

УДК 553.44

ГЕОХИМИЯ

Ю. В. БОГДАНОВ, Е. З. БУРЬЯНОВА, К. А. БАКЛАНОВА,
Н. П. ТРИФОНОВ

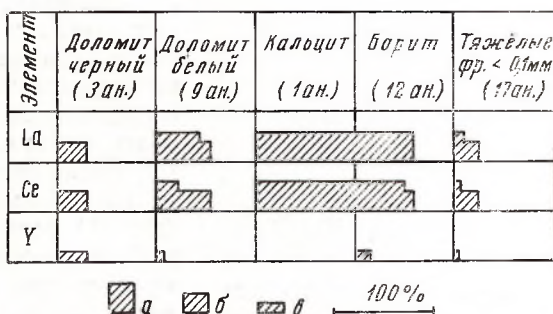
РЕДКИЕ ЗЕМЛИ В РУДОНОСНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ МИРГАЛИМСАЙСКОГО СВИНЦОВО-ЦИНКОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ КАЗАХСТАН)

(Представлено академиком Г. Н. Дзоценидзе 9 III 1973)

Особенности распределения редких земель в осадочных породах изучены слабо, однако установлено, что они довольно широко распространены в фосфоритах, железо-марганцевых месторождениях и в аутигенном цементе некоторых песчаников ⁽⁶⁾. В водах морей и океанов намечается увеличение содержания TR с глубиной ⁽⁸⁾. Количество TR в глубоководных осадках в 10 раз больше, чем в изверженных породах, причем характерно более высокое содержание TR в глинистых отложениях по сравнению с карбонатными. В связи с этим представляет интерес изученное авторами проявление TR в рудоносных карбонатных породах Миргалымсайского стратифицированного свинцово-цинкового месторождения в Южном Казахстане, где до последнего времени они не были известны.

В геологическом строении района Миргалымсайского месторождения участвуют сильно дислоцированные карбонатные и терригенные породы верхнего девона и нижнего карбона, несогласно перекрывающиеся мало-мощными рыхлыми мезо-кайнозойскими отложениями. Характерна приуроченность оруденения к залегающему среди верхнедевонских отложений второму ленточному (рудному) горизонту. В пределах рудного поля, расположенного в юго-восточной части Кенкольской антиклинальной зоны, выделяются разобщенные разрывными нарушениями геологические блоки: Центральный, Западный, Южный, Северный, Мухамед и др.

Рис. 1. Распределение La, Ce, Y в минералах Миргалымсайского месторождения (по данным 42 спектральных анализов). Содержания: а — $n \cdot 10^{-1}\%$, б — $n \cdot 10^{-2}\%$, в — $n \cdot 10^{-3}\%$. По горизонтали — встречаемость



Рудный второй ленточный горизонт (от 2—4 до 24—28 м) характеризуется сложным строением. По текстурным признакам в нем выделяются 8—9 пачек. Степень доломитности пород и количество их пелитоморфных разностей уменьшается от центра рудного поля к его периферии ⁽⁴⁾. Намечается многоярусное строение рудоносной толщи и кулисообразное залегание трех пластообразных залежей (снизу вверх) — основной, промежуточной и параллельной. Главные концентрации свинцово-цинковых руд сосредоточены в основной залежи.

Для первичных руд намечается шесть минеральных ассоциаций и соответственно выделяется шесть стадий минерализации (⁷). В Миргалим-сайском месторождении резко преобладают руды первых двух стадий минерализации. Первая стадия характеризуется образованием тонкой сингенетической, иногда сопровождающейся кварцем и баритом, вкрапленности пирита, галенита и сфалерита в доломитах. На сингенетичность руд

и вмещающих пород указывают оолитовые, псевдооолитовые и слоистые текстуры. Вторая стадия минерализации представлена прожилками, образованными доломитом, кальцитом, пиритом, галенитом и сфалеритом, которые образуют промышленные концентрации только в том случае, когда они развиваются совместно с минералами первой стадии.

Изотопный состав баритной и сульфидной серы Миргалимская резко различен. Тяжелый изотопный состав баритной серы ($\delta S^{34} = +26,1\%$; среднее из 10 случаев) при узком диапазоне колебаний (6,3% δS^{34} : от +22,6 до +28,9‰) указывает на то, что в образовании баритов большое участие принимали сульфаты морских вод. Большой диапазон колебаний изотопного состава сульфидной серы (30,8‰ δS^{34} : от +15,6 до -15,2‰ при среднем из 48 случаев +2,0‰) свидетельствует об участии биогенной серы в образовании свинцово-цинковых руд (²).

Комплекс проведенных нами исследований позволил установить наличие редких земель цериевой подгруппы в рудоносных доломитах, барите, кальците и некоторых других минералах. К сожалению, минеральную форму редких земель не удалось выяснить вследствие пелитоморфности и темной окраски рудоносных доломитов. Размеры предполагающихся зерен собственно редкоземельных минералов, по-видимому, также очень малы.

По данным спектрального анализа (рис. 1) установлено, что лантан и церий в количестве $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^{-2}\%$ присутствуют в черном и белом доломите, кальците, барите и тяжелых фракциях ($<0,1$ мм) рудовмещающих доломитов. Иттрий отмечается только изредка и в количестве не более $n \cdot 10^{-3}\%$.

Химические анализы рудоносных доломитов и барита методом хромато-

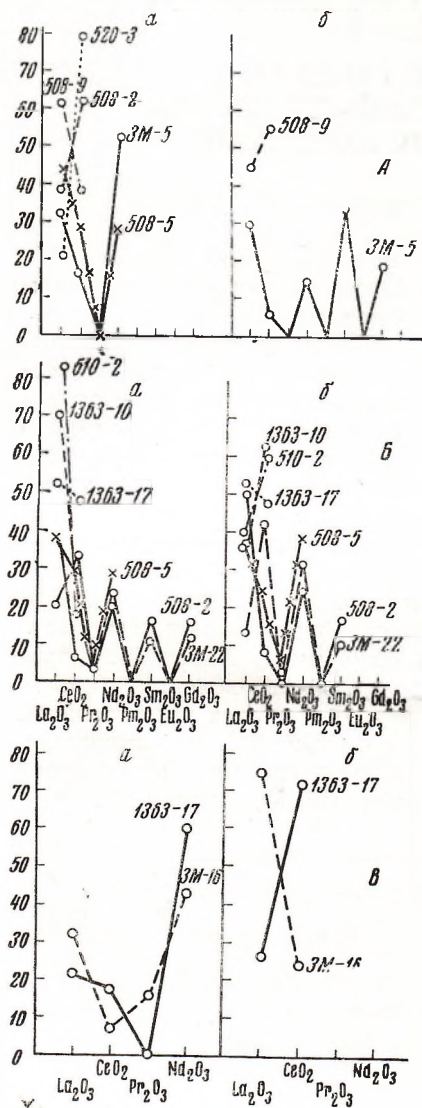


Рис. 2. Состав ТР. А — барит (обр. №№ 508-9 и 3М-5 — барит с примесью доломита); Б — черные доломиты; В — тяжелые фракции рудоносных пород. а — нерастворимый остаток, б — кислотная вытяжка

графии на бумаге позволили детализировать состав редких земель и установить их количественные соотношения как в кислотных вытяжках, так и нерастворимых остатках анализируемого материала (табл. 1). Следовательно, ТР в исследованных образцах присутствуют как в легкорастворимой, так и труднорастворимой форме.

По составу TR нерастворимые остатки проанализированных проб можно разделить на следующие три группы:

1. Простого состава, в которой присутствуют La и Ce с переменным преобладанием; изредка отмечается неодим ($La_{20,6-38,0}Ce_{62,0-79,4}$; $La_{61,0-82,5}Ce_{17,5-39,0}Nd_{0-27,2}$; $La \approx Ce$); указанные соотношения характерны для чистого барита и отчасти нерастворимого остатка черного доломита,

Т а б л и ц а 1

Состав TR в рудоносных доломитах и барите месторождения Миргалымсай *

| | № обр. | Место взятия | TR ₂ O ₃ , % | Содержание, % к ΣTR | | | | | |
|-----------------|-----------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | | La ₂ O ₃ | CeO ₂ | Pr ₂ O ₃ | Nd ₂ O ₃ | Sm ₂ O ₃ | Gd ₂ O ₃ |
| Барит | 508-9 | Северный блок, параллельная залежь | 0,11 | 61,0 | 39,0 | | | | |
| | | | 0,05 | 45,0 | 55,0 | | | | |
| | 508-5 | То же | — | — | — | | — | | |
| | | | 0,11 | 43,94 | 28,86 | | 27,20 | | |
| | 508-2 | Северный блок, плитчатая пачка | — | — | — | | | | |
| | | | 0,27 | 38,0 | 62,0 | | | | |
| | 520-3 | Северный блок, баритовая жила | — | — | — | | | | |
| | | | 0,08 | 20,6 | 79,4 | | | | |
| Барит и доломит | 3М-5 | Западный блок, основная залежь | 0,04 | 32 | 16 | | 52 | — | — |
| | | | 0,06 | 28,56 | 5,40 | | 14,28 | 33,32 | 18,44 |
| Доломит | 508-5 | Северный блок, параллельная залежь | 0,09 | 37,10 | 22,83 | 4,13 | 28,94 | | |
| | | | 0,02 | 36,0 | 21,0 | 4,0 | 39,0 | | |
| | 508-2 | Северный блок, плитчатая пачка | 0,03 | 37,56 | 6,26 | 2,97 | 21,91 | 15,65 | 15,65 |
| | | | 0,13 | 49,98 | 8,36 | — | 25,6 | 16,66 | — |
| | 510-2 | Блок Мухамед, плитчатая пачка | 0,03 | 82,5 | 17,5 | | | | |
| | | | 0,03 | 40,0 | 60,0 | | | | |
| | 3М-22 | Западный блок, промежуточная залежь | 0,02 | 19,89 | 32,76 | 3,51 | 22,23 | 10,53 | 11,08 |
| | | | 0,07 | 13,80 | 41,40 | 3,50 | 31,0 | 10,30 | — |
| | 1363-10 | Южный блок | 0,02 | 69,54 | 30,46 | | | | |
| | | | 0,02 | 37,5 | 62,5 | | | | |
| Тяжелая фракция | 1363-17 | » » | 0,023 | 51,50 | 48,50 | | | | |
| | | | 0,05 | 52,20 | 47,80 | | | | |
| | 1363-17 | » » | 0,10 | 21,60 | 18,2 | | 60,20 | | |
| | | | 0,09 | 27,0 | 73,0 | | — | | |
| | 3М-16 | Западный блок, основная залежь | 0,04 | 32,0 | 8,0 | 16,0 | 44,0 | | |
| | | | 0,05 | 75,0 | 25,0 | — | — | | |

* Над чертой — нерастворимый остаток, под чертой — кислотная вытяжка. Аналитик — К. А. Бакланова.

являющегося рудоносной породой и нередко содержащего тонкозернистый первично-осадочный барит.

2. С неодимовым максимумом в присутствии главным образом лантана и церия (в 1 анализе отмечен и празеодим). Рассматриваемая ассоциация TR характерна для чистого барита и тяжелых фракций, в которых барит обычен в значительном количестве.

3. Сложного состава без выраженных максимумов ($\text{La}_{19,9-37,56}\text{Ce}_{6,26-22,83}$ - $\text{Pr}_{2,97-4,13}\text{Nd}_{21,19-28,94}\text{Sm}_{0-15,65}\text{Gd}_{0-15,65}$) с преобладанием лантана или церия и довольно высоким содержанием неодима. Указанная ассоциация TR характерна для черных доломитов.

Состав TR в кислотных вытяжках приблизительно соответствует составу TR в нерастворимых остатках одних и тех же проб, однако только частично укладывается в выделенные выше группы. Предположительно источником редких земель в кислотных вытяжках являются растворимые карбонаты TR.

Из сравнения составов TR нерастворимого остатка и кислотной вытяжки из одной и той же пробы следует, что соотношения TR в них различны. Так, при наличии в нерастворимом остатке лантанового максимума (обр. № 510—2) в кислотной вытяжке отмечается цериевый максимум, а при неодимовом максимуме в нерастворимых остатках — в кислотной вытяжке установлены самариевый (обр. № 3М-5), лантановый (№ 3М-16) и цериевый максимум (№ 1363—17), и лишь в отдельных пробах процентный состав TR нерастворимых остатков и кислотных вытяжек близок.

Наличие редких земель в барите (La , Ce , иногда Nd), предварительно обработанном слабой HCl для удаления карбонатности, по-видимому, объясняется изоморфным вхождением указанных элементов в решетку барита вследствие близости радиусов ионов Ba^{2+} (1,43 Å), La^{3+} (1,22 Å), Ce^{4+} (1,18 Å) и Nd (1,15 Å). Изоморфная примесь TR в барите иногда достигает 2% (⁴).

Как известно, минералы крупных катионов, к числу которых относится и барит, обогащаются «крупными» лантаноидами цериевой подгруппы (⁵). Рассматриваемый случай обогащения барита редкими землями находится в согласии с отмеченным выше положением. На рис. 2 ясно видно количественное преобладание четных редкоземельных элементов (Nd , Sm , иногда Gd) над нечетными, за исключением церия, для которого нередко отмечаются обратные соотношения с лантаном.

Таким образом, выявленные в рудоносных доломитах и барите Миргалмсайского месторождения TR относятся к цериевой подгруппе. В барите, а также в тяжелых фракциях рудоносных пород, состоящих в значительной степени из барита, TR представлены La , Ce иногда Nd . Черные доломиты характеризуются более полным комплексом TR цериевой подгруппы, нередко селективным лантан-неодимовым. Содержание четного церия в исследованных образцах в большинстве случаев значительно ниже нечетного лантана, что характерно и для состава TR в морских водах. Характер поведения редких земель цериевой подгруппы в рудоносной толще согласуется с первично-осадочным генезисом вмещающих их минералов, подтвержденным данными изотопного анализа.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт
Ленинград

Поступило
23 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ² Ю. В. Богданов, М. Н. Голубчина, Геол. рудн. месторожд., № 3 (1971). ³ А. П. Виноградов, Введение в геохимию океана, «Наука», 1967. ⁴ Е. С. Зорин, Ж. Т. Халатаев и др., Изв. АН КазССР, сер. геол., в. 6 (1969). ⁵ Е. И. Семенов, В кн. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 1, «Наука», 1964. ⁶ Е. И. Семенов, В. Н. Холодов, В кн. Металлы в осадочных толщах, т. 3, «Наука», 1966. ⁷ С. А. Юшко, Минералогия свинцово-цинковых стратиформных месторождений Южного Казахстана, 1969. ⁸ E. D. Goldberg, M. Koide et al., J. Geophys. Res., v. 68, № 14 (1963).