- Shaw D. M. Xenotime from St. Siméon, Charlvoix Country, Quebec. *Can. Mineralogist*, 1957, 6.
- Smith W. L., Cisney E. A. Bastnaesite, an accessory mineral in the Redstone granite, from Westerly, Rhode Island. *Amer. Miner.*, 1956, v. 41, N 1/2, 76—81.
- Smith E. S., Kruesi O. Polycrase in New York State. *Amer. Mineral.*, 1947, v. 32, N 9—10, 585—587.
- Takubo J., Nishimura Sh. On tscheffkinite from Kobe-mura, Kyoto Prefecture, Japan. *Kyoto*, 1955, 323—328.
- Takubo J., Tatekawa M. Studies on the minerals containing rare elements (Part 12). Allanite found in Kobe and Mie-mura, Kyoto Prefecture, Japan. *Journ. Geol. Soc. Japan*, 1951, v. 57, N 664, 1—5.
- Ueda T. The crystal structure of monazite (CePO₄). *Kyoto*, 1953, 227—246.
- Ueda T., Nishimura Sh. A consideration of the crystal structure of yttrialite. *Journ. Geol., Soc. Japan*, 1954, v. 60, N 703, 131—137.
- Wambeke L. Présence de priorite dans les monts Kibara et de fergusonite au Ruanda. (Ancienne appellation des deux minéraux: Yttrocrasite). *Bull. Soc. Belge geol., paleontol. et hydrol.*, 1957, t. 66, f. 1, 35—53.
- Watson Th. L. Note on the composition of allanite. *Amer. Miner.*, 1920, v. 5, N 1, 6—7.
- Wuorinen Jalo. Über das vorkommen und die chemische Zusammensetzung der wilkitmineralien. Helsinki, Suomalaisen tiedekatemia kustantama, 1916.
- Wylie A. W. Composition of some Australian monazites. *Australian. J. Appl. Sci.*, 1950, vol. 1, 164—171.
- Wylie A. W. Lanthanum and scandium distribution in Western Australian fergusonite. *Amer. Miner.*, 1954, v. 39, N 7—8, 667—669.
- Young J. A. Keilhautit a guide mineral to the sterling granite gneiss of Rhode Island. *Amer. Miner.*, 1938, v. 23, N 3, 149—152.

Геохимия

Абрамович Ю. М. Формы нахождения редких элементов в земной коре. Уч. зап. Молог. ун-та, 1956, т. 10, № 12, стр. 179—184.

Барсанов Г. П. Геохимическая интерпретация редкоземельных минералов. В кн.: Вопросы минералогии, геохимии, петрографии. М.—Л., 1946, стр. 223—244.

Бонштедт Э. М. Редкие элементы в щелочных массивах Кольского полуострова. В кн.: Междунар. геол. конгресс. Тр. XVII сессии, 1940, т. 5, стр. 186—187.

Борнеман-Старынкевич И. Д. Редкие земли в хибинских апатитах. Сб.: Хибинские апатиты. 1931, т. III.

Борнеман-Старынкевич И. Д. Редкие земли из ловчоррита. Кн.: Хибинские редкие элементы и пирротины, 1933. Сб. 5, стр. 96—99.

Борнеман-Старынкевич И. Д., Боровик С. А. и Боровский И. Б. Редкие земли в растениях и почвах. Докл. АН СССР, 1941, т. 30, № 3.

Боровик С. А. Спектроскопическое определение редкоземельных элементов в некоторых минералах СССР. Докл. АН СССР 1937, т. 14, № 6.

Боровский И. Б., Герасимовский В. И. Редкие земли в минералах. Докл. АН СССР, 1945, нов. сер., т. 49, № 5.

Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И. и Туранская Н. В. Распределение редких земель в монацитах. Докл. АН СССР, 1955, т. 104, № 2, стр. 268—271.

Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И. и Туранская Н. В. Распределение редких земель в монацитах гранитоидов. Докл. АН СССР, 1956, т. 106, № 4, стр. 691—692.

Вайнштейн Э. Е., Сидоренко Г. А., Тугаринов А. И., Туранская Н. В. О соотношении индивидуальных редких земель в гадолините. Геохимия, 1958, № 3, стр. 245—247.

Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И. и Туранская Н. В. О закономерностях в распределении редких земель в некоторых минералах. Геохимия, 1956, № 2, стр. 36—56.

Вернадский В. И. Об элементах редких земель в массивных горных породах. М.—Л., стр. 1929.

Виноградов А. П. Распределение химических элементов в земной коре. Геохимия, 1956, № 1.

Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 1—237.

Гаврилова Л. К., Туранская Н. В. Распределение редких земель в породообразующих и аксессуарных минералах некоторых гранитов. Геохимия, 1958, № 2, стр. 124—129.

Гаврусевич Б. А. и Мятелкин П. В. О распространении редкоземельных и радиоактивных элементов в Прибайкалье. М., Изд-во АН СССР, 1936.

Герасимовский В. И. Геохимия редкоземельных элементов. В кн.: «Редкоземельные элементы». М. Изд-во АН СССР, 1958, стр. 29—41.

Герасимовский В. И., Туранская Н. В. Высокое содержание лантана и церия в минералах апатитовых нефелиновых сиенитов Ловозерского массива (Кольский полуостров). Геохимия, 1957, № 4, стр. 334—337.

Гинзбург А. И. О минералах — геохимических индикаторах и их значении при поисках руд редких металлов в пегматитах. Докл. АН СССР, 1954, т. 98, № 2, стр. 233—235.

Гольдшмидт В. М. Геохимические принципы распределения редких элементов. В сб.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Изд. Ин. лит., 1952, стр. 9—16.

Гольдшмидт В. М. и Томассен Л. Рентгенографические исследования распространения редких земель в минералах. Сб.: Основные идеи геохимии. 1933, вып. 1.

Джаффа Г. В. Роль иттрия и других редких элементов в группе граната. Сб.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Изд. Ин. лит., 1952, стр. 95—105.

Дудыкина А. С. и Семенов Е. И. Ловозерский и Хибинский массивы — редкометалльная биогеохимическая провинция. Сб.: Вопросы минералогии, геохимии и генезиса месторождений редких элементов. Изд-во АН СССР, 1957, вып. 1.

Козлова О. Г. Редкие земли в плавиковых шпатах различных месторождений СССР. Геохимия, 1957, № 1.

Кроль О. Ф. и Гуркина Т. В. К геохимии редких земель. Уч. зап. Казах. ун-та, 1957, сер. геол. и геогр., т. 27, вып. 3.

Лавров В. В. Накопление некоторых химических элементов в ископаемых костях позвоночных. Докл. АН СССР, 1956, т. 108, № 6, стр. 1113—1116.

Мурата, Розе, Каррон. О характере изменений содержания редкоземельных элементов в монаците. 1953. В кн.: «Редкоземельные металлы». Изд. Ин. лит., М., 1957, стр. 32—41.

Никифоров Н. Н. Редкие земли в Свидненските алкални скали. Изв. геол. ин-т Б'елгр. АН 1956, кн. 4, стр. 233—250.

Нокколдс С. Р. и Митчел Р. Л. Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород: исследование связи между основными и рассеянными элементами изверженных пород и их минералов. Сб.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Изд. Ин. лит., 1952, стр. 314—366.

Остроумов Э. А. Редкие земли в глубоководных отложениях Черного моря. Докл. АН СССР, 1953, т. 91, № 5, стр. 1175—1178.

Пап А. М. Особенности распространения некоторых редких и рассеянных элементов в рудах металлических месторождений Дальнего северо-востока СССР. Тр. Всесоюз. Магадан. научн.-исслед. ин-та мерзлот. геол., горн. дела, 1954, 1955, стр. 30—33.

Пап А. И. Редкие и рассеянные элементы в некоторых минералах россыпных месторождений. Колыма, 1957, № 6, стр. 35—36.

Протопопов В. Н. Рентгено-спектроскопическое определение редких земель в некоторых минералах и породах Кольского полуострова. Зап. Всеросс. мин. об-ва, 1941, сер. 2, ч. 70, № 2.

Сахама Т. Г. Рассеянные элементы в породах южной финской Лапландии. Сб.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Изд. Ин. лит., 1952, стр. 228—294.

Семенов Е. И. Изоморфизм и эндокрития редких земель. Геохимия, 1957, № 5, стр. 623—637.

Семенов Е. И., Баринский Р. Л. Особенности состава редких земель в минералах. Геохимия, 1958, № 4, стр. 314—333.

Семенов Е. И. Связь состава редких земель с составом и структурой минералов. Геохимия, 1958, № 5, стр. 452—461.

Слепнев Ю. С. Геохимические особенности ловчоррит-ринколитовых пегматитов Хибинского щелочного массива. Геохимия, 1957, № 5.

Туровский С. Д. Редкоземельные минералы месторождения Кутес-Сай и некоторые вопросы геохимии редких земель. Тр. Ин-та геол. (Киргиз. филиал АН СССР), 1955, вып. 1, стр. 126—153.

Ферсман А. Е. К вопросу о содержании редких земель в апатитах. Докл. Росс. АН, 1924, стр. 42—45.

Ферсман А. Е. Редкие элементы в щелочных массивах Кольского полуострова. Кн.: Хибинские редкие элементы и пирротины. Сб. 5, 1933.

Ферсман А. Е. Редкие элементы Хибинских и Ловозерских тундр, Сб.: Хибинские апатиты, сб. 4, 1933, стр. 95—99.

Хаберландт Х. Значение рассеянных элементов в геохимических исследованиях. Сб.: Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах. Изд. Ин. лит., 1952, стр. 17—40.

Чумаков А. А., Гинзбург И. В. Новая редкометалльная геохимическая провинция на Кольском полуострове. Докл. АН СССР, 1957, т. 114, № 2.

Butler J. R. Rare earths in yttrium-bearing rocks. Geochim. et Cosmoch. Acta, 1957, v. 12, N 3, p. 190—94.

Coats R. R. Uranium and certain other trace elements in felsic volcanic rocks of Cenozoic age in Western United States. Geol. Surv. Prof. Paper, 1956, 300, p. 75—78.

Cornwall R., Rose H. Minor elements in Keweenawan lavas, Michigan. Geochim. et Cosmoch. Acta, 1957, 12.

Dennen W. H. and Shields R. Yttria in zircon. Amer. Miner., 1956, v. 41.

Engel C. C. and Sharp R. Chemical data on desert varnish (abst.). Bull. Geol. Soc. Amer., 1957, v. 68, N 12, pt. 2, p. 1723—1724.

Euqster H. P. Experimental determination of the distribution factor of trace elements. Bull. geol. Soc. Am., 1955, v. 66, N 12, p. 2, p. 1555.

Fenoglio Massimo, Rigault Germano. The geochemistry of europium. Atti. accad. nazl. Lincei Rend., Classe soi. fis., mat. et nat. (Univ. Turin. Italy), 1957, p. 22.

Haberlandt H. Neues vom Scheelit. Tschermarks Miner. u. Petrog. Mitt., 1956, Bd. 5, Hf. 4, 408—411.

Krauskopf K. B. Factors controlling the concentrations on thirteen rare metals in sea-water. Geoch. et cosmoch. Acta, 1956, v. 9, N 1/2, 1—32.

Masursky H. Trace elements in coal in the Red Desert, Wyoming. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1956, 300, p. 439—444.

Minami E. Gehalte an seltenen Erden in europäischen und japanischen Tonschiefern. Brl., Weidmann, 1935 Nachrichten v. d. Ges. d. wiss. zu Göttingen., Math. phys. Kl., Fachgruppe 4, Geologie und Mineralogie, 1935, Bd. 1, N. 14, p. 155—170.

Murata K. J., Rose H. J. and Carron M. K. Systematic variation of rare earths in monazite. Geochim. et Cosmoch. Acta, 1953, v. 4, N 6, p. 292—300.

Murata K. J., Rose H. J., Carron M. K., Glass J. Systematic variation of rare-earth element in cerium-earth minerals. Geoch. et Cosmoch. Acta, 1957, v. 11, N 3.

Olson J. C. Association of rare-earth metals with alkalic rock et Mountain Pass, California and other localities (Abstract). Econ. geol., 1956, v. 51, N 1, p. 123.

Pácal Zdenek. Effect on lanthanide contraction in geochemistry. Geoch. et Cosmoch. Acta, 1957, v. 11, N 1/2, p. 140.

Rankama K. and Sahama Th. G. Geochemistry. University Press, Chicago, 1950, p. 912.

Robinson W. O. The occurrence of rare-earths in plants and soils. Soil sci., 1943, v. 56, N 1, p. 1—6.

Robinson W. O., Bastron H. and Murata K. J. Biogeochemistry of the rare earths with particular reference to hickory trees. (abstr.) Bull. Geol. Soc. Amer., 1957, v. 68, N 12, pt. 2, p. 1786—87.

Sahama Th. G. and Rankama K. Preliminary notes on the geochemical properties of the Maarianvaara granit. Helsinki. Contributions from the mineralogical a. geological Institution of the University of Helsinki, 1938, N 171, p. 4.

Sahama Th. G. and Vähätalo. X-ray spectrographic study of the rare earth in some Finnish eruptive rocks and minerals. Bull. Comm. Geol. Finlande, 1941, 50, n. 126.

Superceanu C. New occurrences of scheelite in the contact deposits of the geochemical province of the banatites 11. Rev. mineral., Bucharest, 1957, 7, p. 230—41.

Месторождения

Александров А. И. Новые месторождения монацита и циркона на Среднем Урале. Сб. «Труды и материалы Свердловского горного ин-та», 1940, в. 5, стр. 110—116.

Антонов Л. Б., Борнеман-Старынкевич Н. Д. и Червинский П. Н. Новые жилы с редкоземельными минералами горы Кукисвумчорр в Хибинских тундрах. Кн.: Хибинские редкие элементы и пирротины. 1939, сб. 5.

Афанасьев М. С. Месторождение ловчоррита на Юкспоре. Сб.: Хибинские апатиты, 1933, т. VI, стр. 105—107.

Афанасьев М. С., Салье Е. А. Месторождения ловчоррита в Хибинах. Кн.: Хибинские редкие элементы и пирротины, 1933, сб. 5, стр. 69—79.

Борисов П. А. Керамические пегматиты Карелии, 1948.

Буссен И. В., Сахаров А. С. Строение Ловозерского щелочного массива. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1958, ч. 87, № 1, стр. 101—106.

Власов К. А. Основные генетические типы редкометалльных месторождений и факторы их образования. Изв. АН СССР, сер. геол., 1957, № 12, стр. 13—32.

Воробьева О. А. Петрографический очерк Ловозерских тундр. В кн.: Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. Изд. АН СССР, 1937, стр. 49—92.

Воробьева О. А. К вопросу о генезисе лопаритовых месторождений Ловозерского массива. Изв. АН СССР, сер. геол., 1938, № 3, стр. 435—448.

Гинзбург А. И. Генетические типы месторождений редких элементов. Разв. и охр. недр, 1957, № 6, стр. 1—16.

Гинзбург А. И., Нечаева Е. А., Лавренев Ю. Б., Пожарицкая Л. К. Редкометалльные карбонатиты. Сб.: Геология месторождений редких элементов. Госгеолтехиздат, 1958, вып. 1, стр. 1—127.

Гуткова Н. Н. Зона ловчорритовых и ринколитовых месторождений Хибинских тундр. Кн.: Хибинские редкие элементы и пирротины, 1933, сб. 5, стр. 60—68.

Елисеев Н. А., Нефедов Н. К. Лопаритовые месторождения Луяврурта. В кн.: Производительные силы Кольского п-ва, 1940, т. 1, стр. 77—118.

Зеленко И. В. Новый лопаритовый горизонт в Ловозерских тундрах. Докл. АН СССР, 1940, т. 28, № 2, стр. 150—151.

Зильберминц В. А. Месторождение церита в Кыштымском округе (Урал). В кн.: Редкоземельные минералы Кыштымской дачи, М., 1930, стр. 5—40.

Златкин Д. Г., Шалимов А. И. Ено-Ковдорозерский плутон щелочных и ультраосновных пород (Кольский п-ов). Сов. геол., 1945, сб. 12, стр. 26—34.

Иванова Т. Н. Кукисвумчорр-Юкспорское апатит-нефелиновое тело. В кн.: Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. Изд-во АН СССР, 1958, вып. 1.

Казаринов В. Геология таракской монацитоносной интрузии. Вест. Зап.-Сиб. геол. упр. 1939, № 2, стр. 60—68.

Клунников С. И., Стратанович В. Аличурское месторождение монацита и циркона. В кн.: Таджикская комплексная экспедиция 1932 г. Геохимтехиздат, 1933.

Котляр В. Н., Кристальный Б. В. Месторождения тория в капиталистических странах. Госгеоиздат, ОНТИ, 1958, стр. 1—49.

Краускопф К. Осадочные месторождения редких металлов, 1955. В кн.: Проблемы рудных месторождений. Изд-во иностр. лит-ры, М., 1958, стр. 375—418.

Кузнецов Е. А. Петрографический очерк Мочалина Лога. В кн.: Редкоземельные минералы Кыштымской дачи. М., 1930.

Кузьменко В. И. Петровско-Гнутовское месторождение паризита. (Укр. ССР). Сов. геол., 1946, № 12.

Куплетский Б. М. Петрографический очерк Хибинских тундр. В кн.: Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. Изд-во АН СССР, 1937, стр. 13—48.

Ли А. Ф. Главнейшие генетические и морфологические типы редкоземельных россыпей. В кн.: Совещание по металлогении Зап. Забайкалья (Тезисы докладов). Иркутск, 1956, стр. 25—27.

Матвеев К. К. Борщовочное месторождение монацита (Забайкалье). Мат. для изучения естеств. производ. сил СССР, Изд-во комиссии при АН СССР, Л., 1926, № 58.

Михалев Д. Н. Юкспорское месторождение ловчоррита в Хибинах. Тр. Кольской базы, 1937, вып. 4, стр. 5—57.

Михайлов К. М. О типах редкоземельных пегматитов юго-западного Прибайкалья. Уч. Зап. Свердловск. гос. ун-та, вып. 1, 1937.

Ожинский И. С. Ловчорритовые месторождения внешнего пояса Хибинских тундр. Сб.: Хибинские апатиты, т. VI, 1933, стр. 107—111.

Ожинский И. С. Ловчоррито-ринколитовые месторождения внешнего пояса Хибин. Зап. Всерос. мин. об-ва, 2-я сер., ч. 64, вып. 2, 1935, 355—415.

Сборник рефератов и переводов. Глав. Упр. Дальстроя МПС СССР, Магадан, вып. 4, геология редких и рассеянных элементов, 1956, стр. 1—39.

Хибинские и Ловозерские тундры. т. II (под редакцией акад. А. Е. Ферсмана). М., Изд-во научн.-техн. упр. ВСНХ, 1928, стр. 1—393.

Ферсман А. Е. Пегматиты. М.—Л., III Изд-во АН СССР, 1940, стр. 1—72.

Ho. Bull. Geol. Soc. China, 14, 1935, 279.

Abbott A. T. Monazite deposits in calcareous rocks northern Lemhi County Idaho. Idaho Bur. Mines. a. Geology Pamph., 1954, 99, 24 p.

Anjanyulu B. J. N. S. R. Geology of the coastal strip from Vizagapatam to Pudimadaka with special reference to black sand concentrates. Geol., Min. a. Metal. Soc. India, 1953, v. 25, N 3, 89—98.

Bodelsen O. W. Monazite occurrence at Yorktown Heights, N. Y. Rocks. a. minerals, 1948, v. 23, № 11—12, 908—910.

Cooper W. G. M. Nyasaland resources. Ax survey of the geology and minerals. S. Afric. Min. Engng. Journal, 1950, v. 61, p. 1, N 2989, 433—439.

Cortelo-Neiva J. M., Limpo de Faria F. Rochas eruptivas de entre Murca e Freixo de Numao e a ocorrencia de minerais das terras raras. Memórias e noticias (Museu miner. geol. Univ. Coimbra), 1952, N 32, 1—7.

Fischer N. H. Heavy mineral deposits of the east coast of Australia. Mining technology, 1948, v. 12, N 6, Techn. publ., N 2455, 1—12.

Gasperson W. C. Heavy gravity minerals in the sands of Florida. Rocks a. minerals, 1948, v. 23, N 5.

Hewett D. F. Geology and mineral deposits of Ivanpah quadrangle, California and Nevada. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1956, 275.

Holms S. Uraniferous carbonatites of the Blind—River—Algoma. Poyal York Hotel, Toronto, Ontario, 1958.

Klemic H., Heyl A. V., Taylor A. R., Stone J. Rare-earth deposit at the Sorub Oaks mine, Morris County, New Jersey. (abstr.). Bull. Geol. Soc. Amer., 1957, v. 68, pt. 2, N 12, 1754.

Koert W. Ergebnisse der neueren Geologischen Forschung in den deutsch-afrikanischen Schutzgebieten. Berlin, Geologische Zentralstelle für die deutschen Erforschung der deutschen Schutzgebiete, H. 1.

Kratochvíl J. Nová lokalita monazitu na Pacovsku. Praha. Sbornik Ustředního ústavu geologického, 1951, 18.

Lindgren W. The mining districts of the Idaho Basin and the Boise Ridge, Idaho. U. S. Geol. Surv., 18th Ann. Rept., 1898, pt. 3, 677—679.

Mahadevan C. and Sriramadas. Monazite in the beach sands of Vizagapatam district. Proc. Indian Acad. Sci., 1948, Sec. A., v. 27, N 4, 275—278.

Martie J. B. Ancient monazite placer (Abstract). Bull. Geol. Soc. Amer., 1955, v. 66, N 12, 1692—93.

Mawdsley J. B. Radioactive, pronouncedly differentiated pegmatite sill, Las La Ronge district, Northern Saskatchewan. Econ. geol., 1954, v. 49, N 6, 616—624.

Mertie J. B. Jr. Geologic occurrence of monazite and xenotime in the southeastern States. (abst.). Bull. Soc. of Amer., 1957, v. 68, pt. 2, N 12, 1766—67.

Moxham R. M. Reconnaissance for radioactive deposits in the Manley Hot Springs—Rampart district, eastcentral Alaska, 1948. U. S. Geol. Survey Circ., 1954, 317, 6.

Olson J. C., Pray L. C., Shawe D. R. and Hewett D. F. Genesis of the rare-earth deposits near Mountain Pass, San Bernardino country, Calif. (abstr.). Bull. Geol. Soc. Amer., 1952, v. 63, 1341—42 p.

Olson J. C. and Sharp W. N. Geologic setting of the Mountain Pass bastnaesite deposits, San Bernardino county, Calif. (abstr.), Bull. Geol. Soc. Amer., 1951, v. 62, p. 1467.

Olson J. C., Shawe D. R., Pray L. C. and Sharp W. N. Rare-earth mineral deposits of the Mountain Pass District, San Bernardino County, California. U. S. Geol. survey Profes. Paper 261, 1954, 1—75.

Olson J. C., Shawe D. R., Pray L. C., Sharp W. N. Rare-earth mineral deposits of the Mountain Pass district, San Bernardino county, California. Science, 1954, v. 119, N 3088, 325—26.

Overstreet W. C., Cuppels N. P., White A. M. Monazite in Southeastern United States. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1956, 300, 597—601.

Pecora W. T. Carbonatites: a review. Bulletin of the Geol. Soc. of Am., v. 67, 1956, November, pp. 1937—1950.

Pray L. C., Sharp W. N. Bastnesite discoveries near Mountain Pass, California. (abstr.). Bull. Geol. Soc. America, 1951, v. 62, pt. 2, N 12, 1519.

Pray L. C. and Sharp W. N. Rare-earth discoveries at Mountain Pass, San Bernardino County, Calif. (abs.). Bull. Geol. Soc. Amer., 1951, v. 62, pt. 2, N 12, 1519—1520.

Sharp W. N. and Pray L. C. Geologic map of the bastnaesite deposits of the Birthday claims, San Bernardino County, Calif. U. S. Geol. Surv., Min. Inv., Field Studies, 1952, MF-4.

Sinclair W. E. Notes on Namaqualand its mineral potential (Mining Mag. (London) 97, 1957.

Southern California's new rare-earth bonanza. Eng and Min. Journ., 1952, v. 153, N 1, 100—102.

Stuckey J. L., Hunter Ch. E., Murdock Th. G. Industrial minerals of North Carolina. Pegmatites worked for many products. Mining and metall., 1947, v. 28, N 487, 321—325.

The Travancore Beach deposits. Min. Mag., 1947, v. 76, N 2, 113—116.

Twenhofel W. S. Buck K. L. Geology of thorium deposits in the United States. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1956, 300, 559—566.

Vickers K. C. Geology and monazite content of Goodrich quartzite, Palmer area, Marquette county, Michigan. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1956, 300, 593—596.

Wallace S. R., Olson J. C. Thorium in the Powderhorn district, Gunnison county, Colorado. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1956, 300, 587—596.

Waldschmidt W. and Adams J. W. The beryl-monazite pegmatite dike of Centennial Cone, Colorado. In: Contributions in geology, Golden, Colorado, 1942, 20—38.

Wang C. S. Monazite in the tin-washings of Sifa, Kuanan and Tsimel concessions, chungshanhshien NE Kwangsil. Bull. Geol. Soc. Amer., 1949, v. 28 (1948), N 3—4, 1949, 201—202.

Wright L. A. The Globe pegmatite, Rio Arriba County, New Mexico. Amer. J. Sci., 1943, v. 246, N 11, 665—688.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
I. Основные данные о редкоземельных элементах (И. Б. Иванов)	4
II. Применение редкоземельных элементов в промышленности (Л. Н. Журавлева)	12
III. Производство и потребление редкоземельных элементов (Л. Н. Журавлева)	22
IV. Распространенность редкоземельных элементов (И. Б. Иванов)	28
V. Минералы редких земель (И. Б. Иванов)	30
VI. Геохимические основы разделения редкоземельных элементов (В. В. Щербина)	44
VII. Генетические типы месторождений редкоземельных элементов (А. И. Гинзбург, Л. Н. Журавлева)	59
Заключение (А. И. Гинзбург)	104
Библиография (Л. В. Чернышева)	110

ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
ВЫПУСК 3
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Редакторы А. И. Гинзбург, В. П. Фагутов
Редактор издательства Л. Г. Рожкова
Технич. редактор В. В. Быкова
Корректор Т. Ю. Шульц

Сдано в набор 30/III 1959 г.
Подписано к печати 25/VI 1959 г.
Формат бумаги 60×92¹/₁₆ Бум. л. 4
Печ. л. 8 Уч.-изд. л. 8,5 Тираж 7000
Зак. 323 Т-07085 Цена 5 р. 95 к.

Картфабрика Госгеолтехиздата

Опечатки и исправления

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
6	10 сверху	орбита 4l	орбита 4f
44	11 сверху	гадолинит, эшинит	гадолинит, эвксенит
63	Табл. 11, 3 колонка, 7 снизу	редкоземельные	редкие земли
67	20 снизу	легко растворимых комплексных соединений редких земель	— ротермальные и гидротермальные месторождения редких земель,
71	5 снизу	редких элементов	редких земель
72	13 сверху	итиротанталит	итротанталит
77	4 снизу	бритенит	бритолит
106	19 сверху	флюоцеритом	флюоочеритом