

УДК 550: 549.0 552.322

DOI: 10.21209/2227-9245-2017-23-12-69-76

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ В ГЛИНАХ И ПРОМЫВНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРОДУКТИВНЫХ ЖИЛ ШЕРЛОВОЙ ГОРЫ

RARE EARTH ELEMENTS OF CERIUM SUBGROUP IN CLAYS AND WASHING AQUEOUS SOLUTIONS OF PRODUCTIVE VEINS OF SHERLOVAYA MOUNTAIN

*Г. А. Юргенсон, Институт природных ресурсов, экологии и криологии
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Чита
yurgga@mail.ru*

*G. Yurgenson, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian
Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita*



*В. Н. Яковлева, Институт природных ресурсов, экологии и криологии
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Чита
vera.yakovleva.1991@bk.ru*

*V. Yakovleva, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian
Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita*



Изучено содержание редкоземельных элементов цериевой подгруппы в глинах из полостей в продуктивных жилах месторождения Шерловая Гора. В глинах выявлены аномально высокие содержания серебра, цинка, свинца, мышьяка, вольфрама, фтора, а также редких земель цериевой подгруппы. Обнаружено, что содержание редкоземельных элементов в глинах находится в следующих пределах (ppm): Ce – 0,1...310,0; Pr – 0,05...42,80; Nd – 0,1...162,0; La – 12,1...141,0; Sm – 0,1...51,8; Eu – 0,7...2,1, а коэффициенты их концентрации составляют 4...27. В рыхлом материале, содержащем глины, установлено присутствие висмутита, бисмутита, ферберита, берилла, монацита скородита, рузвельтитта. Показано, что глины состоят из гидроксидов железа, каолинита, иллита-сметкита. Химическим анализом в них установлены Fe₂O₃ (10...25 %), SiO₂ (18...42 %), Al₂O₃ (15,2...30 %), H₂O (14,3...17,8 %). Глины из рыхлого материала отмыты дистиллированной водой. Выявлено, что промывная вода наряду с другими химическими элементами содержит редкоземельные. Показано, что пределы содержания элементов цериевой подгруппы в промывной воде составляют (ppb): Ce <0,01...0,73; Pr: 0,02...0,28; Nd: 0,14...0,813; La <0,01...2,9; Sm <0,01...0,14; Eu <0,01...0,02. Отмечено, что они превышают кларки для речной воды. Проведенное исследование свидетельствует о возможной широкой их миграции в ландшафте и указывает на возможность концентрирования на геохимических барьерах в виде фторкарбонатов

Ключевые слова: рыхлый материал; продуктивные минеральные тела; глина; рентгеновская дифрактометрия; редкие земли; цериевая подгруппа; вымывание; вода; ландшафт; Шерловая Гора

The content of rare-earth elements of the cerium subgroup in clays from cavities in the productive veins of the Sherlovaya Mountain deposit is studied. Anomalously high contents of silver, zinc, lead, arsenic, tungsten, fluorine, as well as rare earths of the cerium subgroup were found in the clays. The content of rare-earth elements in clays is in the range (ppm): Ce – 0,1...310,0; Pr – 0,05...42,80; Nd – 0,1...162,0; La – 12,1...141,0; Sm – 0,1...51,8; Eu – 0,7...2,1. Coefficients of their concentration range from 4 to 27. In the loose material containing clays, the presence of bismuthin, bismuthite, ferberite, beryl, monacite of scorodite, and rooseveltite has been found. Clays consist of hydroxides of iron, kaolinite, illite-smectite. Chemical analysis has revealed Fe₂O₃ (10...25 %), SiO₂ (18...42 %), Al₂O₃ (15,2...30 %), H₂O (14,3...17,8 %). Clays of loose material are washed with distilled water. It has been established that the washing water, along with other chemical elements, contains rare earths. Limits content of elements of the cerium subgroup in the washing water are (ppb): Ce <0,01...0,73; Pr: 0,02...0,28; Nd: 0,14...0,813; La <0,01...2,9; Sm <0,01...0,14; Eu <0,01...0,02. They exceed clark for river water. This indicates a possible broad migration in the landscape and indicates a possibility of concentrating on geochemical barriers in the form of fluorocarbonates

Key words: loose material; productive mineral bodies; clay; X-ray diffractometry; rare earths; cerium subgroup; leaching; water; landscape; Sherlovaya Mountain

Введение. Изучение особенностей миграции и концентрирования редкоземельных элементов (далее – РЗЭ) является важной эколого-геохимической задачей для исторических горнопромышленных территорий [1–3]. К таковым относится периодически подвергавшийся и подвергающийся воздействию горного производства на протяжении почти трех столетий Шерловгорский горнопромышленный район, где впервые в 1723 г. открыты бериллы ювелирного качества [10]. Первые данные о присутствии РЗЭ иттриевой подгруппы в глинах из рыхлого материала полостей продуктивных жил Шерловой Горы и промывных водах получены нами ранее [7].

Шерловая Гора представляет собой комплексное висмут-бериллий-олово-вольфрамовое месторождение с наложенной мышьяковой минерализацией, в жильных телах которого присутствуют ювелирного качества берилл, горный хрусталь и другие разновидности кварца, топаз. Продуктом эрозии, выветривания и переотложения освобождавшихся при этом вольфрамит, касситерита, минералов висмута и накопления их в делювиально-аллювиальных отложениях пади Заводская являлось отработанное в существенной своей части Шерловгорское висмут-олово-вольфрамовое россыпное месторождение. Висмут-бериллий-олово-вольфрамовое месторождение Шерловая Гора, являющееся объектом исследования, локализовано в грейзени-

зированных гранитах [10]. Рудные тела представлены кварцево-топазовыми, берилл-кварц-топазовыми грейзенами и находящимися в них жильными телами.

Основной задачей исследования являлась оценка вероятности перехода в миграционное состояние и выноса на ландшафт РЗЭ, которые установлены в почвах, технозомах и растениях, произрастающих на территории Шерловой Горы.

Методология и методика исследования. Для решения поставленной задачи летом 2014 г. произведен отбор рыхлых отложений из вскрытых эрозионными процессами или поверхностными горными выработками (закопушами, мелкими шурфами и канавами) полостей, содержащих гипогенные минералы: берилл, топаз, кварц, флюорит, слюды, окисленные железистые и марганцовистые карбонаты, а также глины, гидроксиды железа и марганца, халцедон. Масса проб находилась в пределах 200...1000 г, редко – более. Для получения достаточного количества мелко-рыхлого материала проба освобождалась от обломков кварца, сростков его с бериллом, топазом, вольфрамитом и другими минералами.

Непосредственно сам рыхлый материал изучен визуально, с использованием бинокулярного микроскопа, а относительно крупные обломки – в прозрачных шлифах и аншлифах на поляризационном микроскопе AXIO Scope A1.

С целью выделения глинистой фракции рыхлый материал, извлеченный из полостей, в которых формировались распространённые в продуктивных жилах минеральные ассоциации массой до 100 г, заливали 200 мл ацетона, полагая, что в нем не будут растворяться водорастворимые формы интересующих нас химических элементов. Получали взвесь глинистой фракции, которую затем освобождали от ацетона высушиванием. Полученную сухую фракцию заливали дистиллированной водой, затем выдерживали в течение 2...24 ч. Образовавшуюся взвесь взбалтывали около 2 мин, затем сливали на воронку с фильтром. Пробу глины полученным раствором промывали до трех раз. Полученный раствор анализировали в химической лаборатории ЗАО «СЖС Восток Лимитед». Анализ выполнен методом ICP MS с помощью методики IMS80T. Чувствительность анализа для всех РЗЭ в воде составляет 0,01 bbr. Промытую глину оставляли на фильтре для высушивания. Сухая глина использовалась для диагностики ассоциаций глинистых минералов. Минеральный состав полученной глинистой фракции изучен оптическими методами и фазовым дифрактометрическим анализом в рентгеноструктурной лаборатории Института земной коры СО РАН по стандартным методикам (исходная проба, прокаленная и насыщенная этиленгликолем) (аналитики – З. Ф. Ущাপовская и Т. С. Филева). Для определения форм воды в глинах использован метод инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры сняты на приборе «Shimadzu FTIR 8400S» в области 400...4000 cm^{-1} в лаборатории кафедры химии Забайкальского государственного университета (аналитик – Д. В. Пузынин), а таблетированные препараты готовились на основе KBr.

Кроме того, с целью диагностики глин использовали термогравиметрический анализ, выполненный с помощью современной установки «NETZSCH STA 449F» фирмы «Jupiter». Термограммы сняты в атмосфере аргона в диапазоне температур 20...1050 °C (аналитик – Р. А. Филенко, ИПРЭК СО РАН, лаборатория геохимии и

рудогенеза). Химический состав глин определен методом ICP MS, редкие земли – методом ICM40B (Nd, La, Sm, Pr, Ce, Eu). Чувствительность анализа этих элементов составила 0,01 ppm.

Результаты исследования и их обсуждение. Во всех пробах рыхлого материала присутствует трещиноватый и обохренный берилл, топаз, кварц, ассоциирующие со слоистыми силикатами, карбонатами, сульфатами железа и марганца. В ряде проб присутствуют арсенопирит, вольфрамит, скородит, бисмутит, монацит, гоудейит [9], рузвельтит. Оптическими методами, подтвержденными рентгеноструктурным анализом, установлены каолинит, гидрослюда, топаз, флюорит, гидроксиды железа и марганца. На рис. 1 представлена дифрактограмма образца рыхлого материала, содержащего существенное количество смектита и фракции, сложенной смешано-слоистым силикатом, переходным от иллита к смектиту.

В связи с тем, что методом рентгеновской дифрактометрии в образце ШГ-13/186 обнаружены фазы каолинита, смектита и смешано-слоистого силиката, проанализирован и его ИК-спектр (рис. 2).

Полосы, обусловленные Si–O колебаниями, проявляются в спектре каолинита при 422,42, 474,50, 667,39, 692,47 и 1030,02 cm^{-1} . Колебания связей Si–O–Al обуславливают возникновение полос с максимумами поглощения при 530,44, 798,56 и 798,56 cm^{-1} . Полоса поглощения при 914,29 cm^{-1} приписывается колебаниям связи H–O–Al. Колебания, относимые за счет O–H групп, входящих в состав гиббситовых и бруситовых слоев каолинита, проявляются в виде очень интенсивных полос поглощения с максимумами при 3620,51 и 3414,12 cm^{-1} . ИК-спектры поглощения минералов группы гидрослюд: ИК-спектр при 422,42, 474,50, 524,66, 667,39 и 1030,02 cm^{-1} полоса поглощения Si–O колебания. Только в коротковолновой области спектра в случае гидромусковита наблюдается дополнительная полоса поглощения с максимумом при 3622,44 cm^{-1} , обусловленная колебанием гидроксильных групп в минерале [5].

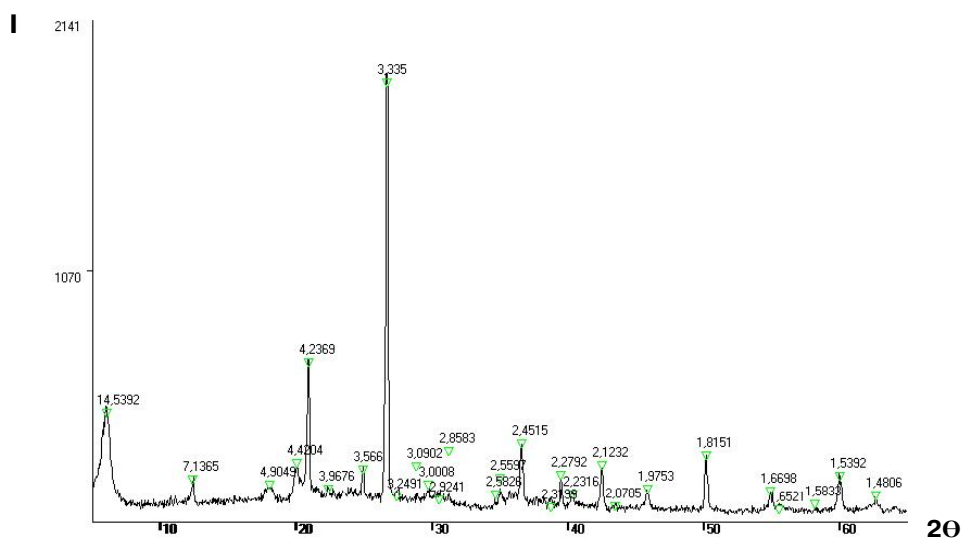


Рис. 1. Дифрактограмма образца ШГ-13/186. Состав пробы: кварц, смектит, смешано-слойный смектит-хлорит, примесь каолинита (d/n (Å): 7, 13; 3,57; 2,56; 2,56; 1,583; 1,481), берилл (d/n (Å): 3,97; 3,25; 2,86) / Fig. 1. Diffraction pattern of sample ShG-13/186. Composition of the sample: quartz, smectite, mixed-layer smectite-chlorite, admixture of kaolinite (d/n (Å): 7, 13; 3,57; 2,56; 2,56; 1,583; 1,481), beryl (d/n (Å): 3,97; 3,25; 2,86)

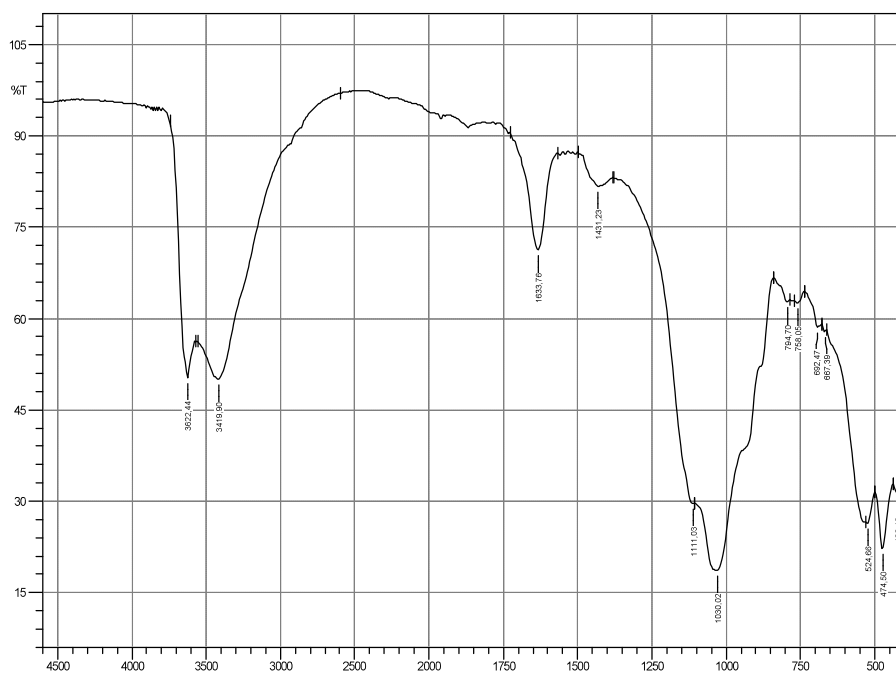


Рис. 2. ИК-спектр образца ШГ-13/186 / Fig. 2. IR spectrum of sample SG-13/186

Проведено исследование по выяснению природы термических эффектов, наблюдаемых в монтмориллоните и каолините при нагревании [4; 6].

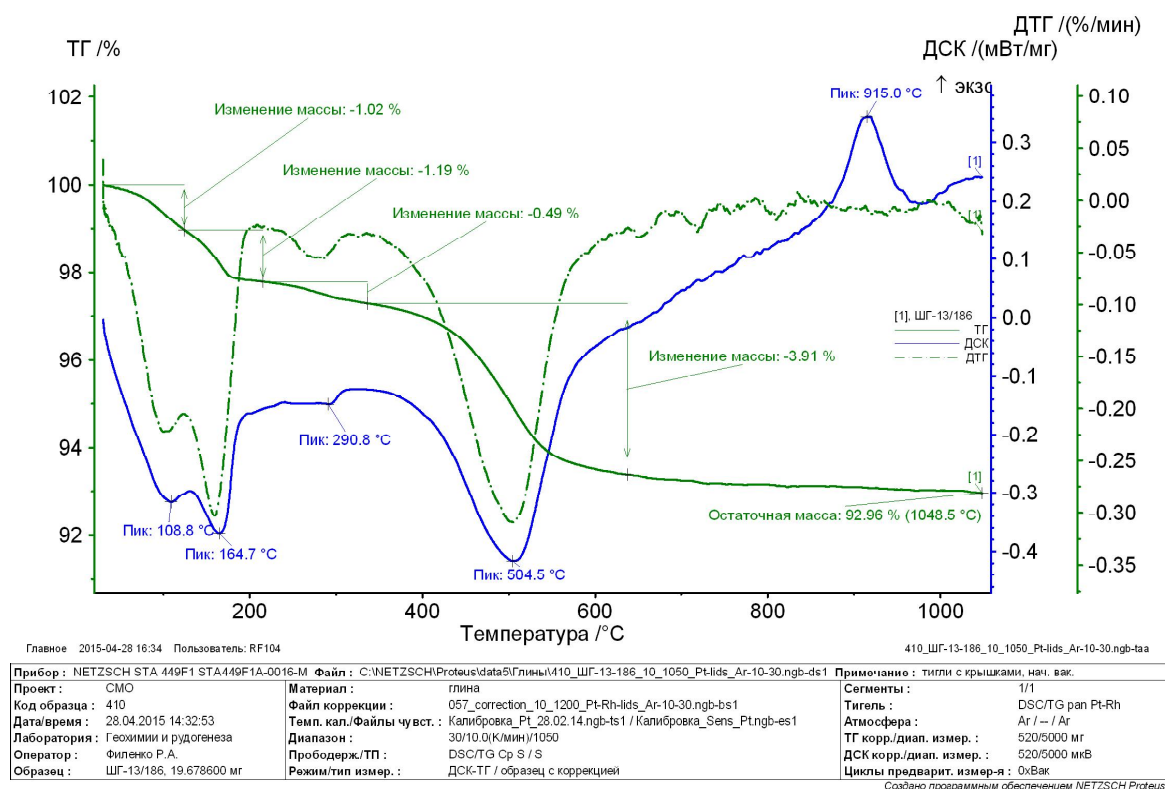


Рис. 3. Термогравиметрическая кривая глины образца ШГ-13/186. Снято в атмосфере аргона от комнатной температуры до 1050 °C / Fig. 3. Thermogravimetric curve of clay of sample ShG-13/186, taken under argon from room temperature to 1050 °C

Эндотермические эффекты при 108,8 °C и 164,7 °C связаны с выделением межслоевой воды, что сопровождается изменением массы на 1,02 % и 1,19 %, которое фиксируется на термогравиметрических кривых. Полное удаление межслоевой воды происходит при 164,7 °C (3,21 %). Третий эндотермический эффект отвечает удалению конституционной воды из октаэдрических слоев кристаллической структуры монтмориллонита и каолинита без разрушения. На кривой ТГ этому эффекту отвечает потеря массы нагреваемого вещества в количестве 3,91 %.

Вследствие выделения конституционной воды из октаэдрических слоев структура изучаемого слоистого силиката разрушается, а при температуре 915 °C происходит кристаллизация нового силиката с выделением тепла.

Содержание элементов цериевой подгруппы в глинах находится в следующих пределах (ppm): церий – 0,1...310,0; празеодим – 0,05...42,80; неодим – 0,1...162,0;

лантан – 12,1...141,0; самарий – 0,1...51,8; европий – 0,7...2,1. Это свидетельствует о том, что максимальные содержания всех элементов на порядок превышают кларки земной коры [3], а средние содержания превышают кларки не более, чем в 2,64 раз (табл. 1).

Пределы содержания элементов цериевой подгруппы в промывной воде составляют (ppb): Ce <0,01...0,73; Pr – 0,02...0,28; Nd – 0,14...8,13; La – <0,01...2,9; Sm <0,01...2,04; Eu <0,01...0,02.

Эксперименты показали, что элементы цериевой подгруппы в том или ином количестве вымываются не только водой, но и ацетоном. Все полученные содержания РЗЭ цериевой подгруппы превышают кларки для речной воды. Эти данные могут свидетельствовать о возможности водной мобилизации редких земель и миграции их в ландшафте и, возможно, об образовании на геохимических барьерах фторкарбонатов [8].

Таблица 1 / Table 1

Сравнение средних содержаний редких земель цериевой подгруппы в глинах с кларками и ПДК / Comparison of average contents of rare soils of cerium subgroup in clays with clarks and MPC

Химический элемент / Chemical element	ПДК, ppm MPC, ppm	Кларк земной коры, ppm / Clark of earth's crust, ppm	Среднее содержание в глинах, ppm / Average content in clays, ppm	Соотношение содержаний РЗЭ в глинах по сравнению с кларком / Ratio of REE contents in clays in comparison with clark
Nd	6,0	37	63,36	1,71
La	4,0	29	70,70	2,44
Sm	5,0	8	21,10	2,64
Pr	6,0	9	18,80	2,09
Ce	2,5	70	72,20	1,03
Eu	6,0	1,3	0,99	0,76

Сравнение содержаний элементов цериевой подгруппы в глинах и в промывных водах приведено в табл. 2. Видно, что среднее содержание РЗЭ в промывных водах составляет лишь тысячные доли процента от их содержания в глинах. Учитывая кратковременность воздействия воды на глину в

эксперименте, следует признать, что, вследствие несопоставимо большей длительности их взаимодействия в природных условиях, извлечение РЗЭ из глин будет существенно больше. Из этого следует, что они могут накапливаться в ландшафте с образованием твердых фаз.

Таблица 2 / Table 2

Сравнение содержаний элементов цериевой подгруппы в глинах и промывных водах / Comparison of the contents of elements of the cerium subgroup in clays and wash waters

Химический элемент / Chemical element	Среднее содержание в глинах, ppm / Average content in clays, ppm	Среднее содержание в промывных водах, ppm / Average content in wash water, ppm	Коэффициент извлечения, % / Extraction coefficient, %
Nd	63,36	0,0021	0,0003
La	70,70	0,0008	0,0015
Sm	21,10	0,0005	0,0023
Pr	18,80	0,0004	0,0021
Ce	72,20	0,0002	0,0003
Eu	0,99	0,00001	0,001

Элементы цериевой подгруппы по величинам кларков образуют ряд: Ce→Nd→La→Pr→Sm→Eu. Содержания их в глинах образуют другой ряд: Ce→La→Nd→Sm→Pr→Eu, в котором наиболее распространенный неодим занимает лишь третье место, уступая церию и лантану. Празеодим с самарием также поменялись местами. В промывной воде этот ряд существенно иной: Nd→La→Sm→Pr→Ce→Eu. Неодим образует максимальные концен-

трации, а для церия типичен минимум, относительно близкий по значению к содержанию европия. При этом европиевый минимум также хорошо проявлен.

В связи с тем, что глинистый материал в отличие от продуктивных минеральных комплексов, имеющих эндогенное происхождение, скорее всего, сформирован как на заключительных стадиях рудного процесса, так и в условиях гипергенеза, он характеризуется иным распределением со-

держаний редких земель. Это может определять различную их способность к переходу в раствор и, соответственно, различие в миграционной способности в водных растворах, что, в свою очередь, может определять меру их концентрирования в ландшафте. По-видимому, наибольшей миграционной способностью, судя по величине коэффициента извлечения водой (табл. 2) обладают европий, самарий и празеодим. Имеет ли эта особенность всеобщее значение для перехода в миграционное состояние редкоземельных элементов рассматриваемой подгруппы, следует проверить на большем числе проб.

Выводы.

1. Впервые выявлено, что глинистая фракция рыхлого пострудного материала, состоящая из смешанно-слоистых силикатов, каолинита и гидроспуды, характери-

зуется сверхкларковыми содержаниями редких земель цериевой подгруппы, что указывает на их подвижность не только в остаточных расплавах, формирующих жильные тела, продуктивных на бериллий, олово, вольфрам и висмут, но и относительно холодных гидротермальных растворов, из которых образуются глины.

2. Эксперименты по отмыванию глинистой фракции дистиллированной водой показали возможность перехода незначительной части редких земель цериевой подгруппы в раствор и, соответственно, возможности их миграции на ландшафт.

3. Различия в рядах изменчивости величин концентраций редких земель, соответствующих их кларкам в земной коре, в глинах и водных растворах, свидетельствуют о зависимости их миграционных свойств от физико-химических условий среды.

Список литературы

1. Геологические исследования и горнопромышленный комплекс Забайкалья / Г. А. Юргенсон [и др.]. Новосибирск: Наука, 1999. 574 с.
2. Еремин О. В., Эпова Е. С., Юргенсон Г. А. Прогноз геоэкологических последствий разработки месторождения вольфрама Бом-Горхон (Забайкалье) // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. № 22. С. 125–131.
3. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: справочник: в 6 кн. Кн. 6: Редкие f-элементы. М.: Экология, 1997. 607 с.
4. Иванова В. П., Касатов Б. К. Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград: Недра, 1974. 399 с.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
6. Топор Н. Д. Дифференциальный термический и термовесовой анализ минералов. М.: Недра, 1964. 158 с.
7. Юргенсон Г. А., Яковлева В. Н. Редкоземельные элементы иттриевой подгруппы в глинах и промышленных водных растворах рыхлого материала продуктивных жил Шерловой Горы // Вестн. Забайкал. гос. ун-та. 2016. Т. 22. № 12. С. 37–43.
8. Borzenko S. V., Zamana L. V., Zarubina O. V. Distribution of Rare Earth Elements in Waters and Bottom Sediments of Mineralized Lakes in the Eastern Transbaikalian Region (Russia) // Lithology and mineral resources. 2017. No. 52 (4). P. 263–277.
9. Kasatkin A. V., Klopotov K. I., Plashil Y. N. Supergene minerals Sherlovaya Mountains // Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac. Ltd. Lakewood, CO80227, USA, 2014. Vol. 19. Issue 2. P. 94–134.
10. Yurgenson G. A., Kononov O. V. Sherlova Gora: a deposit for Gemstones and Rare Metals // Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac. Ltd. Lakewood, CO80227, USA, 2014. Vol. 19. Issue 2. P. 3–93.

References

1. *Geologicheskie issledovaniya i gornopromyshlenny kompleks Zabaykaliya* (Geological investigations and the mining complex of Transbaikalia) / G. A. Yurgenson [and others]. Novosibirsk: Science, 1999. 574 p.
2. Eremine O. V., Epova E. S., Yurgenson G. A. *Himiya v interesah ustoychivogo razvitiya* (Chemistry for sustainable development), 2014, no. 22, pp. 125–131.
3. Ivanov V. V. *Ekologicheskaya geokhimiya elementov: spravochnik: v 6 kn. Kn. 6: Redkie f-elementy* (Ecological geochemistry of elements: reference book: in 6 books. Book 6: Rare f-elements). Moscow: Ecology, 1997. 607 p.

4. Ivanova V. P., Kasatov B. K. *Termicheskiy analiz mineralov i gornyh porod* (Thermal analysis of minerals and rocks). Leningrad: Nedra, 1974. 399 p.
5. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy* (IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds). Moscow: Mir, 1991. 536 p.
6. Topor N. D. *Differentsialny termicheskiy i termovesovoy analiz mineralov* (Differential thermal and thermal analysis of minerals). Moscow: Nedra, 1964. 158 p.
7. Yurgenson G. A., Yakovleva V. N. *Vestnik Zabaykalskogo gosudarstvennogo universiteta* (Transbaikal State University Journal), 2016, vol. 22, no. 12, pp. 37–43.
8. Borzenko S. V., Zamana L. V., Zarubina O. V. *Lithology and mineral resources* (Lithology and mineral resources), 2017, no. 52 (4), pp. 263–277.
9. Kasatkin A. V., Klopotov K. I., Plashil Y. N. *Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac* (Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac). Ltd. Lakewood, CO80227, USA, 2014, vol. 19, issue 2, pp. 94–134.
10. Yurgenson G. A., Kononov O. V. *Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac* (Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac). Ltd. Lakewood, CO80227, USA, 2014, vol. 19, issue 2, pp. 3–93.

Коротко об авторах

Юргенсон Георгий Александрович, д-р геол.-минерал. наук, профессор кафедры химии и географии, Забайкальский государственный университет; зав. лабораторией геохимии и рудогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Чита, Россия. Область научных интересов: минералогия, геохимия рудогенеза, геммология
yurgga@mail.ru

Яковлева Вероника Николаевна, аспирант, Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Чита, Россия. Область научных интересов: геоэкология, геохимия
vera.yakovleva.1991@bk.ru

Briefly about the authors

Georgy Yurgenson, doctor of geological and mineral sciences, professor, Chemistry and Geography department, Transbaikal State University; head of geochemistry and ore-genesis laboratory, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russia. Sphere of scientific interests: mineralogy, geochemistry of ore genesis, gemology

Veronika Yakovleva, postgraduate, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Chita, Russia. Sphere of scientific interests: geo-ecology, geochemistry

Образец цитирования

Юргенсон Г. А., Яковлева В. Н. Редкоземельные элементы цериевой подгруппы в глинах и промывных водных растворах продуктивных жил Шерловой Горы // Вестн. Забайкал. гос. ун-та. 2017. Т. 23. № 12. С. 69–76. DOI: 10.21209/2227-9245-2017-23-12-69-76.

Yurgenson Yu., Yakovleva V. Rare earth elements of cerium subgroup of clays and washing aqueous solutions of productive veins of Sherlovaya Mountain // Transbaikal State University Journal, 2017, vol. 23, no. 12, pp. 69–76. DOI: 10.21209/2227-9245-2017-23-12-69-76.

Дата поступления статьи: 07.12.2017 г.
Дата опубликования статьи: 25.12.2017 г.