

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

Ю. А. БАЛАШОВ, Ю. А. КУДИНОВ

ОТДЕЛЕНИЕ ЦЕРИЯ ОТ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ КАЛЬЦИТА
И ПАРИЗИТА ИЗ КАРБОНАТИТОВ

Поведение редкоземельных элементов (р.з.э.) в корях выветривания щелочных массивов изучено еще слабо. По существу, детальный анализ изменений в составе и содержании р.з.э. проведен лишь для продуктов стадийного преобразования эвдиалита в зоне гипергенеза (Балашов и др., 1965). В настоящей работе рассматривается распределение р.з.э. в коре выветривания карбонатитов одного из массивов ультраосновных щелочных пород Восточных Саян, анализ состава которых проводился рентгеноспектральным методом из предварительно выделенной и взвешенной суммы окислов р.з.э.

Массив ультраосновных-щелочных пород, с которым генетически связаны карбонатиты (Гайдукова и др., 1960), приурочен к зоне пересечения глубинных разломов. Карбонатиты занимают его центральную часть. Выделяется ряд стадий в формировании карбонатитов — ранние (кальцитовые) и поздние (анкеритовые и доломитовые). Кальцитовые карбонатиты определяют общую форму ядра массива, анкеритовые и доломитовые развиты по кальцитовым в отдельных участках ядра.

В кальцитовых карбонатитах главная масса р.з.э. сосредоточена в самом кальците (0,10% TR_2O_3), на долю которого приходится около 75% суммы р.з.э. породы, в анкеритовых, напротив, р.з.э. концентрируются преимущественно в акцессорном паризите (Вайнштейн и др., 1961).

Таким образом, перераспределение р.з.э. в ходе гипергенного изменения карбонатитов обусловлено в первую очередь выветриванием кальцита и паризита в описываемых карбонатитах.

В пределах массива по всем типам карбонатитов развита мощная (до 80 м) кора выветривания, типичный разрез через которую (снизу вверх) показывает следующую смену типов пород: трещиноватые коренные, неизмененные карбонатиты; необохранная сыпучка, представленная смесью минералов карбонатита с останцами неизмененных пород; обохранная сыпучка с вторичными гидроокислами Fe, часто по пириту и магнетиту, и редкими стяжениями бурых железняков; охры, в которых, кроме гидроокислов Fe и Mn, присутствуют новообразования карбонатов, реликтовый апатит и другие минералы. Снизу вверх возрастает гидратация пород коры выветривания, что отражается в уменьшении удельного

веса пород и увеличении содержания H_2O : в необохранной сыпучке около 7,5% H_2O , в обохранной до 19,6%, в охрах до 33,8% (Зверева, Гуреев, 1963).

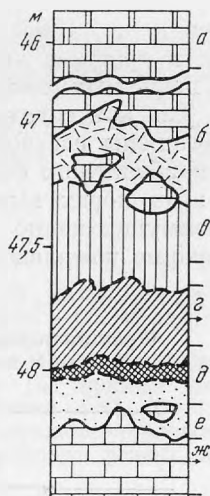
Предварительный анализ р. з. э. по разрезу коры выветривания анкеритовых карбонатитов показал обогащение красно-коричневых железистых охр суммой р. з. э. вдвое по сравнению с неизмененными породами из этого же разреза.

Детальное исследование последовательности выщелачивания р. з. э. на разных стадиях изменения карбонатитов было выполнено на хорошо сохранившемся разрезе трещинной коры выветривания, развитой на контакте кальцитового и анкеритового карбонатитов. Мощность трещинной коры — около 1 м. На рисунке приведен разрез и дано его краткое описание, а данные анализа р. з. э. в рассматриваемой коре выветривания представлены в табл. 1.

Из анализа р. з. э. следует, что в охрах коры содержание р. з. э. значительно возрастает.

Одновременно в профиле коры выветривания от неизмененных кальцитовых карбонатитов к центральной зоне в охрах постепенно накапливаются легкие лантаноиды. В верхнем горизонте ожелезненной охры (проба 413/3) обнаруживается, кроме того, резкий дефицит церия.

Таким образом, в пределах коры выветривания наблюдается определенная стадийность выщелачивания р. з. э. Если на ранних этапах гипергенного изменения карбонатитов (пробы 413/1 и 413/2) происходит частичный вынос тяжелых лантаноидов, который еще не сопровождается отделением церия, то в охрах верхнего горизонта к выщелачиваемым элементам иттриевой группы присоединяется и церий. Последнее свидетельствует об интенсивном окислении этого элемента и совместном переносе с тяжелыми лантаноидами в форме комплексных соединений аналогично тому, что наблюдалось при гипергенном преобразовании эвдиалита (Бала-



Разрез коры выветривания по скважине

а — анкеритовый карбонатит (проба 413/5), б — зона дезинтеграции карбонатита, в — коричневая охра (проба 413/3), г — темно-коричневый гетитовый концентрат (проба 413/2), д — желтая охра (проба 413/1), е — обохранная сыпучка, ж — кальцитовый карбонатит (проба 413/4)

Таблица 1

Распределение редкоземельных элементов в коре выветривания карбонатитов*

Проба	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	TR ₂ O ₃ , %
$\frac{413}{5}$	1,9	0,30	0,85	0,11	—	—	0,76
$\frac{413}{3}$	0,35	0,23	0,90	0,09	0,045	—	1,39
$\frac{413}{2}$	1,8	0,24	1,00	0,14	0,065	0,04	1,26
$\frac{413}{1}$	1,95	0,27	0,96	0,16	—	—	0,79
$\frac{413}{4}$	2,2	0,25	1,05	0,23	0,18	0,13	0,14

* Содержание лантана во всех пробах принято условно за единицу.

шов и др., 1965). Это указывает на типичность рассмотренной стадийности процесса выноса р. з. э. при выветривании различных минералов из щелочных массивов.

Так как грунтовые воды в пределах щелочных массивов значительно обогащены растворенными карбонатами (воды натрий-кальций-карбонат-бикарбонатного состава), то основным фактором дифференциации р. з. э. в этих корах выветривания, очевидно, являются растворение и вынос преимущественно тяжелых лантаноидов и четырехвалентного церия в форме комплексных карбонатных соединений. Последнее в отношении

Таблица 2

Фракционирование редкоземельных элементов при выщелачивании кальцита и паризита карбонатными и бикарбонатными растворами (La = 1)

	Фракция	Ce	Pr	Nd	Sm
<i>Паризит</i>					
Исходный состав		1,6	0,11	0,37	0,05
NaHCO ₃	Осадок	1,2	0,10	0,28	—
KHCO ₃	»	1,4	0,09	0,33	0,03
Na ₂ CO ₃	»	1,3	0,12	0,32	—
	Раствор	5,2	—	0,90	—
K ₂ CO ₃	Осадок	1,5	0,12	0,32	—
	Раствор	1,7	0,17	0,40	—

Gd, Dy, Er, Yb и Y ни в одной пробе не обнаружены.

Кальцит (обр. 220-1)

Исходный состав		1,80	0,24	0,88	0,19
NaHCO ₃ *	Осадок	1,55	0,14	0,56	0,09
KHCO ₃	»	0,9	0,22	0,83	0,17
Na ₂ CO ₃	»	1,7	0,14	0,72	0,09
K ₂ CO ₃ **	»	1,8	0,19	0,90	0,20

Кроме того, обнаружены: * Gd 0,15, Dy 0,12, Er и Yb по 0,05, Y 0,7, ** Gd 0,15 и Dy 0,08.

кальцита и паризита было подтверждено экспериментально выщелачиванием р. з. э. из тонкорастертого порошка обоих минералов в 1 M растворах NaHCO₃, Na₂CO₃, KHCO₃ и K₂CO₃. Образец кальцита был взят из кальцитового карбонатита рассматриваемого массива, а образец паризита одного из гидротермальных месторождений предоставил Е. И. Семенов. После периодического перемешивания при 18—22° в течение 30 дней раствор отфильтровывался от осадка и в обеих фракциях определялся состав р. з. э., данные по которым приведены в табл. 2.

Из опыта выщелачивания р. з. э. из кальцита и паризита следует, что эти элементы фракционируют между осадком и раствором для всех типов карбонатных систем. Наблюдается преимущественное обогащение легкими лантаноидами осадка и тяжелыми — раствора. Кроме того, на примере паризита обнаруживается резкое обогащение раствора Na₂CO₃ церием; в растворе K₂CO₃ этот эффект проявлен слабее. Последнее связано с большей степенью растворения остальных легких лантаноидов в растворе K₂CO₃, чем в растворе Na₂CO₃, на что указывает и Ю. С. Складенко (1953). Избирательное растворение церия действительно обусловлено окислением этого элемента в щелочных карбонатных (и бикарбо-

патных) растворах, о чем свидетельствует появление в описанном эксперименте желтой окраски в растворе K_2CO_3 , Na_2CO_3 и $KHCO_3$, характерной для иона Ce^{4+} .

Опыт выщелачивания р.з.э. из кальцита и паризита подтверждает, таким образом, предполагаемый механизм разделения р.з.э. в корях выветривания щелочных массивов.

ЛИТЕРАТУРА

- Балашов Ю. А., Дорфман М. С., Туранская Н. В. Отделение церия от редкоземельных элементов при выветривании эвдиалита. — Сб. «Новые данные о минералах СССР», вып. 16. Изд-во «Наука», 1965.
- Вайнштейн Э. Е., Пожарицкая Л. К., Туранская Н. В. О поведении редких земель в процессе формирования карбонатитов (на примере одного из карбонатитовых массивов Восточного Саяна). — Геохимия, 1961, № 11.
- Гайдукова В. С. и др. Геологическое строение и минералого-геохимические особенности редкоземельных карбонатитов. — Геол. месторожд. редких элем., вып. 17. Госгеолтехиздат, 1960.
- Зверева Е. А., Гуреев В. Ф. Геологическое строение и особенности формирования коры выветривания карбонатитового массива. — Сб. «Кора выветривания», вып. 6. Изд-во АН СССР, 1963.
- Склярченко Ю. С. Исследование в области разделения редкоземельных элементов. Дисс. ГЕОХИ. М., 1953.