

ТЕТРАДНЫЙ ЭФФЕКТ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЕГО ПРОЯВЛЕНИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ ГОРНОГО АЛТАЯ

А.И. Гусев, Н.И. Гусев¹

ОАО «Горно-Алтайская экспедиция», с. Малоенисейское
ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург

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

Обычно поведение РЗЭ в большинстве геологических обстановок объяснялось ранее различием их ионных радиусов (увеличением разделения на 5s и 5p электронных уровнях с увеличением атомных масс), также как и вариациями валентностей (Ce^{3+} или Ce^{4+} , Eu^{2+} или Eu^{3+}). Установлено, что тетрадный эффект обусловлен существованием комплексных соединений редких земель в водной среде. Способность этих элементов к комплексообразованию проявляется в случае не до конца заполненной электронной f-оболочки. При объединении в комплексный ион связь между центральным ионом и лигандами приобретает ковалентный характер. В этом случае распределение редких земель уже не полностью контролируется радиусом иона и его зарядом и в силу вступает тетрадный эффект фракционирования РЗЭ. Для редкоземельных элементов известны сложные комплексы, где лантаноиды (Ln) находятся в тетраэдрической и октаэдрической координации. Способность элементов образовывать подобные комплексные соединения подтверждена экспериментально с расчётом их энергетических параметров [8, 14]. В магматических породах тетрадный эффект обнаруживается чаще всего на заключительных стадиях дифференциации гранитных систем. При этом отмечается присутствие в магматитах флюидной фазы, содержащей H_2O , F, Cl, B,

P, CO₂ во время существования жидкой магмы или непосредственно после её кристаллизации [9, 12, 13, 19]. В присутствии ионов фтора и хлора происходят реакции обмена между ними и аква-комплексами, при этом в результате замещения молекулы воды в аква-комплексе ионом галогена могут образоваться комплексные ионы вида [Ln(H₂O)_x(F, Cl)_y]^{(3-y)+} [5].

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

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

где TE_i – величина, характеризующая изгиб нормированного спектра для i-ой тетрады, X₁, X₂, X₃, X₄ – нормированные к хондриту концентрации элементов i-ой тетрады по [12]. Чаще всего используют среднее значение тетрадного эффекта, получаемое из расчётов первой и третьей тетрады. Величина TE_i наиболее корректно рассчитывается для третьей тетрады (Gd-Ho). При отсутствии цериевой аномалии в нормированном спектре можно использовать и первую тетраду (La-Nd). В области тяжёлых редкоземельных элементов (Er-Lu) форма спектра может изменяться при фракционировании монацита, апатита и некоторых других акцессорных минералов гранитов. Кроме того, содержание Tm обычно весьма низкое, что затрудняет его точное определение. С учётом аналитической погрешности ISP-ms (масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой), тетрад-эффект считается значимым при TE_i > 1,1 (M-тип) или TE_i < 0,9 (W-тип) [16].

По мере усовершенствования методов определения редкоземельных элементов и с внедрением в геологические исследования методов ISP-ms тетрадный эффект фракционирования был обнаружен и в геологических объектах. А. Масуда с соавторами [15] выявили 2 типа тетрадного эффекта: W (вогнутая кривая распределения) и M (выпуклая кривая распределения). В морской воде, грунтовых водах, известняках, других осадочных породах обнаруживается W-тип тетрадного эффекта [15, 19]. Тетрад-эффект M-типа обнаруживается чаще всего в высокоэволюционированных гранитоидных системах на поздних стадиях дифференциации, при гидротермальных изменениях и в различных типах минерализации. M-тип тетрадного эффекта, по литературным данным, выявлен в герцинских изменённых гранитах и эписиенитах Кенигшайн (Германия) [11], в литий-фтористых гранитах и флюоритах Восточной Германии и Казахстана [15], в мезозойских литий-фтористых гранитах Южного, Юго-Восточного и Северо-Восточного Китая [13, 10], в пегматитах и турмалиновых гранитах Южной Дакоты [20], в гранитоидах вблизи уранового месторождения Тоно (Япония) [17] и в других образованиях.

На территории Горного Алтая M-тип тетрадного эффекта фракционирования PЗЭ выявлен в лейкогранитах и флюоритах Айского массива [4], в гранитоидах Белокурихинского массива [1], в спекуляритах Рудного Лога [6]. Во всех случаях проявления тетрадного эффекта отмечается ведущая роль флюидного режима, определяющая не только величины тетрад-эффекта, но и потенциальную рудоносность магмо-рудно-метасоматических систем (МРМС). Ниже проанализируем проявление тетрадного эффекта фракционирования в магматитах и флюорите из грейзенов на примере Калгутинской МРМС Горного Алтая. Базисные данные по концентрациям редких, рассеянных и редкоземельных элементов по гранитоидам и флюориту приведены в табл. 1.

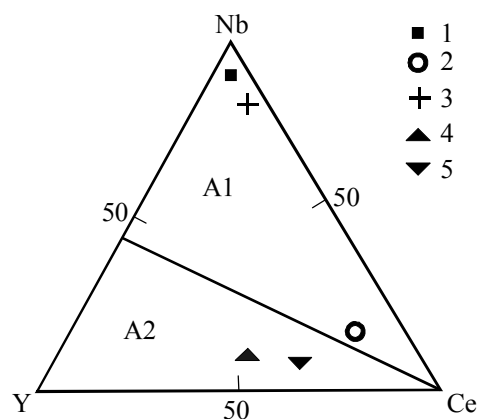


Рис.1. Диаграмма Y – Nb – Ce по Дж. Эби [9] для магматитов Калгутинской и Юстыдской МРМС

Поля гранитоидов по Дж. Эби: A₁ – анорогенные граниты мантийных горячих точек и плюмов, A₂ – анорогенные граниты постколлизиионных обстановок. Калгутинская МРМС: 1- лейкограниты; дайки: 2- эльванов, 3- калгутитов; Юстыдская МРМС: 4- граносиениты 1 фазы внедрения, 5- лейкограниты 2 фазы.

По соотношениям лёгких и тяжелых PЗЭ (La_N/Yb_N) породы резко различаются. Если лейкограниты и флюорит из грейзенов характеризуются недифференцированным типом распределения PЗЭ, то наибольшая дифференцированность определяется для эльванов, а для калгутитов – умеренная. По соотношениям лёгких и средних PЗЭ (La_N/Sm_N) в лейкогранитах не просматривается дифференциации, а во всех остальных анализируемых образованиях наблюдается слабая дифференциация. Максимальные отношения урана к торию фиксируются в лейкогранитах, минимальные – во флюоритах и дайках эльванов. Ранее нами по особенностям минерального и химического составов, а также по составу биотитов, гранитоиды Калгутинской МРМС отнесены к A1- типу [2]. По соотношениям Y – Nb – Ce (рис. 1) лейкограниты Калгутинского массива, дайки эльванов и калгутитов также относятся к A1 –типу.

Кривые распределения спектров PЗЭ для лейкогранитов Калгутинского массива и флюорита из грейзенов приведены на рис.2. Кривые распределения довольно изрезанны и показывают тетрадный эффект распределения, расчёт величины которого проведен по вышеуказанной формуле. В целом кривые распределения на фоне изрезанности указывают на снижение концентраций тяжёлых PЗЭ. В лейкогранитах не выявляется отрицательной аномалии по европию, а во флюорите эта аномалия заметна (рис.2). Аналогичные кривые распределения с хорошо обозначенными перегибами в области празеодима,

1. Содержание элементов (г/т) в гранитоидах, дайках эльванов, калгутитов и флюорите Калгутинской и Юстыдской МРМС

| Элементы | Лейкограниты | Флюорит из грейзена | Эльван | Калгутит | Граносиенит 1 фазы* | Лейкогранит 2 фазы* |
|----------------------|--------------|------------------------|--------|----------|------------------------|------------------------|
| Li | 25.6 | 12.8 | 46.6 | 277 | 43.6 | 41.2 |
| Be | 19.2 | 7.24 | 4.2 | 43.2 | 5.3 | 7.2 |
| Sc | 1.35 | 2.5 | 2.78 | 1.17 | 10.4 | 8.3 |
| V | 52 | 5.0 | 55.2 | 51 | 15.7 | 11.4 |
| Cr | 13.8 | 15.1 | 21.3 | 22.7 | 11.2 | 9.3 |
| Co | 0.8 | 0.36 | 2.22 | 0.71 | 4.4 | 3.2 |
| Ni | 2.5 | 12.3 | 5.93 | 4.85 | 9.2 | 8.7 |
| Cu | 4.9 | 56.0 | 33.3 | 6.2 | 23.7 | 31.3 |
| Zn | 26.1 | 49.0 | 33.8 | 45.3 | 25.5 | 13.8 |
| Ga | 23.5 | 62.4 | 20.5 | 24.2 | 18.6 | 14.9 |
| Rb | 348 | 1214 | 338 | 672 | 277 | 268 |
| Sr | 23.4 | 8.1 | 66.3 | 31.4 | 116 | 128 |
| Y | 4.39 | 0.69 | 15.6 | 4.71 | 110 | 134 |
| Zr | 20.8 | 4.4 | 68.5 | 24.9 | 172 | 205 |
| Nb | 53.4 | 1.21 | 21.5 | 64.6 | 20.1 | 29.2 |
| Cs | 22.2 | 2.08 | 23.9 | 186 | 5.7 | 6.4 |
| Ba | 30.1 | 20.5 | 247 | 39.2 | 189 | 179 |
| La | 0.88 | 0.69 | 31.5 | 4.0 | 41.8 | 68.8 |
| Ce | 1.74 | 1.22 | 72.2 | 8.92 | 110.1 | 235.4 |
| Pr | 0.277 | 0.121 | 9.02 | 0.99 | 5.1 | 10.1 |
| Nd | 1.18 | 0.43 | 34.5 | 3.8 | 46.8 | 103.2 |
| Sm | 0.493 | 0.11 | 7.19 | 0.701 | 8.0 | 17.7 |
| Eu | 0.084 | 0.02 | 0.744 | 0.097 | 0.32 | 0.21 |
| Gd | 0.554 | 0.07 | 5.42 | 0.712 | 1.4 | 1.9 |
| Tb | 0.128 | 0.01 | 0.759 | 0.136 | 2.3 | 4.7 |
| Dy | 0.811 | 0.102 | 3.37 | 0.763 | 1.2 | 2.5 |
| Ho | 0.145 | 0.021 | 0.597 | 0.16 | 0.11 | 0.13 |
| Er | 0.44 | 0.069 | 1.53 | 0.423 | 0.31 | 0.34 |
| Tm | 0.092 | 0.007 | 0.206 | 0.071 | 0.13 | 0.21 |
| Yb | 0.601 | 0.066 | 1.18 | 0.49 | 6.9 | 12.4 |
| Lu | 0.898 | 0.008 | 0.15 | 0.077 | 0.8 | 1.5 |
| Hf | 2.22 | 0.2 | 2.33 | 1.82 | 10.0 | 12.2 |
| Ta | 35.2 | 1.22 | 2.55 | 41.1 | 2.4 | 3.3 |
| Pb | 29.7 | 13.3 | 22.1 | 13.6 | 27.5 | 18.3 |
| Th | 0.84 | 0.21 | 29.4 | 3.7 | 35 | 65 |
| U | 11.7 | 0.1 | 3.77 | 13.7 | 4.2 | 16.6 |
| (La/Yb) _N | 0.96 | 0.71 | 17.5 | 5.4 | 4.03 | 3.67 |
| (La/Sm) _N | 1.09 | 3.88 | 2.69 | 3.5 | 3.2 | 2.43 |
| U/Th | 13.9 | 0.47 | 0.13 | 3.7 | 0.12 | 0.26 |

Примечание. Анализы выполнены методом ICP-MS в лабораториях ИМГРЭ (г. Москва) и ОИГИГ СО РАН (г. Новосибирск). Знаком * отмечены породы Юстыдской МРМС. Нормализация некоторых РЗЭ проведена относительно концентраций в хондрите по [6].

тербия и гадолиния вырисовываются для эльванов и калгутитов (рис.3). Как и в предыдущем случае, заметное снижение тяжёлых РЗЭ относительно лёгких наблюдается по правостороннему наклону кривой распределения. В дайковых образованиях хорошо выражена негативная аномалия по европию.

Для проанализированных геологических образований Калгутинской МРМС рассчитаны значения тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ и некоторые другие отношения элементов, сведенные в табл. 2. Для сравнения приведены данные по некоторым отношениям элементов в хондритах. Относительно последних заметно отличие по отношениям элементов во всех геологических образованиях Калгутинской МРМС в сторону уменьшения и увеличения. При этом величина отношений Eu/Eu* во всех случаях ниже отношения в хондритах, а La/Lu намного выше и указывает на значительное обогащение лейкогранитов, флюорита из грейзенов и даек эльванов и калгутитов лёгкими элементами относительно тяжёлых по сравнению со значениями этого отношения в хондритах. Величины тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ в анализируемых объектах превышают пороговое значение 1,1 для М-типа. При этом наиболее высокие численные значения тетрад-эффекта проявлены в лейкогранитах и калгутитах (табл.2).

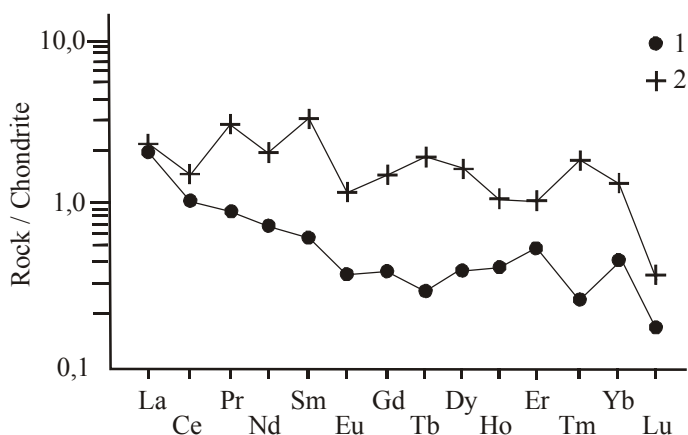


Рис. 2. Спектры распределения РЗЭ в лейкогранитах и флюорите из грейзенов Калгутинской МРМС. На рис. 2, 3 и 4 значения РЗЭ нормированы по хондриту по [6]. 1- лейкограниты, 2- флюорит из грейзенов.

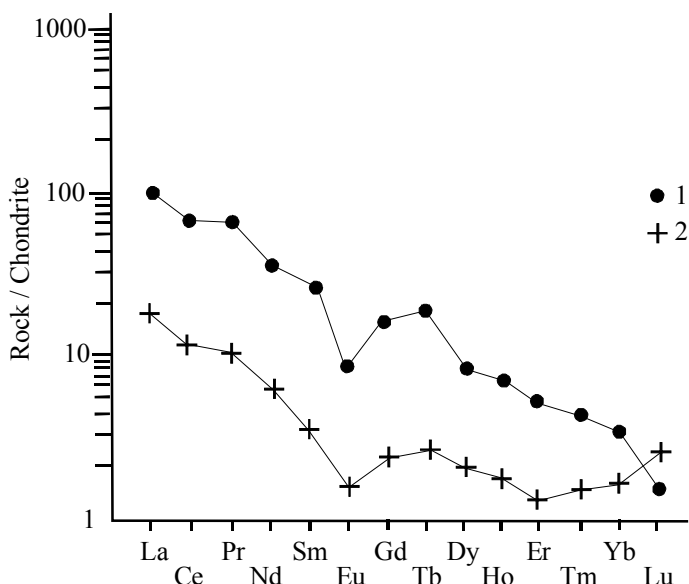
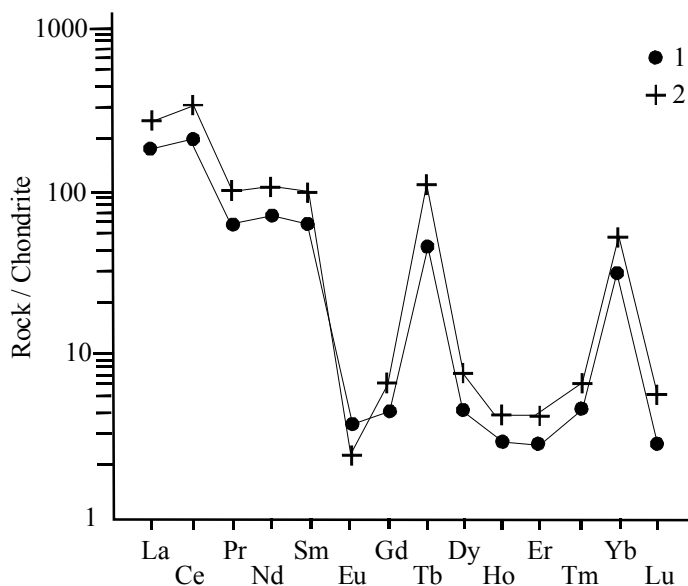


Рис. 3. Спектры распределения РЗЭ для эльванов и калгутитов Калгутинской МРМС. 1 - эльваны, 2 - калгутиты.



Для Юстыдской МРМС типизация гранитоидов, в отличие от Калгутинской, приводит к анорогенным гранитам А2- типа (рис. 1), становление которых (по Дж. Эби [10]) обычно происходит в постколлизии обстановке. Гранитоиды комплекса характеризуются восстановленным режимом флюидов и значительным накоплением летучих компонентов – фтора, хлора, бора. Базисные данные по редким, рассеянным и редкоземельным элементам приведены в табл. 1. Отношения некоторых элементов и значения тетрадного эффекта по магматитам Юстыдской МРМС сведены в табл. 3, а спектры распределения РЗЭ показаны на рис. 4.

В спектрах распределения РЗЭ по гранитоидам Юстыдского массива обнаруживается контрастная изрезанность, особенно в третьей и четвертой тетрадах. Аномальные негативные провалы в спектрах по европию, диспрозию, гольмию и эрбию являются спецификой в распределении РЗЭ в породах Юстыдского массива. В целом наблюдается отчётливый выпуклый тип тетрадного эффекта фракционирования (М-тип), конкретные значения которого для обеих фаз гранитоидов весьма высоки и по своим величинам превосходят все ранее выявленные значения тетрад-эффекта Горного Алтая, что указывает на высокую обводнённость массива и максимально высокие концентрации летучих компонентов в магматогенных флюидах. Гранитоиды Юстыдского массива обнаруживают также весьма контрастные отличия в отношениях Y/Ho, Eu/Eu*, La/Lu, Zr/Hf, Sr/Eu по сравнению с хондритом (табл. 3), что обусловлено значительной трансформацией ювенильных отношений элементов в хондритах водными флюидами, обогащёнными летучими компонентами.

Обсуждение результатов и выводы. Приведенные материалы показывают, что тетрадный эффект фракционирования РЗЭ проявлен не только в магматических породах, пегматитах, гидротермальных образованиях в различных регионах Мира, но и в различных геологических образованиях Горного Алтая. На примере геологических образований Калгутинской МРМС показано, что тетрад-эффект выявляется в лейкогранитах заключительной фазы высокоэволюционированных пералюминиевых гранитоидах, во флюорите из грейзенов, а также в дайковых образованиях – эльванах и калгутитах. При этом тетрадный эффект сопровождается изменением отношений некоторых элементов, не характерных и резко отличающихся от таковых в хондритах. Эти «не характерные» отношения элементов возникают в высоководных системах, обога-

Рис. 4. Спектры распределения РЗЭ для граносиенитов и лейкогранитов Юстыдской МРМС.

1- граносиениты 1 фазы; 2- лейкограниты 2 фазы.

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

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

Примечание. TE_{1,3} – тетрадный эффект по В. Ирбер [11]. Eu* = (Sm_N+Gd_N)/2. Значения РЗЭ нормированы по хондриту по [6].

щённых летучими компонентами. Ещё более высокие значения тетрадного эффекта и контрастные аномальные отношения элементов выявлены в гранитоидах Юстыдской МРМС. В водных растворах ионы РЗЭ взаимодействуют с различными лигандами, связанными с комплексобразованием при участии молекул воды [17]. Минеральное фракционирование как причина тетрадного эффекта не подтверждается расчётами релеевского фракционирования, которое также не может объяснить тренды Sr/Eu и Eu/Eu* [12]. Кроме того, ранее считалось, что появление

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

| Отношения элементов и значения тетрадного эффекта | Граносиениты 1 фазы | Лейкограниты 2 фазы | Хондриты |
|---|---------------------|---------------------|----------|
| Y/Ho | 981,8 | 1023,07 | 29,0 |
| Eu/Eu* | 0,013 | 0,0045 | 0,32 |
| La/Lu | 52,1 | 42,8 | 0,975 |
| Zr/Hf | 17,0 | 16,8 | 36,0 |
| Sr/Eu | 367,7 | 568,2 | 100,5 |
| TE _{1,3} | 2,02 | 2,35 | - |

Примечание. TE_{1,3} – тетрадный эффект по В. Ирбер [11]. Eu* = (Sm_N+Gd_N)/2. Значения РЗЭ нормированы по хондриту по [6].

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

Литература

1. Волбенко Е.В., Гусев А.И. Петрология и рудоносность Белокурихинского плутона // Природные ресурсы Горного Алтая: геология, геофизика, экология, минеральные, водные и лесные ресурсы Алтая. Горно-Алтайск, 2005, № 2, с.69-74.

2. Гусев А.И. Петрология редкометалльных магма-рудно-метасоматических систем Горного Алтая // Известия Томского политехнического университета, 2005, т.308, № 4, с.43-47.
 3. Говердовский В.А. Магматические и рудные комплексы Юстыдского рудного узла (Юго-Восточный Алтай) / Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата геолого-минералогических наук. Новосибирск, 1991, 18 с.
 4. Емельянова Ю.В., Гусев А.И. Петрология и рудоносность интрузий айского комплекса // Природные ресурсы Горного Алтая: геология, геофизика, экология, минеральные, водные и лесные ресурсы Алтая. Горно-Алтайск, 2005, №2, с.62-68.
 5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Общая теория. М., Мир, 1969, 224 с.
 6. Кременецкий А.А., Гусев А.И., Говердовский В.А. Геохимия спекуларита Горного Алтая // Природные ресурсы Горного Алтая: геология, геофизика, экология, минеральные, водные и лесные ресурсы Алтая. Горно-Алтайск, 2005, №2, с. 79-84.
 7. Anders E., Greevesse N. Abundences of the elements: meteoric and solar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989, v.53, pp. 197-214.
 8. Byrne R.H., Li B. Comparative complexation behavior of the rare earth // *Geochim Cosmochim Acta.* 1995. v.59, №22, p. 4575-4589.
 9. Bьhn B., Trumbull R.B. Comparison of petrogenetic signatures between mantle-derived alkali silicate intrusives with and without associated carbonatite. Namibia // *Lithos*, 2003, v. 66, p.201-221.
 10. Eby G.N. Chemical subdivision of the A-type granitoids: petrogenetic and tectonic implications // *Geology.* 1992. V.20, pp. 641-644.
 11. Hetcht L., Thuro K., Plinninger R., Cuney M. Mineralogical and geochemical characteristics of hydrothermal alteration and epysyenitization in the Kunigshain granites, northern Bohemian Massif, Germany // *Int. J. Earth Sci*, 1999, v. 88, p. 236-252.
 12. Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // *Geochim Comochim Acta.* 1999. v.63, №3/4, p. 489-508
 13. Jahn B., Wu F., Capdevila R. et al. Highly evolved juvenile granites with tetrad REE patterns: the Wodue and Baerzhe granites from the Great Xing'an Mountains in NE China // *Lithos.* 2001. v. 59, p. 171-198.
 14. Kawabe I. Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic radii and refined spin-pairing energy theory // *Geochim J.* 1992, v. 26, p. 309-335.
 15. Masuda A., Ikeuchi Y. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment // *Geochim J.*, 1979, v. 13, p. 19-22.
 16. Monecke t., Kempe U., Monecke J., Sala M., Wolf D. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits // *Geochim Comochim Acta*, 2002. v.66, №7, p. 1185-1196.
 17. Parnell J. (ed). Geofluids: Origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins // *Geolog. Society*, 1994. special publication. №78, 291 p.
 18. Peppard D.F., Mason G.W., lewey S.A. A tetrad effect in the liquid- liquid extraction ordering of lanthanides (III) // *J. Inorg. Nucl. Chem*, 1969, v. 31, p. 2271-2272.
 19. Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y., Shimizu H. W- and M-type tetrad eeffects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit. Central Japan // *Chem. Geol.*, 2002, v. 184, p. 311-335.
 20. Wu F., Sun D., Li H et al. Tetrad effect in pattern of REE in pegmatite and granite of S. Dacota // *Chem. Geol.*, 2002, v. 187, p. 143-173.
 21. Yurimoto H., Duke E.F., Opapike J.J., Shearer C.K. Are discontinuous chondrite-normalized REE patterns in pegmatic granite systems the results of monazite fractionation? // *Geochim Comochim Acta.* 1990, v.54, №6, p. 2141-2145.
-