

РЕДКИЕ ЗЕМЛИ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ В ГЛИНАХ ПОЛОСТЕЙ ЖИЛЬНЫХ ТЕЛ, ПРОДУКТИВНЫХ НА КАМНЕСАМОЦВЕТНОЕ СЫРЬЕ И РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШЕРЛОВАЯ ГОРА

RARE EARTH ELEMENTS OF CERIUM SUBGROUP IN THE CLAY OF CAVITIES OF VEIN-SHAPED BODIES, PRODUCTIVE ON GEM AND RARE METALS OF SHERLOVAYA MOUNTAIN

Изучено содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) цериевой подгруппы в глинах полостей продуктивных жил месторождения Шерловая гора. Выявлено высокое содержание цинка, висмута, мышьяка, олова, вольфрама и фтора. Глины представлены каолинитом, смектитом, смешаннослойными силикатами и др. Сделан вывод, что указанные РЗЭ, а также цинк, висмут, мышьяк, олово, вольфрам и фтор являются основными примесями в глинах, которые под действием атмосферных осадков могут выноситься на ландшафт

The content of rare-earth elements (REE) of the cerium subgroup in the clay cavities of productive veins of the Sherlovaya mountain deposit is studied. Also a high content of zinc, bismuth, arsenic, tin, tungsten and fluorine is revealed. Clays are presented by kaolinite, smektite, hydromica, etc. It is concluded that the pointed out REE, and also zinc, bismuth, arsenic, tin, tungsten, and fluorine, are the major impurities in clays, which under the action of atmospheric precipitation may be imposed on the landscape

Ключевые слова: глина; рыхлый материал; цериевая подгруппа; церий; празеодим; неодим; лантан; самарий; европий; Шерловая гора; Забайкалье

Key words: clay; loose material; cerium subgroup; cerium; praseodymium; neodymium; lanthanum; samarium; europium; Sherlovaya mountain; Transbaikalia



В. Н. Яковлева



Г. А. Юргенсон

Введение. Месторождение Шерловая гора является составной частью Шерловгорского рудного района, находится на Юго-Востоке Забайкальского края, в Бор-

зинском административном районе, северо-восточнее пос. Шерловая Гора (рис. 1).

Здесь расположено висмут-бериллий-олово-вольфрамовое месторождение Шерловая гора, крупное оловополиметаллическое месторождение Сопка Большая и находящееся к востоку от него месторождение Восточная аномалия [1; 8; 10]. Редкие земли являются одними из примесных элементов, входящих в состав бериллий-висмут-олово-вольфрамовых руд Шерловгорского рудного поля [5–7].

Месторождение локализовано в апогранитных грейзенах. Описание его дано в работе [10] и потому в данной статье не рассматривается.



Рис. 1. Местоположение месторождения Шерловая гора /
Fig. 1. Location of Sherlovaya mountain deposit

В продуктивных на камнесамоцветное сырье и редкие металлы жильных телах Шерловой горы развиты кристаллы берилла различной окраски, топаза и кварца, а также вольфрамит, висмутин, касситерит, бывшие предметом добычи на протяжении многих десятилетий. Во вмещающих жильные тела грейзенизированных горных породах и вольфрамитовых, представленных ферберитом, берилле и топазе, обнаружены редкие земли [5; 6]. Получены первые данные о присутствии РЗЭ иттриевой подгруппы [5; 6] в глинах из рыхлого материала полостей продуктивных жил Шерловой горы, а также в промывных водах. В статье приведены новые данные о содержаниях РЗЭ цериевой подгруппы в глинах из полостей в продуктивных жилах.

Методика исследования. Для изучения распространенности и поведения РЗЭ использовали глинистую фракцию, извлеченную из полостей продуктивных на камнесамоцветное сырье жильных тел топаз-берилл кварцевого состава месторождения Шерловая гора. Далее полученный рыхлый материал, извлеченный из полостей, отмучивали в дистиллированной воде. Полученную глину анализировали в химической лаборатории ЗАО СЖС «Восток Лимитед» методом ICPMS. Исследовано 60 проб. Минеральный состав глинистой фракции изучен оптически методами с использованием микроскопа

Axio Scope A-1. Фазовый состав глин изучен фазовым дифрактометрическим анализом в рентгеноструктурной лаборатории Института земной коры СО РАН по стандартным методам (аналитики З. Ф. Ущановская, Т. С. Филева). Для определения форм воды в глинах использован метод инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры сняты на приборе *Shimadzu FTIR 8400S* в области $400...4000\text{ см}^{-1}$ в лаборатории кафедры химии ЗабГУ (аналитик Д. В. Пузынин).

Результаты исследования. Во всех пробах рыхлого материала присутствует трещиноватый и обохренный сидерофиллит, берилл, топаз, кварц, флюорит, вольфрамит, висмутинит, скородит, висмутит, рузельтит, гетит, гидрогетит. В качестве редких примесных минералов установлены монацит, циркон, метациенит и др. Рентгеновскими методами установлены каолинит, гидрослюда, гидроксиды марганца. Слоистые силикаты в глинах представлены каолинитом, смектитом, неупорядоченным хлоритом, смешаннослойными образованиями.

На рис. 2, 3 изображены дифрактограммы образца ШГ-12/31 рыхлого материала, содержащего существенное количество каолинита, смектита, также присутствуют следы смешаннослойного минерала гидрослюда-смектита. В примеси присутствуют кварц и полевой шпат.

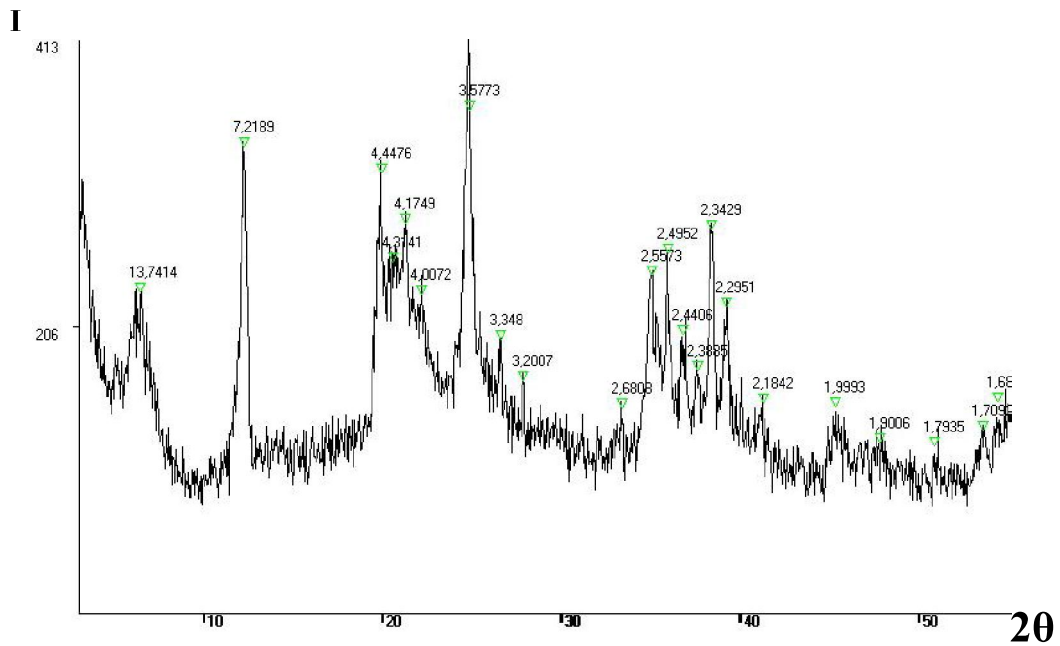


Рис. 2. Дифрактограмма образца ШГ-12/31. Состав пробы: кварц (d/n 3,58 Å), смектит (7,22 Å), смешаннослойный смектит-хлорит (d/n 13,74 Å) / Fig. 2. Diffractogram of the sample SHG-12/31. Composition of the sample: quartz (d/n 3,58 Å), smectite (7,22 Å), mixed-layer smectite-chlorite (d/n 13,74 Å)

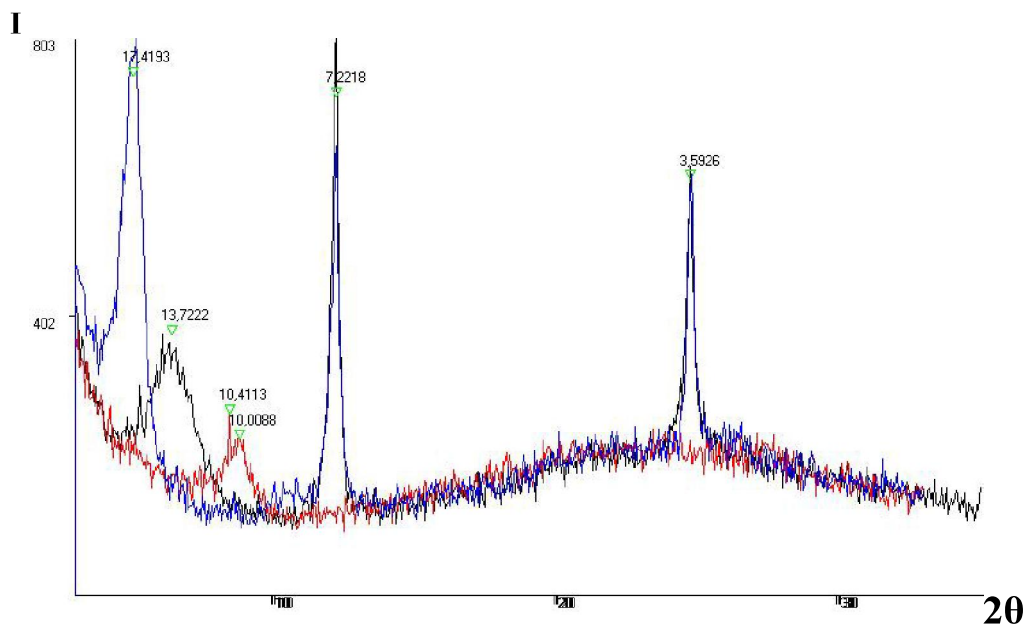


Рис. 3. Дифрактограмма глинистой фракции образца ШГ-12/31. Состав пробы: иллит (17,41 Å), смешаннослойный смектит-хлорид (7,22 Å), кварц (3,58 Å) / Fig. 3. Diffractogram of the clay fractions of the sample SHG-12/31. Composition of the sample: illite (17,41 Å), mixed-layer smectite-chloride (of 7,22 Å), quartz (3,58 Å)

С целью определения форм воды и частот полос поглощения, характеризующих определенные связи в структуре глинистых материалов, изучены пробы рыхлого материала методом ИК-спектрофотометрии.

В связи с тем, что методом рентгеновской дифрактометрии в образце ШГ – 12/31 обнаружены фазы каолинита, смектита и смешаннослойного силикатов, проанализирован и его ИК-спектр (рис. 4).

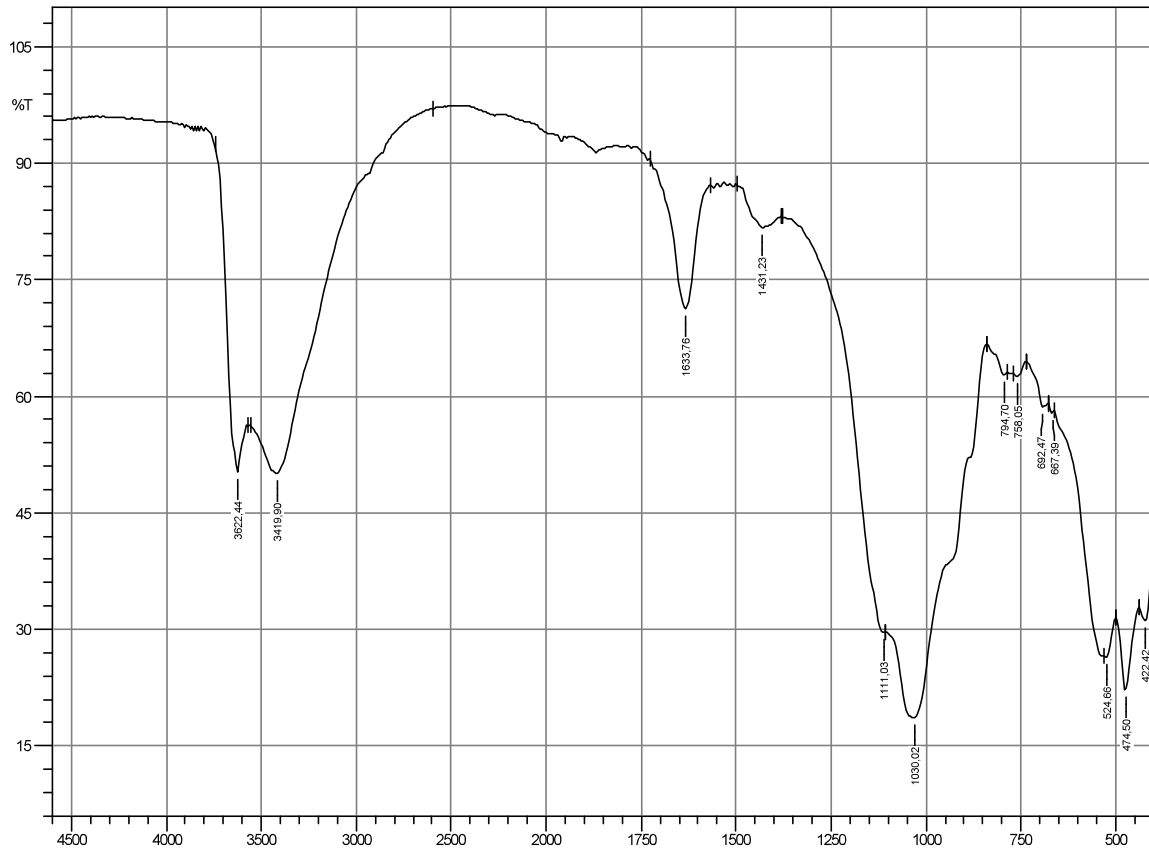


Рис. 4. ИК-спектр образца ШГ-12/31 / Fig. 4. IR spectrum of the sample SHG-12/31

Полосы, обусловленные Si–O колебаниями, проявляются в спектре каолинита при 422,42, 474,50, 667,39, 692,47 и 1030,02 см^{-1} . Колебания связей Si–O–Al обуславливают возникновение полос с максимумами поглощения при 530,44, 798,56 и 798,56 см^{-1} . Полоса поглощения при 914,29 см^{-1} приписывается колебаниям связи H–O–Al. Колебания, относимые за счет O–H групп, входящих в состав гиббитовых и бруситовых слоев каолинита, проявляются в виде очень интенсивных полос поглощения с максимумами при 3620,51 и 3414,12 см^{-1} . ИК-спектры погло-

щения минералов группы гидрослюд: ИК-спектр при 422,42, 474,50, 524,66, 667,39 и 1030,02 см^{-1} полоса поглощения Si–O колебания. Только в коротковолновой области спектра в случае гидромусковита наблюдается дополнительная полоса поглощения с максимумом при 3622,44 см^{-1} колебанием гидроксильных групп в минерале [4].

В табл. 1 показано содержание элементов цериевой подгруппы в глинах, которые находятся в пределах минимального и максимального содержания.

Таблица 1. Основные результаты изучения элементов цериевой подгруппы в глинах /
Table 1. Main results of the study of elements of the cerium subgroup in clays

Химический элемент / Chemical element	Минимальное содержание, ppm / Minimum content, ppm	Максимальное содержание, ppm / Maximum content, ppm
Nd	0,1	162,0
La	12,1	141,0
Sm	0,1	51,8
Pr	0,05	42,8
Ce	0,1	310,0
Eu	0,7	2,1

Как видно из табл. 2, максимальные содержания всех элементов на порядок превышают кларки земной коры.

Таблица 2. Сравнение содержаний редких земель цериевой подгруппы в глинах в сравнении с кларками и ПДК / Table 2. Comparison of the contents of the rare earths of the cerium subgroup in clays as compared with clarks and PDK

Химический элемент / Chemical element	ПДК, ppm / PDK, ppm [3]	Кларк земной коры, ppm / Clark of earth crust, ppm [3]	Среднее содержание в глинах, ppm / Average clay content, ppm	Соотношение содержаний РЗЭ в глинах по сравнению с кларком / Ratio of REE content in clay as compared with the 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

Из табл. 2 видно, что средние содержания неодима, лантана, самария и празеодима примерно в два раза превышают кларк земной коры. Средние содержания церия соответствуют кларку, а европия существенно меньше земной коры.

Глинистый материал характеризуется иным распределением содержаний редких земель цериевой подгруппы, чем рудные минералы, в частности, вольфрамит [9]. Оно проявляется в том, что глинистый материал в отличие от продуктивных минеральных комплексов, где легкие РЗЭ содержатся в относительно низких количествах, отличается их высокими значениями. Это может быть связано с их большей подвижностью при относительно низких температурах, характерных для заключительных стадий рудного

процесса и условий гипергенеза [2], что может определять различную их способность к переходу в раствор и влиять на концентрирование в ландшафте.

Заключение. Выявлено, что глинистая фракция рыхлого пострудного материала, состоящая из смешаннослойных силикатов, каолинита и гидрослоды, характеризуется сверхкларковыми содержаниями редкоземельных элементов 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 растворах, из которых образуются глины. Исключение составляют церий и европий, причину низких содержаний которых предстоит определить.

Список литературы

1. Геологические исследования и горнопромышленный комплекс Забайкалья: история, современное состояние, проблемы, перспективы развития / Г. А. Юргенсон, В. С. Чечеткин, В. М. Асосков [и др.]. Новосибирск: Наука, 1999. 574 с.
2. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 2. Минералогия редких элементов / под ред. К. А. Власова. М.: Наука, 1964. 830 с.
3. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: в 6 кн. Кн. 6. Редкие f-элементы / сост. Э. К. Буренкова. М.: Экология, 1997. 607 с.
4. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
5. Юргенсон Г. А., Яковлева В. Н. Редкоземельные элементы иттриевой подгруппы в глинах и водных растворах продуктивных жил Шерловогорского месторождения // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование: труды V Всероссийского симпозиума и XII Всероссийских чтений памяти А. Е. Ферсмана. Чита, 2014. С. 67–72.
6. Юргенсон Г. А., Яковлева В. Н. Редкоземельные элементы иттриевой подгруппы в глинах и промывных водных растворах рыхлого материала продуктивных жил Шерловой Горы // Вестн. Забайкал. гос. ун-та. 2016. Т. 22, № 12. С. 37–43.
7. Яковлева В. Н. О миграции РЗЭ на ландшафт по экспериментальным данным // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование: труды VII Всероссийского симпозиума и XIV Всероссийских чтений памяти А. Е. Ферсмана. Чита, 2018. С. 110–114.
8. Kasatkin A. V., Klopotov K. I., Plashil Y. N. Supergene minerals Sherlovaya Mountains // Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac. 2014. Vol. 19. P. 94–134.
9. REE in wolframites from Sherlova Gora gems mine (Transbaikalia, Russia) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.goldschmidtabstracts.info/2017/4443.pdf> (дата обращения: 21.08.2018).
10. Yurgenson G. A., Kononov O. V. Sherlova Gora: a deposit for Gemstones and Rare Metals // Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac. 2014. Vol. 19. P. 3–93.

References

1. *Geologicheskie issledovaniya i gornopromyshlenny kompleks Zabaykaliya: istoriya, sovremennoe sostoyanie, problemy, perspektivy razvitiya* (Geological research and mining complex of Transbaikalia: history, current state, problems, development prospects); G. A. Yurgenson, V. S. Chechetkin, V. M. Asoskov (ets.). Novosibirsk: Science, 1999. 574 p.
2. *Geohimiya, mineralogiya i geneticheskie tipy mestorozhdeniy redkih elementov. T. 2. Mineralogiya redkih elementov* (Geochemistry, mineralogy and genetic types of rare elements' deposits. V. 2. Mineralogy of rare elements); ed. K. A. Vlasov. Moscow: Science, 1964. 830 p.
3. Ivanov V. V. *Ekologicheskaya geohimiya elementov: v 6 kn. Kn. 6. Redkie f-elementy* (Ecological geochemistry of elements: in 6 books. Book. 6. Rare f-elements); compl. by E. K. Burenkova. Moscow: Ecology, 1997. 607 p.
4. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinacionnykh soedineniy* (IR spectra and Raman spectra of inorganic and coordination compounds). Moscow: World, 1991. 536 p.
5. Yurgenson G. A., Yakovleva V. N. *Mineralogiya i geohimiya landshafta gornorudnykh territoriy. Ratsionalnoe prirodopolzovanie. Sovremennoe mineraloobrazovanie: trudy V Vserossiyskogo simpoziuma i XII Vserossiyskikh chteniy pamyati A. E. Fersmana* (Mineralogy and geochemistry of the landscape of mining areas. Rational use of nature. Modern mineral formation: works of the V All-Russian Symposium and the XII All-Russian Readings devoted to the memory of A. E. Fersman). Chita, 2014, pp. 67–72.
6. Yurgenson G. A., Yakovleva V. N. *Vestn. Zabaykal. gos. un-ta* (Transbaikal State University Journal), 2016, vol. 22, no. 12, pp. 37–43.

7. Yakovlev V. N. *Mineralogiya i geohimiya landshafta gornorudnyh territoriy. Ratsionalnoe prirodopolzovanie. Sovremennoe mineraloobrazovanie: trudy VII Vserossiyskogo simpoziuma i XIV Vserossiyskih chteniy pamyati A. E. Fersmana* (Mineralogy and geochemistry of the landscape of mining areas. Rational use of nature. Modern mineral formation: works of the VIIth All-Russian Symposium and the XIV All-Russian Readings devoted to the memory of A. E. Fersman). Chita, 2018, pp. 110–114.

8. Kasatkin A. V., Klopotov K. I., Plashil Y. N. *Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac* (Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac), 2014, vol. 19, pp. 94–134.

9. *REE in wolframites from Sherlova Gora gems mine (Transbaikalia, Russia)* (REE in wolframites from Sherlova Gora gems mine (Transbaikalia, Russia)). Available at: <https://www.goldschmidtabstracts.info/2017/4443.pdf> (Date of access: 21.08.2018).

10. Yurgenson G. A., Kononov O. V. *Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac* (Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac), 2014, vol. 19, pp. 3–93.

Сведения об авторах

Яковлева Вероника Николаевна, аспирант, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия. Научные интересы: геоэкология, геохимия

Юргенсон Георгий Александрович, д-р геол.-минер. наук, профессор, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия. Научные интересы: минералогия, геохимия рудогенеза, геммология

Information about the authors

Veronika Yakovleva, postgraduate, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia. Scientific interests: geocology, geochemistry

Georgiy Yurgenson, doctor of geological and mineral sciences, professor, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia. Scientific interests: mineralogy, geochemistry of ore genesis, gemology