

УДК 550: 549.0 552.322

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ В ГЛИНАХ И ПРОМЫВНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РЫХЛОГО МАТЕРИАЛА ПРОДУКТИВНЫХ ЖИЛ ШЕРЛОВОЙ ГОРЫ

RARE EARTH ELEMENTS OF YTTRIUM SUBGROUP IN THE CLAY AND WASHING AQUEOUS SOLUTIONS OF LOOSE MATERIAL OF PRODUCTIVE VEINS OF SHERLOVAYA MOUNTAIN

*Г. А. Юргенсон,
Институт природных
ресурсов, экологии и криологии
СО РАН, Забайкальский
государственный
университет, г. Чита
yurgga@mail.ru*



*G. Yurgenson,
Science Institute of Natural
Resources, Ecology and Cryology
SB RAS, Transbaikal State
University, Chita*

*В. Н. Яковлева,
Институт природных
ресурсов, экологии и
криологии СО РАН,
г. Чита
vera.yakovleva.1991@bk.ru*



*V. Yakovleva,
Science Institute of Natural
Resources, Ecology and
Cryology SB RAS, Chita*

Впервые дана минералого-геохимическая характеристика рыхлого материала продуктивных на висмут, вольфрам, бериллий и ювелирные камни минеральных тел месторождения Шерловая Гора. Тонкая фракция рыхлого материала менее 0,005 мм состоит из гидроксидов железа, каолинита, иллита-сметита. Химическим анализом в них установлены Fe_2O_3 (10...25 %), SiO_2 (18...42 %), Al_2O_3 (15,2...30 %), H_2O (14,3...17,8 %). В глинах выявлены аномально высокие содержания серебра, цинка, свинца, мышьяка, вольфрама, фтора, а также редких земель иттриевой подгруппы. Содержание элементов иттриевой подгруппы в глинах находится в пределах (ppm): иттрий: 30,7...49,4; диспрозий: 0,05...51,0; гольмий: 0,05...8,17; эрбий: 0,05...26,8; иттербий 0,1...24,7; тулий: 0,00452...7,3; лутеций: 0,005...3,22. Коэффициенты их концентрации находятся в пределах 4...27. Максимальны их значения для диспрозия (10,2) и тулия (27). Экспериментально установлено, что указанные элементы вымываются из рыхлого материала дистиллированной водой. Содержания их в ней превышают кларки для речной воды. Коэффициент извлечения находится в пределах 10,2 (для лутеция) – 38,2 % (для тулия). Он максимален для тулия и диспрозия. Первые данные о вымывании редкоземельных элементов из глин водой свидетельствуют о возможной широкой их миграции в ландшафте. Это может указывать о возможном их концентрировании на геохимических барьерах в виде фтор карбонатов

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

For the first time the mineralogical and geochemical characterization of loose material productive on bismuth, tungsten, beryllium and gemstones mineral deposits bodies of Sherlovaya Mountain is given. Fine loose material fraction less than 0.005 mm consists of iron hydroxides, kaolinite, illite-smectite. Fe_2O_3 (10...25 %), SiO_2 (18...42 %), Al_2O_3 (15,2...30 %), H_2O (14,3...17,8 %) are established in them by chemical analysis. High content of silver, zinc, lead, arsenic, tungsten, fluorine and rare earths yttrium subgroup are anomalously revealed in clays. The content of yttrium subgroup elements in clays ranges (ppm): yttrium: 30,7...49,4; dysprosium: 0,05...51,0; holmium: 0,05...8,17; erbium: 0,05...26,8; ytterbium 0,1...24,7; thulium: 0,00452...7,3; lutetium: 0,005...3,22. The coefficients of their concentrations are in the range of 4...27. Maximum values are for dysprosium (10,2) and thulium (27). It was established experimentally that the above mentioned elements of the loose material are washed with distilled water. Their content in it exceed clarkes for river water. The extraction ratio ranges 10,2 (for lutetium) – 38,2 % (for thulium). It is maximal for thulium and dysprosium. The first data on the leaching of rare earth elements from the clay with water, suggest their possible broader migration in the landscape. This may indicate their possible concentration at geochemical barriers in the form of fluorine carbonates

Key words: loose material; productive mineral body; clay; X-ray diffraction; rare earths; yttrium subgroup; washout; water; landscape; mountain Sherlovaya

Изучение источников токсичных элементов в природных, техногенных и геотехногенных ландшафтах, а также особенностей их миграции и концентрирования является важной эколого-геохимической задачей для исторических горнопромышленных территорий [2; 4; 8]. Одной из них, периодически подвергавшейся и подвергающейся воздействию горного производства на протяжении почти трёх столетий, является Шерловая Гора, где впервые в восточной части России в 1723 г. открыты бериллы ювелирного качества [10; 11]. Интенсивная разработка месторождения самоцветов велась со второй половины XVIII в. [10]. В связи с тем, что одним из наиболее токсичных элементов, широко распространенных в пределах Шерловогорского висмут-олово-вольфрам-бериллиевого месторождения с самоцветами, является бериллий, одним из авторов проведено изучение вероятной его подвижности в почвах и техноземах. Однако, несмотря на имеющиеся в литературе сведения о миграции бериллия в зоне гипергенеза, извлечения водой заметного его количества не выявлено, а в промывных водах обнаружены редкие земли. Предполагалось, что они распространены в минеральных ассоциациях продуктивных тел Шерловой Горы, содержащих флюорит и монацит [3; 8; 10]. Однако изучение их распространенности в минеральных ассоциациях этого месторождения не проводилось. Лишь в 2014 г. появились сведения о присутствии РЗЭ иттриевой подгруппы в минералах зоны окисления Шерловой Горы [6]. Обычно использовавшиеся в практике исследований прошлых лет варианты рентген-флюоресцентного анализа не давали возможности определения концентраций РЗЭ и бериллия, широко распространенного в грейзенах и продуктивных на вольфрам, висмут и олово рудных телах [10].

Материалы и методы исследования. Для решения задачи летом 2014 г. произведен отбор рыхлых отложений из вскры-

тых полостей, содержащих берилл, топаз, кварц, флюорит и слюды, с целью проведения анализов методами, позволяющими количественное определение бериллия, а также фтора, таллия, редких земель и других элементов.

Рыхлый материал, извлеченный из полостей, в которых формировались распространённые в продуктивных жилах минеральные ассоциации массой до 100 г, заливали 200 мл дистиллированной воды и выдерживали 2...24 ч. Затем взбалтывали и отстаивали его около 2 мин и полученную тонкую взвесь сливали на воронку с фильтром. Полученным раствором промывали пробу до трех раз с тем, чтобы обеспечить максимум растворенного материала из глинистой фракции на фильтре. Раствор анализировали в химической лаборатории «ЗАО СЖС Восток Лимитед». Анализ выполнен методом ICP MS с использованием методики анализа IMS80T. Порог определения разных конкретных элементов иттриевой подгруппы различается (ppb): иттрий (Y) 0,01, диспрозий (Dy) 0,01, гольмий (Ho) 0,01, эрбий (Er) 0,01, тулий (Tm) 0,01, иттербий (Yb) 0,01, лютеций (Lu) 0,05.

Минеральный состав глинистой фракции изучен оптическими методами, фазовым дифрактометрическим анализом в рентгеноструктурной лаборатории Института земной коры СО РАН по стандартным методикам (исходная проба, прокаленная и насыщенная этилен-гликолем), аналитики З. Ф. Ущиповская и Т. С. Филева. Минеральный состав рыхлого материала выполнен с использованием тринокулярного стереоскопического микроскопа Микромед MC-2 ZOOM 2CR.

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 темпера-

тур 20...1050 °С. Аналитик Р. А. Филенко, ИПРЭК СО РАН, лаборатория геохимии и рудогенеза.

Результаты и их обсуждение. Содержание элементов иттриевой подгруппы в глинах находится в пределах (ppb): иттрий: 30700,0...49400,0; диспрозий: 50,0...51000,0; гольмий: 50,0...8170,0; эрбий: 50,0...26800,0; иттербий: 100,0...24700,0; тулий: 4,52...7300,0; лютеций: 50,0...3220,0.

Распространенность редкоземельных элементов в земной коре (общий кларк РЗЭ

168 г/т, больший, чем у Pb, Sn, Mo, Cu, Zn) выше [1; 3; 5], чем у большинства редких металлов. Она убывает с увеличением атомного номера и различна для четных и нечетных элементов (табл. 1) [5]. Первые всегда более распространены, чем вторые, причем у четных геохимические показатели снижаются в 29 раз, а у нечетных – в 100 раз.

Как видно из табл. 1, максимальное содержание всех элементов, кроме гольмия и тербия, на порядок превышает кларки земной коры, а средние – в 3...5 раз.

Таблица 1

Сравнение содержаний редких земель иттриевой подгруппы в глинах в сравнении с кларками и ПДК

Comparison of rare earths of yttrium subgroup contents in clays with clarkes and MPC

Химический элемент	ПДК, ppb	Кларк земной коры, ppb	Среднее содержание в глинах, ppb
Y	250,0	29000,0	266740,0
Dy	689,7	4600,0	21160,0
Ho	543,7	1300,0	3374,0
Er	536,0	2600,0	11374,0
Tm	530,7	200,0	3138,0
Yb	518,1	3000,0	9840,0
Lu	512,4	800,0	1388,0

В изученном рыхлом материале рентгенофазовым анализом установлены каолинит, иллит и смектиты, определяющие вероятность накопления описанных далее концентраций широкого спектра примесных химических элементов, в том числе и редких земель.

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. Рентгеновскими методами [6] в

рыхлом материале установлены каолинит, гидрослюда, топаз, флюорит, гидроксиды железа и марганца. На рис. 1 представлена дифрактограмма образца рыхлого материала из гнезда с бериллом и топазом из жилы Новикова. Из нее видно, что рыхлый материал содержит каолинит, следы кварца и полевого шпата. Неразмытая глина отличается ярко-бурым цветом, но после отмучивания становится светло-желто-бурой.

Наблюдаемые на дифференциальных кривых термовесового анализа термоэффекты (рис. 2) свидетельствуют о присутствии монтмориллонита и каолинита.

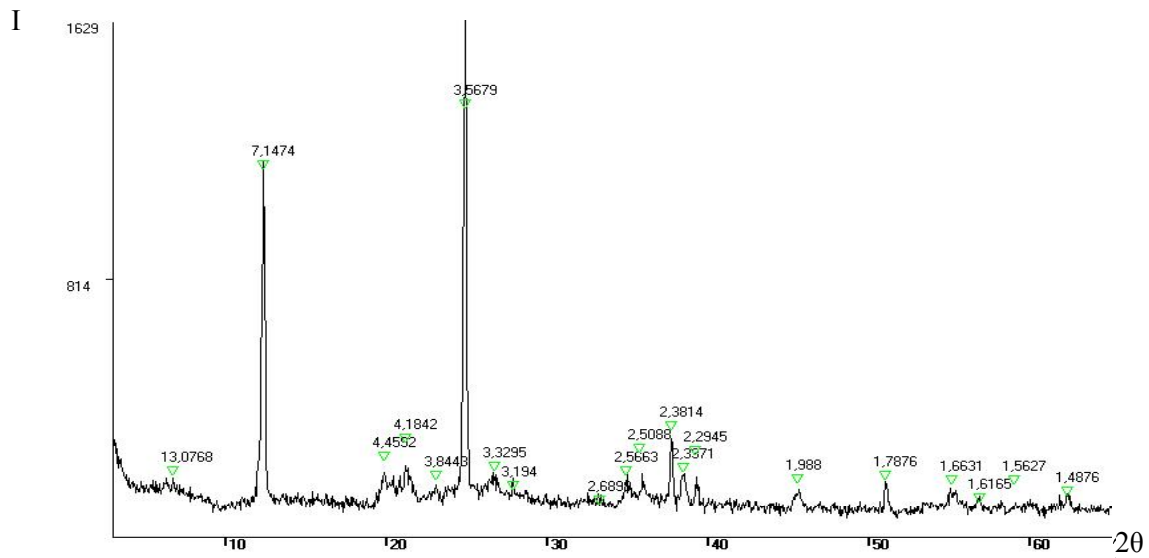


Рис. 1. Дифрактограмма желто-бурой глины, обр. ШГ-12/209. Состав пробы: смешанно-слоистый силикат (монтмориллонит, хлорит – смектит) с примесями каолинита (\AA : 7,1474; 3,8443; 3,5679; 2,5663) и кварца (3,3295 \AA)

Fig. 1. The XRD pattern of yellow-brown clay, sample ShG-12/209. The composition of the sample, mixed-layer silicate (montmorillonite, chlorite - smectite) with impurities of kaolinite (\AA : 7,1474; 3,8443; 3,5679; 2,5663) and quartz (3,3295 \AA)

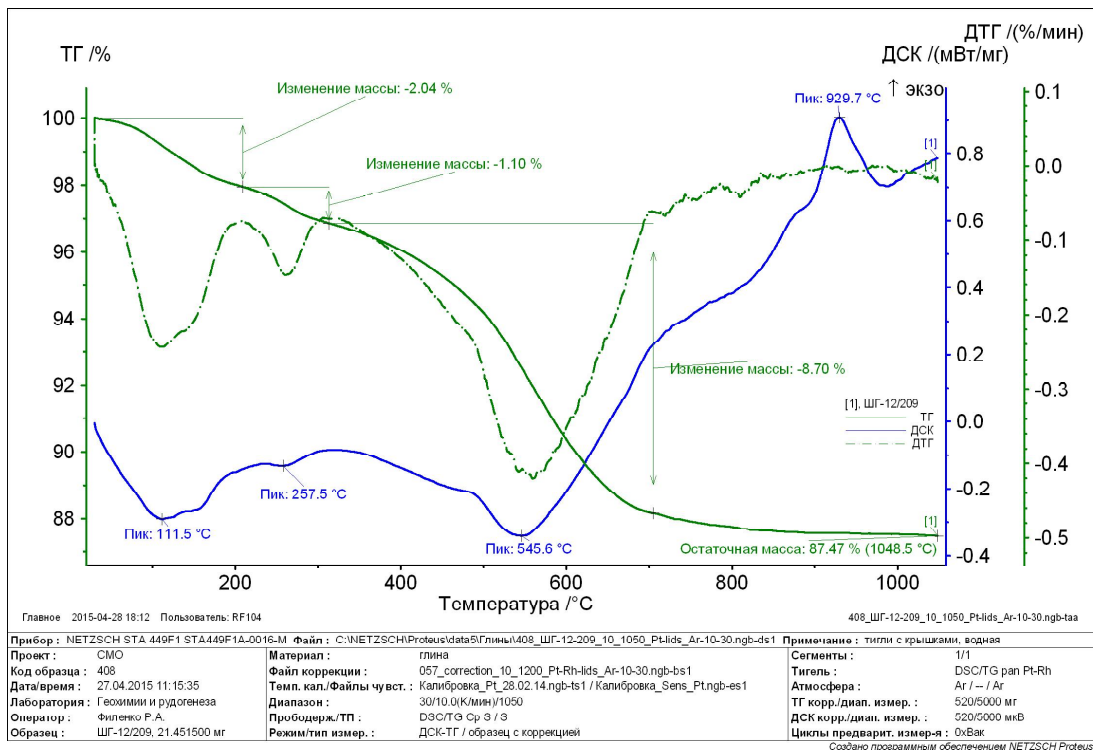


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая глины образца ШГ – 12/209. Снята в атмосфере аргона от комнатной температуры до 1050 °C

Fig. 2. Thermogravimetric curve of the clay sample ShG – 12/209. Charged under argon from room temperature up to 1050 °C

Химический состав глин колеблется в широких пределах, в мас. %: SiO_2 – 18...42, Al_2O_3 – 15...30, Fe_2O_3 – 10...25, K_2O , MgO ,

Na_2O – 0,1...6, H_2O – 14,3...17,8. Усредненные данные приведены на рис. 3.

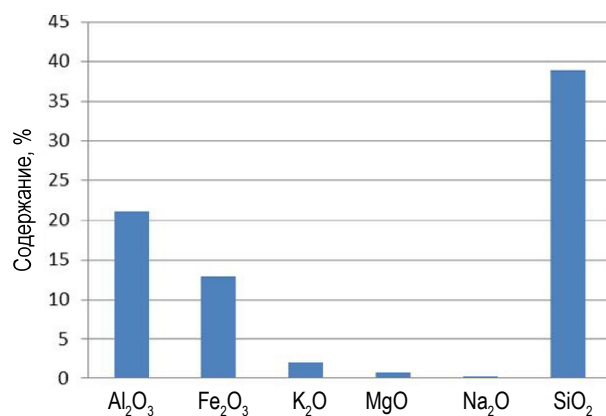


Рис. 3. Усредненные данные основного компонентного состава глин

Fig. 3. The averaged data of the main component of clays' composition

Пределы содержания элементов в промывной воде составляют (ppb): иттрий – 0,63...46,0; диспрозий – 0,04...3,2; гольмий – 0,01...0,86; эрбий – 0,1...2,9; тулий – 0,01...0,32; иттербий – 0,03...1,89; лютеций – 1,17...1,51.

Эксперименты показали, что элементы иттриевой подгруппы в том или ином количестве вымываются водой. Все полученные содержания РЗЭ (рис. 4) превышают клар-

ки для речной воды, что свидетельствует о возможности достаточно активной водной мобилизации редких земель и миграции их в ландшафте.

Сравнение содержаний элементов иттриевой подгруппы в глинах и в промывных водах приведены в табл. 2. Видно, что среднее содержание РЗЭ в глинах в несколько сотен раз превышает таковое в промывных водах.

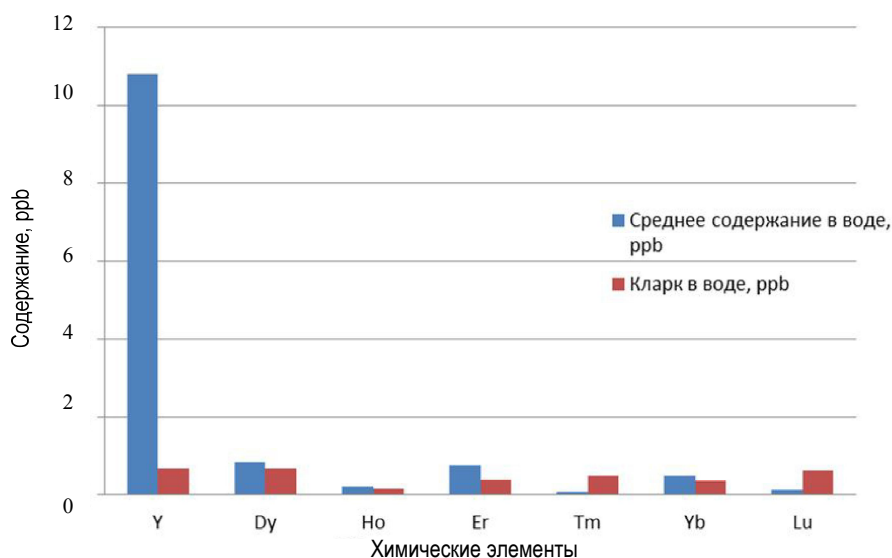


Рис. 4. Средние содержания редкоземельных элементов в промывной воде в сравнении с кларками

Fig. 4. The average content of the rare earth elements in the wash water as compared to clarkes

Сравнение содержаний элементов иттриевой подгруппы
в глинах и промывных водахComparison of the elements yttrium subgroup contents
in clays and washing waters

Химический элемент	Среднее содержание в глинах, ppb	Среднее содержание в промывных водах, ppb	Коэффициент извлечения
Y	266740,0	10,796	24,71
Dy	21160,0	0,846	25,01
Ho	3374,0	0,210	16,06
Er	11374,0	0,764	14,89
Tm	3138,0	0,082	38,27
Yb	9840,0	0,510	19,29
Lu	1388,0	0,132	10,52

Элементы иттриевой подгруппы по величинам кларков образуют ряд: Y→Dy→Yb→Er→Ho→Lu→Tm. Содержания их в промывной воде образуют другой ряд: Y→Lu→Dy→Er→Yb→Ho→Tm. Имеет ли эта особенность общее значение для перехода в миграционное состояние редкоземельных элементов рассматриваемой подгруппы, пока неясно.

Выводы

1. Впервые показано, что глинистая фракция рыхлого пострудного материала, состоящая из смешанно-слоистых силика-

тов, каолинита и гидрослюды, характеризуется сверхкларковыми содержаниями редких земель.

2. В результате промывания отмученных глин дистиллированной водой из них легко вымываются редкоземельные элементы, содержания которых превышают кларки для природных вод.

3. Полученные первые данные о возможности перехода в миграционное состояние редких земель в водной среде свидетельствуют о возможности образований их аномалий в ландшафте.

Список литературы

1. Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 694 с.
2. Геологические исследования и горно-промышленный комплекс Забайкалья: История, современное состояние, проблемы, перспективы развития. К 300-летию основания Приказа рудокопных дел / Г. А. Юргенсон, В. С. Четкин, В. М. Асосков и др. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. 574 с.
3. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 2. Минералогия редких элементов / под ред. К. А. Власова. М.: Наука, 1964. 830 с.
4. 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.
5. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: справочник: в 6 кн. Кн. 6: Редкие f-элементы. М.: Экология, 1997. 607 с.
6. Иванова В. П., Касатов Б. К. Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград: Недра, 1974. 399 с.
7. Киевленко Е. Я. Геология самоцветов. М.: Ассоциация ЭКОСТ, 2001. 565 с.
8. Козлов В. Д. Редкоземельные элементы как индикаторы источников рудного вещества, степени дифференциации и рудоносности интрузий редкометалльных гранитов (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 1. С. 38–53.
9. Минералы. Т. 2 / под ред. Ф. В. Чухрова, Э. М. Бонштедт-Куплетской. М.: Наука, 1967. 676 с.
10. Топор Н. Д. Дифференциальный термический и термовесовой анализ минералов. М.: Недра, 1964. 158 с.
11. Kasatkin A. V., Klopotov K. I., Plashil Y. N. Supergene minerals Sherlovaya Mountains // Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac. 2014. Vol. 19, issue 2, pp. 94–134.

List of literature

1. Balashov Yu. A. *Geohimiya redkozemelnykh elementov* [Geochemistry of rare earth elements]. Moscow: Science, 1976. 694 p.
2. *Geologicheskie issledovaniya i gorno-promyshlenny kompleks Zabaykaliya: Istoriya, sovremennoe sostoyanie, problemy, perspektivy razvitiya. K 300-letiyu osnovaniya Prikaza rudokopnykh del* (The geological research, mining and industrial complex of Transbaikalia: history, current state, problems and prospects of development. The 300th anniversary of the founding of the Order of ore affairs); G. A. Yurgenson, V. S. Chechetkin, V. M. Asoskov et al. Novosibirsk: Science. RAS Siberian Publishing House, 1999. 574 p.
3. *Geohimiya, mineralogiya i geneticheskie tipy mestorozhdeniy redkih elementov. T. 2. Mineralogiya redkih elementov* [Geochemistry, mineralogy and genetic types of deposits of rare elements. Vol. 2. Mineralogy of rare elements]; Ed. K. A. Vlasov. Moscow: Science, 1964. 830 p.
4. Eremin O. V., Epova E. S., Yurgenson G. A. *Himiya v interesah ustoychivogo razvitiya* (Chemistry for sustainable development), 2014, no. 22, pp. 125–131.
5. Ivanov V. V. *Ekologicheskaya geohimiya elementov* [Ecological geochemistry of elements]: reference book: 6 books. Book 6: Rare f-elements. Moscow: Ecology, 1997. 607 p.
6. Ivanova V. P., Kasatov B. K. *Termicheskiy analiz mineralov i gornyykh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad: Nedra, 1974. 399 p.
7. Kievlenko E. Ya. *Geologiya samotsvetov* [Gems geology]. Moscow: ECOST Association, 2001. 565 p.
8. Kozlov V. D. *Geologiya i geofizika* (Geology and Geophysics), 2009, vol. 50, no. 1, pp. 38–53.
9. *Mineraly. T. 2* [Minerals. Vol. 2]; Ed. F. V. Chukhrova, E. M. Bonshtedt Kupletskaya. Moscow: Science, 1967. 676 p.
10. Topor N. D. *Differentsialny termicheskiy i termovesovoy analiz mineralov* [Differential thermal analysis and thermal-volume analysis of minerals] Moscow: Nedra, 1964. 158 p.
11. Kasatkin A. V., Klopotov K. I., Plashil Y. N. *Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac* (Sherlovaya Mountain. Mineralogical Almanac), 2014, vol. 19, issue 2, pp. 94–134.

Коротко об авторах

Юргенсон Георгий Александрович, д-р геол.-минерал. наук, профессор кафедр «Химия», «География», Забайкальский государственный университет; зав. лабораторией геохимии и рудогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия. Область научных интересов: минералогия, геохимия рудогенеза, геммология yurgga@mail.ru

Яковлева Вероника Николаевна, аспирант, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия. Область научных интересов: геоэкология, геохимия vera.yakovleva.1991@bk.ru

Briefly about the authors

Georgiy Yurgenson, doctor of geological and mineral sciences, professor, Chemistry and Geography department, Transbaikalian State University; head of Geochemistry and Ore-genesis laboratory, Federal State Budget Institution «Science Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS», Chita, Russia. Sphere of scientific interests: mineralogy, geochemistry of ore genesis, gemology

Veronika Yakovleva, postgraduate student, Federal State Budget Institution «Science Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS», Chita, Russia. Sphere of scientific interests: geo-ecology, geochemistry

Образец цитирования

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.

