

УДК 553.44

ГЕОХИМИЯ

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

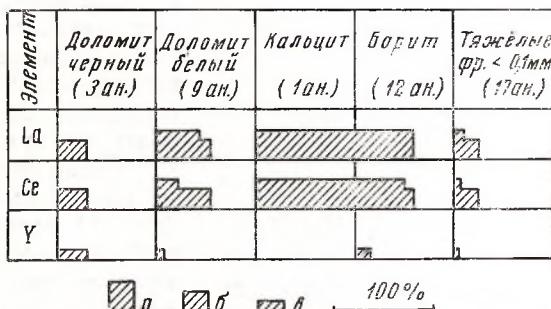
РЕДКИЕ ЗЕМЛИ В РУДОНОСНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ МИРГАЛИМСАЙСКОГО СВИНЦОВО-ЦИНКОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ КАЗАХСТАН)

(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 рудопосыпных карбонатных породах Миргалимсайского стратифицированного свинцово-цинкового месторождения в Южном Казахстане, где до последнего времени они не были известны.

В геологическом строении района Миргалимсайского 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 Миргалимсайского месторождения (по данным 42 спектральных анализов). Содержания: $a - n \cdot 10^{-1}\%$, $b - n \cdot 10^{-2}\%$, $c - n \cdot 10^{-3}\%$. 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 кулисобразное залегание трех пластиообразных 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 Миргалимсайском 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 олиготиповые, псевдоолитовые 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 ($\delta S^{34} = +26,1\text{‰}$; 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) рудомещающих доломитов. Иттрий отмечается только изредка и в количестве не более $n \cdot 10^{-3}\%$.

Химические анализы рудоносных доломитов и барита методом хроматографии на бумаге позволили детализировать состав редких земель и установить их количественные соотношения как в кислотных вытяжках, так и в нерастворимых остатках анализируемого материала (табл. 1). Следовательно, TR в исследованных образцах присутствуют как в легкорастворимой, так и труднорастворимой форме.

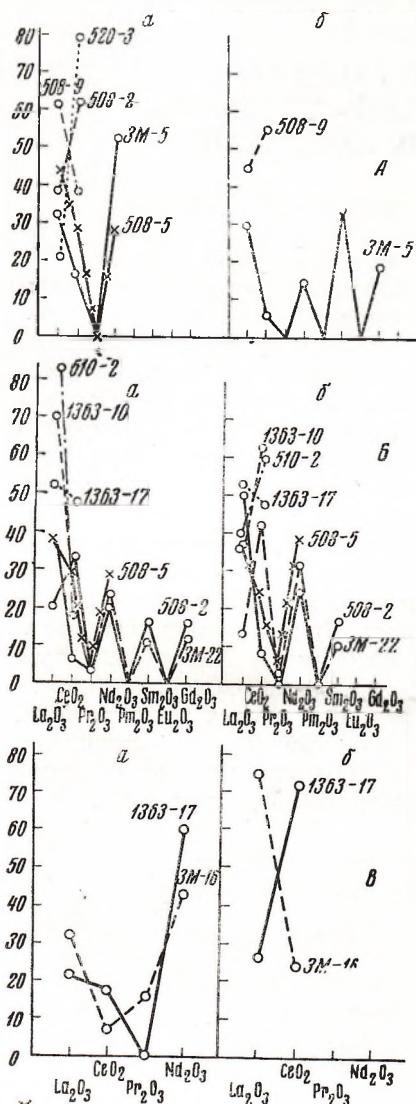


Рис. 2. Состав TR. А – барит (обр. №№ 508-9 и 3М-5 – барит с примесью доломита); Б – черные доломиты; В – тяжелые фракции рудоносных пород. а – нерастворимый остаток, б – кислотная вытяжка

графии на бумаге позволили детализировать состав редких земель и установить их количественные соотношения как в кислотных вытяжках, так и в нерастворимых остатках анализируемого материала (табл. 1). Следовательно, TR 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 ($\text{La}_{20,6-38,0}\text{Ce}_{62,0-79,4}$; $\text{La}_{61,0-82,5}\text{Ce}_{17,5-39,0}\text{Nd}_{0-27,2}$; $\text{La} \cong \text{Ce}$); указанные соотношения характерны для чистого барита и отчасти нерастворимого остатка черного доломита,

Таблица 1

Состав TR в рудоносных доломитах и барите месторождения Миргалимсай *

	№ 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 0,05	61,0 45,0	39,0 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	3M-5	Западный блок, основная залежь	0,04 0,06	32 28,56	16 5,40		52 14,28	— 33,32	— 18,44
	508-5	Северный блок, параллельная залежь	0,09 0,02	37,10 36,0	22,83 21,0	4,13 4,0	28,94 39,0		
Доломит	508-2	Северный блок, плитчатая пачка	0,03 0,13	37,56 49,98	6,26 8,36	2,97 —	21,91 25,6	15,65 16,66	15,65 —
	510-2	Блок Мухамед, плитчатая пачка	0,03 0,03	82,5 40,0	17,5 60,0				
	3M-22	Западный блок, промежуточная залежь	0,02 0,07	19,89 13,80	32,76 41,40	3,54 3,50	22,23 31,0	10,53 10,30	11,08 —
	1363-10	Южный блок	0,02 0,02	69,54 37,5	30,46 62,5				
Тяжелая фракция	1363-17	» »	0,023 0,05	51,50 52,20	48,50 47,80				
	1363-17	» »	0,10 0,09	21,60 27,0	18,2 73,0		60,20 —		
	3M-16	Западный блок, основная залежь	0,04 0,05	32,0 75,0	8,0 25,0	16,0 —	44,0 —		

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

являющемся 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 ($\text{La}_{19,9-37,56}\text{Ce}_{6,28-22,88}\text{-}\text{Pr}_{2,97-4,13}\text{Nd}_{21,19-28,94}\text{Sm}_{0-15,65}\text{Gd}_{0-15,65}$) 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 самарийевый (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% (1).

Как известно, минералы крупных катионов, к числу которых относятся 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 Миргалимсайского 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. Бегеткин, 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).