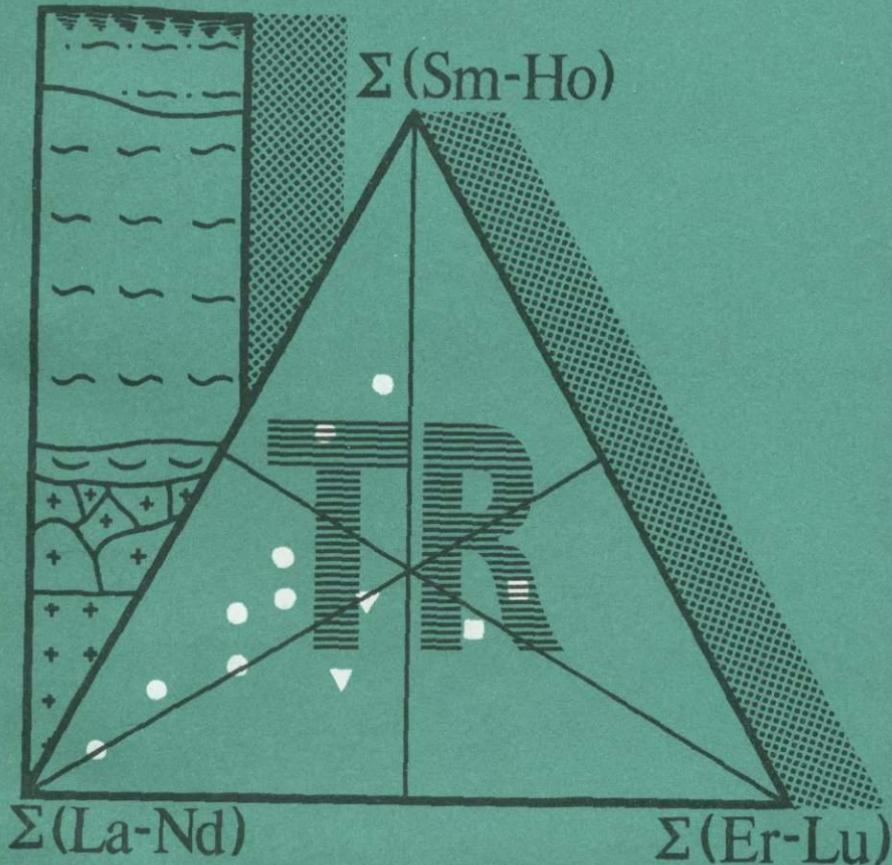


Е.К. ПОДПОРИНА

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ
И КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.К. ПОДПОРИНА

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ
ЭЛЕМЕНТЫ
В КОРАХ
ВЫВЕТРИВАНИЯ

4357

Ответственный редактор
В.В.БУРКОВ



МОСКВА
«НАУКА»
1985



Редкоземельные элементы в корах выветривания
и гипергенеза горных пород

Подпорина Е.К. Редкоземельные элементы в корах выветривания. — М.: Наука, 1985.

Работа посвящена геохимии редкоземельных элементов в корах выветривания, развитых по разным типам пород. Выявлены закономерности формирования рудных концентраций РЗЭ в корах выветривания, обусловленные составом первичных материнских пород и особенностями их гипергенетических изменений, новый тип концентрации РЗЭ и новые гипергенные минералы: Nd-чёрцит, Nd-бастнезит и Y-рабдофанит. Установлено, что при выветривании горных пород происходит некоторый вынос РЗЭ и концентрация их глинистыми минералами.

Рецензенты:

И.Б. Недумов, В.В. Булдаков

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в СССР и за рубежом значительно расширяются области применения и масштабы потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) в промышленности (металлургия, электроника, производство катализаторов, стекла, керамики и др.). Ведется интенсивный поиск новых областей применения РЗЭ (атомная и термоядерная энергетика, производство электромобилей и пр.), что делает актуальной проблему выявления их новых сырьевых источников.

Сейчас РЗЭ добываются в основном из комплексных или самостоятельных эндогенных месторождений. Важным резервом расширения сырьевой базы редких земель являются месторождения в корах выветривания. Известные редкометальные (ниобий, тантал и др.) месторождения этого типа экономически эффективны для освоения, характеризуются крупными запасами, создание на их основе горнорудных предприятий обычно не требует крупных капитальных затрат.

В СССР и за рубежом известны, но пока не освоены промышленностью крупные месторождения РЗЭ в корах выветривания щелочных, ультраосновных—щелочных пород и карбонатитов. Имеются предпосылки для выявления концентраций РЗЭ и в корах выветривания других типов пород. Однако особенности поведения РЗЭ в процессе выветривания и условия образования их гипергенных концентраций изучены недостаточно, хотя изучение этих вопросов имеет большое значение для успешного прогнозирования и поисков редкоземельных месторождений в корах выветривания. В связи с тем что современная промышленность все более ориентируется на использование индивидуальных РЗЭ, в том числе дефицитных в сырьевом отношении (европий, диспрозий и др.), большое значение имеет также изучение спектра РЗЭ в корах выветривания.

Литература по геохимии, минералогии и месторождениям РЗЭ обширна, но работ, характеризующих поведение РЗЭ в корах выветривания, относительно мало.

Е.И. Семеновым в ряде статей и в монографии "Минералогия редких земель" [69] приведены данные о гипергенных изменениях редкоземельных минералов (главным образом из щелочных пород), характеризующие особенности редкоземельной минерализации месторождения, связанного с корой выветривания щелочных пород в Сибири. А.П. Хомяковым и Е.И. Семеновым [74] охарактеризованы изменения редкоземельных минералов в зоне гипергенеза (коры выветривания) гидротермальных месторождений фторкарбонатов РЗЭ. Детальные

минералогические исследования позволили Е.И. Семенову сделать вывод о большей подвижности иттриевых РЗЭ по сравнению с цериевыми при гипергенных изменениях редкоземельных минералов, об обогащении минералов коры выветривания щелочных пород и карбонатитов цериевыми землями, а гипергенных минералов с цериевым составом РЗЭ — лантаном.

Ю.Л. Капустиным [25], изучавшим минералогию коры выветривания карбонатитов, приведена характеристика остаточных и гипергенных редкоземельных и РЗЭсодержащих (апатит и др.) минералов. Сделан вывод о накоплении РЗЭ в коре выветривания карбонатитов в виде собственных минералов и малом количестве РЗЭ, захватываемом глинистой фазой. Минералы РЗЭ (моноцит, бастнезит и др.) в корах выветривания карбонатитов и массивов ультраосновных—щелочных пород (Сибирь) охарактеризованы Е.А. Зверевой и Г.В. Писемским [22].

Ряд данных опубликован об изменении при выветривании некоторых редкоземельных минералов — ринколита [18], эвдиалита [6], паризита и кальцита [4]. Выветривание этих минералов, характерных для щелочных пород, приводит к преимущественному выносу иттриевых РЗЭ и в ряде случаев к отделению церия от остальных лантаноидов. В то же время на примере гипергенного изменения ортита Д.А. Минеевым и др. [45] показана возможность противоположного течения процесса — в направлении выноса легких РЗЭ и накопления иттрия.

Рассмотренные выше работы посвящены главным образом поведению редкоземельных минералов в корах выветривания (в основном щелочных пород и карбонатитов), тогда как специальных исследований по геохимии РЗЭ в корах выветривания разных типов пород, в частности по их фракционированию, очень мало. Одной из таких работ является статья А.Б. Ронова, Ю.А. Балашова и А.А. Мигдисова [63], в которой рассмотрено распределение РЗЭ в разрезах кор выветривания амфиболита, пироксенита, габбро-лабрадорита, гранита и фойяита (Украина). Изучение этих разрезов показало, что в раннюю — щелочную стадию РЗЭ накапливаются в коре выветривания главным образом за счет легких лантаноидов, в позднюю — кислую стадию, наоборот, тяжелые лантаноиды и иттрий фиксируются в коре. Независимо и одновременно с этой работой нами [10] была опубликована статья, в которой были сделаны аналогичные выводы. Позднее Ю.А. Балашовым [2] вопрос о поведении РЗЭ в упомянутых корах выветривания Украины был рассмотрен более подробно. В частности, было отмечено, что количество сорбированных РЗЭ резко нарастает в щелочную стадию выветривания (с преобладанием легких и средних РЗЭ).

Несмотря на то что в опубликованной литературе содержится немало интересных и важных материалов по РЗЭ в корах выветривания, целый ряд вопросов, важных для понимания геохимии РЗЭ при выветривании, остался нерешенным. К таким вопросам, в частности, относятся: зависимость поведения РЗЭ в корах выветривания от первичного их распределения в минералах коренных пород; количественная оценка подвижности РЗЭ при выветривании разных типов пород и факторы, ее определяющие; баланс РЗЭ в корах выветривания;

особенности распределения РЗЭ в зонах профилей выветривания разного минералого-geoхимического типа; особенности аккумуляции РЗЭ глинистыми минералами и, наконец, условия их концентрации в корах выветривания, вплоть до формирования промышленных месторождений.

Настоящая монография представляет собой итог работ автора, проводившихся в ИМГРЭ начиная с 1965 г., и является составной частью программы изучения редких элементов в корах выветривания, выполнявшейся под руководством канд. геол.-минерал. наук В.В. Буркова. Непосредственно автором производилось полевое изучение, обработка и анализ материалов по корам выветривания гранитов, ультрабазитов, основных, щелочно-ультраосновных, метаморфических пород из разных районов СССР.

Большое значение для автора в ее работе имели консультации и советы докторов геол.-минерал. наук Е.И. Семенова, Л.С. Бородина, И.П. Кушнарева, канд. геол.-минерал. наук А.А. Ганзееева. Выполнение работы было бы невозможно без постоянного тесного сотрудничества с геологами производственных организаций, в частности с кандидатами геол.-минерал. наук Л.С. Сонкиным, А.Р. Ниязовым и многими другими.

Большой объем работ по определению РЗЭ и других элементов, анализу минералов и пород выполнен сотрудниками аналитических подразделений ИМГРЭ.

Особое значение имела совместная работа по применению ядерно-физических методов анализа РЗЭ с д-ром техн. наук Е.И. Зайцевым, канд. геол.-минерал. наук С.М. Ляпуновым и ст. инж. А.С. Грибковым.

Автор пользуется случаем выразить искреннюю признательность всем перечисленным товарищам, а также К.Н. Даниловой и Е.В. Быстrikовой.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА РАБОТЫ

Выветривание — сложный и важный геологический процесс, приводящий к образованию промышленных месторождений ряда полезных ископаемых (бокситы, железные и никелевые руды, каолинит, вермикулит, редкие элементы и др.) и оказывающий большое влияние на последующие процессы седиментации.

Проблеме образования кор выветривания посвящена огромная литература, тем не менее многие вопросы пока еще далеки от разрешения и являются дискуссионными. В связи с этим необходимо дать объяснение некоторым терминам и понятиям, которые относятся к объекту исследования — корам выветривания — и используются в работе [46].

Сам термин "кора выветривания" ниже используется в соответствии с его определением, данным группой сотрудников ИГЕМ АН СССР: "Кора выветривания — комплекс горных пород, образовавшихся в континентальных субазральных условиях в результате физического и химического изменения исходных горных пород верхней части литосферы, стремящихся к равновесному состоянию в поверхностных термодинамических условиях под воздействием гидрохимических, биохимических и геологоструктурных факторов" [47, с. 6—7]. Характерным признаком коры выветривания является вертикальная зональность ее строения. Под термином "зона" мы понимаем "продукты выветривания, которые обладают более или менее определенным минеральным составом, физическими свойствами и структурно-текстурными особенностями и занимают определенное положение в пространстве" [47, с. 6—7].

Одной из главных причин зонального строения коры выветривания является то, что при фильтрации корообразующих поверхностных растворов сверху вниз в итоге реакционных взаимодействий между породой и растворами состав последних, а также характер образующихся продуктов выветривания закономерно изменяются. По И.И. Гинзбургу, "теоретически любая остаточная кора выветривания должна иметь зональный профиль, так как кислые и почвенные растворы, просачиваясь вниз, постепенно усредняются или переходят в слабощелочные и щелочные растворы, то есть с глубиной увеличивается pH реагирующих вод, и в конце концов они достигают pH выщелачивания свежей породы" [15, с. 91].

Поверхностные воды, поступающие в выветривающуюся породу, имеют слабокислую реакцию. Насыщенность CO₂ повышает их агрессивное воздействие на породу, которое приводит к выщелачиванию

легко растворимых солей (сульфатов, карбонатов) и к гидролизу силикатов и алюмосиликатов. В итоге фильтрующийся раствор обогащается прежде всего щелочными и щелочноземельными элементами, результатом чего является повышение pH раствора до нейтральных и щелочных значений и рост его общей минерализации. При этом смена реакции поступающего поверхностного раствора от кислых значений pH к щелочным, очевидно, происходит очень быстро, а в геологическом масштабе времени — мгновенно. Косвенным подтверждением этого являются результаты многочисленных экспериментов по выщелачиванию различных породообразующих минералов. Например, при выщелачивании альбита, лабрадорита и аортита полное насыщение раствора катионами достигалось в течение всего 24 дней [85]. По мере развития процессов выветривания фронт щелочных (слабощелочных или нейтральных) вод в итоге дальнейшей фильтрации смещается вниз, захватывая более глубокие горизонты выветривающейся породы. Одновременно с этим вновь поступающие с поверхности в верхние горизонты развивающейся коры выветривания растворы сохраняют первоначальные кислые или близкие к нейтральным значения pH.

Подобная эволюция неоднократно отмечалась многими исследователями на основании непосредственных замеров pH вод из различных зон коры выветривания. Например, изучение кор выветривания серпентинитов на Кубе [9] выявило следующую закономерность изменения pH вод из разных зон (сверху вниз): зона структурных охр с железистыми конкрециями — 6,7, зона структурных охр — 6,9, зона выщелачивания — 7,3, зона дезинтеграции серпентинитов — более 8,4.

Косвенным образом такая общая направленность изменений pH подтверждается данными о pH супензий (pH истириания) минералов, характерных для разных зон коры. Так, pH супензии первичных минералов (слюды, полевые шпаты, пироксены и др.), преобладающих в зоне дезинтеграции, составляют 8—11, тогда как pH супензии минералов из верхних зон коры (каолинит, бёмит, гиббсит и др.) — 5—7 [26]. Изменение режима pH в разных зонах коры выветривания оказывает большое влияние на геохимическое поведение как породообразующих, так и редких элементов, в том числе РЭЭ.

В обобщенном виде в разрезе коры выветривания фиксируются следующие зоны, выделяемые по минералогическому составу (снизу вверх):

- 1) дезинтеграции (преобладают первичные минералы, появляются гидрослюды);
- 2) гидрослюд (преобладают гидрослюды, в некоторых случаях карбонаты, опал, появляются каолинит, монтмориллонит, нонtronит и другие глинистые минералы);
- 3) глинистых продуктов — каолинитовая, монтмориллонитовая, вермикулитовая, нонtronитовая (преобладают глинистые минералы: каолинит, монтмориллонит, нонtronит, вермикулит и др., в верхах зоны появляются окислы и гидроокислы);
- 4) окислов и гидроокислов — охристо-гиббсит-каолинитовая (преобладают гётит, гематит, гидрогематит, гиббсит, бёмит и другие).

окислы и гидроокислы, распространены каолинит, галлуазит). При формировании коры выветривания ее зоны образуются одновременно, но в разных физико-химических условиях. Рассмотренная зональность характеризует строение коры выветривания в общем виде. В конкретных же условиях при изменении тех или иных горных пород в различных условиях образуются конкретные профили выветривания.

Под термином "профиль коры выветривания" понимается "совокупность зон выветривания, развивающихся на определенной горной породе под воздействием процессов выветривания. Количество зон и их минеральный состав отражают специфические условия, в которых протекало формирование данного профиля коры выветривания" [47, с. 6—7].

Главными факторами, определяющими характер профиля, являются не только состав и структурно-текстурные особенности материнской породы, но и условия выветривания — климат и структурно-геоморфологическое положение выветривающейся породы, от которых, в свою очередь, зависят интенсивность водообмена и гидрохимические особенности растворов, то есть непосредственные агенты выветривания. Различные сочетания экзогенных факторов приводят к тому, что на одинаковых материнских породах могут формироваться различные генетические типы профилей выветривания: полный, сокращенный, неполный [47].

Полный профиль образуется в условиях среднеинтенсивного водообмена, на приподнятых, хорошо дренируемых плато в районах жаркого гумидного климата с большим количеством осадков и высокой среднегодовой температурой (например, в современных тропических регионах). В этом профиле представлены все минеральные зоны, соответствующие полной геохимической зональности, рассмотренной выше.

Сокращенные профили выветривания формируются в таких же климатических условиях, но на геоморфологически более приподнятых участках (что способствует особенно интенсивному дренажу) и при интенсивном водообмене. Для них характерно выпадение из разреза одной или нескольких промежуточных зон, вплоть до образования зоны окислов и гидроокислов непосредственно по породе.

В неполных профилях выветривания в разрезе отсутствует одна или несколько верхних зон (имеющихся в полном профиле), то есть процесс выветривания не завершается. Неполные профили образуются при различных климатических условиях (гумидных, умеренно гумидных, аридных) при недостаточном или замедленном водообмене. В особенно неблагоприятных условиях (холодный или жаркий аридный климат) образуются профили, в которых присутствует лишь зона дезинтеграции коры выветривания. В условиях, способствующих более интенсивному дренажу (трещиноватые, тектонически ослабленные зоны и пр.), неполные профили могут быть одновременно и сокращенными. Таким образом, даже при кратком обзоре становится очевидной сложность процесса выветривания и его зависимость от сочетания ряда факторов как эндогенного (характер материнских пород), так и экзогенного (условия выветривания) характера.

Автором изучались коры выветривания в различных регионах СССР — в Средней Азии, Казахстане, Приморье, на Урале, Украине, в Южной Сибири.

Выбор объектов для изучения РЗЭ в корах выветривания должен был обеспечить получение информации о поведении РЗЭ в различных условиях выветривания, поэтому проводился с учетом следующих требований.

Во-первых, для оценки влияния характера субстрата на поведение РЗЭ при корообразовании необходимо было изучить коры выветривания, образующиеся на различных по составу материнских породах, с различными первичными балансами распределения РЗЭ по минералам этих пород и с разными исходными составами лантаноидов.

Во-вторых, для оценки влияния собственно экзогенных факторов на поведение РЗЭ в корах выветривания необходимо было изучить коры с различными по полноте типами профилей выветривания.

В-третьих, учитывая возможность образования концентраций РЗЭ разного типа, необходимо было выбрать для изучения объекты как с остаточной, так и с собственно гипергенной редкоземельной минерализацией.

И наконец, в-четвертых, учитывая обычно наблюдающуюся сложность и неравномерность распределения редких элементов (в том числе РЗЭ) в материнских породах, было желательно провести исследования по возможности на разведываемых объектах, что дало бы возможность собрать и изучить достаточно представительный фактический материал.

В итоге для специального изучения РЗЭ были выбраны четыре объекта: 1) коры выветривания биотитовых гранитов и гранодиоритов из Средней Азии (разрезы Карнаб, Кырк-Булак, Аяк-Бокали и наиболее детально изученный Айтыйм); 2) кора выветривания мигматитов, гнейсов и аплит-пегматоидных гранитов (Великогадоминецкое месторождение на Украине); 3) кора выветривания биотитовых пироксенитов Барчинского массива Красномайской зоны ультраосновных—щелочных пород в Казахстане; 4) кора выветривания амфиболитов, гнейсов и сланцев на Кундыбайском месторождении в Казахстане.

Как видно, выбранные объекты представляют различные типы материнских пород коры выветривания. Ниже будет также показано, что для этих пород характерны различное распределение РЗЭ по первичным минералам, а также разный исходный состав лантаноидов — от селективно цериевого в биотитовых пироксенитах Барчинского массива до промежуточного, обогащенного тяжелыми лантаноидами, в метаморфических породах Кундыбайского месторождения.

Выбранные объекты позволили изучить разные типы концентраций РЗЭ в коре выветривания. При этом разрез Айтыйма, а также Великогадоминецкое месторождение и Барчинский массив рассматривались нами как модель образования остаточных концентраций (устойчивых акцессорных минералов РЗЭ, а также апатита), а Кундыбайское месторождение — как модель образования собственно гипергенных концентраций.

Коры выветривания выбранных объектов характеризуются различной

(по вещественному составу) зональностью и различной полнотой профиля выветривания. Так, для среднеазиатских кор (в частности, для наиболее подробно изученного разреза у пос. Айтыйм) характерны неполный и сокращенный профили выветривания. В них выделяются зоны дезинтеграции и каолинитовая (выпадает зона гидрослюд). Для южной части Великогадоминецкого месторождения характерен неполный профиль выветривания (зона дезинтеграции, гидрослюдисто-каолинитовая, каолинитовая). В северной части месторождения профиль становится одновременно и сокращенным (в ряде скважин фиксируется резкое уменьшение мощностей зон гидрослюд и дезинтеграции, вплоть до полного их выпадения из разреза). Следовательно, в пределах одного месторождения можно было оценить поведение РЗЭ в процессе корообразования при разных условиях водообмена. В коре выветривания биотитовых пироксенитов Барчинского массива выделяются зоны дезинтеграции, гидрослюд и вермикулит-монтмориллонитовая (неполный профиль). Наконец, в отличие от предыдущих объектов, кора выветривания метаморфических пород Кундыбайского месторождения имеет полный профиль (с зонами дезинтеграции, каолинитовой и окристо-гиббсит-каолинитовой) латеритного характера.

В соответствии с задачами работы основное внимание уделялось выяснению минералого-geoхимических особенностей поведения РЗЭ в корах выветривания. При этом был применен следующий комплекс методов.

В полевых условиях изучались разрезы кор выветривания по керну скважин или в естественных обнажениях, предварительно выделялись зоны коры выветривания и производился отбор проб для последующего детального geoхимического и литологического изучения. Опробование производилось по всем зонам коры выветривания и материнским породам. Вес литолого-geoхимических проб составлял 1–1,5 кг. Помимо этого, отбирались минералогические пробы (10–12 кг), характеризующие материнские породы и породы разных зон коры выветривания. Количество таких проб определялось мощностью и степенью однородности разреза.

Результаты изучения вещественного состава и структур пород в прозрачных шлифах, а также изучение выделенных из проб глинистых фракций являлись основой литологической характеристики разрезов и уточнения зональности коры выветривания.

Выделение глинистых фракций производилось отмучиванием в батарейных стаканах. Глинистые фракции проб коры выветривания Великогадоминецкого месторождения были выделены в лаборатории ПГО "Севукргеология", где предварительная дезинтеграция проб производилась на ультразвуковом дезинтеграторе с последующим центрифугированием.

Диагностика глинистых минералов производилась преимущественно с помощью термического анализа. Большая часть анализов выполнена в ИМГРЭ. Данные термического анализа дополнялись результатами рентгеновского анализа глинистых минералов [14]: некоторая часть проб глинистых фракций коры выветривания гранитов (Средняя Азия) была изучена с помощью электронного микроскопа. Для выясне-

ния изменения при выветривании биотита (одного из основных носителей РЗЭ среди породообразующих минералов) с помощью прибора UR-20 изучены инфракрасные спектры этого минерала [13].

Для подготовки минералогических проб коры выветривания к анализу они обесшламливались (для удаления тонких фракций) в конусах с подтоком воды снизу. Обесшламленная часть пробы далее обрабатывалась по методу, разработанному в ИМГРЭ [36, 38] — обогащение на концентрационном столе, деление в тяжелых жидкостях, электромагнитная и магнитная сепарации.

Для детального изучения состава и физических свойств редкоземельных, содержащих РЗЭ, и других акцессорных минералов (моноцит, ксенотим, ортит, чёрцит, бастнезит, апатит, циркон и т.д.) производилась отборка мономинеральных фракций с последующей их очисткой и проверкой чистоты фракций в иммерсии. Диагностика минералов в необходимых случаях уточнялась дебаеграммами. Монофракции акцессорных моноциита и циркона из Великогадоминецкого месторождения были предоставлены ПГО "Севукргеология". Результаты минералогического анализа проб и изучения минералов использовались для расчетов балансов распределения РЗЭ по минералам кор выветривания и материнских пород. Для определения наличия микроподвключений биотиты были исследованы с помощью микроанализатора JXA-3A (С.И. Лебедева). Определение содержания и состава РЗЭ в пробах, фракциях и минералах осуществлялось различными методами в лабораториях ИМГРЭ и Бронницкой геолого-геохимической экспедиции (БГГЭ) ИМГРЭ.

Определения $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ с выделением осадка производилось в химико-аналитической лаборатории по методике В.С. Салтыковой и М.В. Кухарчик [67]. Определение РЗЭ в ряде проб (Великогадоминецкое, Кундыбайское месторождения) произведено с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа, выполненного в БГГЭ ИМГРЭ. Метод основан на облучении проб нейtronами в реакторе и последующем спектроскопическом измерении наведенного гамма-излучения с помощью прецизионного гамма-спектрометра с полупроводниковым Ge-(Li)-детектором. Точность анализа $\pm 10\%$ (относительная), чувствительность $n \cdot 10^{-4}\%$ [57].

Нейтронно-активационным анализом в моноциатах определялись La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , а также ThO_2 ; в цирконах — La_2O_3 , CeO_2 , Eu_2O_3 , Tb_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 ; в пробах пород, глинистой фракции и в биотитах — La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , а также ThO_2 , HfO_2 , Sc . Некоторая разница в спектре определяемых РЗЭ объясняется спецификой состава проб и чувствительностью метода по отношению к тем или иным индивидуальным РЗЭ. Примененная методика нейтронно-активационного анализа разработана в ИМГРЭ Е.И. Зайцевым и др. [56], тщательно согласована с классическими методами и утверждена НСАМ.

На Кундыбайском месторождении для определения РЗЭ в пробах коры выветривания, концентратах и материнских породах наряду с другими методами широко использован метод рентгено-радиометрического анализа. Анализ материала производился как в лабораторных,

так и непосредственно в полевых условиях сотрудниками Лаборатории ядерно-физических методов ИМГРЭ (А.С. Грибков и др.). Он основан на возбуждении атомов анализируемых элементов с помощью первичного излучения радиоизотопов ^{109}Cd (при анализе на Y) и ^{211}Am (при анализе на лантаноиды) и последующей регистрацией характеристического излучения с помощью одноканального анализатора РПС-4-01 "Гагара" с разработанными в ИМГРЭ блоком детектирования на пропорциональных счетчиках типа СРМ-15 и СРМ-16 с Xe- и Ag-наполнителем соответственно. Метод позволяет производить непосредственно в полевых условиях определение иттрия и суммарного содержания легких лантаноидов ($\Sigma\text{La} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd}$). Предел обнаружения составляет для иттрия 0,002%, для ΣLa — 0,02%.

Расшифровка состава лантаноидов в осадках TR_2O_3 , а также непосредственно в некоторых редкоземельных минералах производилась рентгеноспектральным методом в лаборатории Р.Л. Баринского. Чувствительность анализа: 0,1% каждого элемента, или 1% от суммы, погрешность $\pm 10\%$. В ряде проб осадков $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ и в монофракциях минералов состав РЗЭ определялся спектральным методом на приборе ДФС-13 по методике, разработанной в ИМГРЭ Л.Г. Логиновой [34], погрешность метода $\pm 15\text{--}20\%$.

Применение комплекса этих методов позволило получить данные о распределении и составе РЗЭ в природных материалах (пробы пород, их фракции, отдельные минералы), характеризующихся разными уровнями содержаний РЗЭ. Применение того или иного метода также определялось особенностями научных и прикладных задач, решавшихся на конкретных объектах. Выводы, сделанные по результатам нейтронно-активационного и рентгено-радиометрического методов, контролировались изучением проб традиционными методами (химический, спектральный анализ). Поскольку ядерно-физическими методами определяются не все индивидуальные РЗЭ, то выяснение особенностей состава всего спектра РЗЭ в породах и минералах выполнялось комбинированием химического определения $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ с последующей спектральной или рентгено-спектральной расшифровкой. При этом спектральный метод, дающий возможность определить содержание иттрия, применялся в основном для изучения тех материалов, для которых предполагались существенно иттриевые составы. Помимо определения содержания и состава РЗЭ, в лабораториях ИМГРЭ выполнялись как полные химические анализы пород и минералов, так и определения содержаний ряда редких элементов. Из них Li, Rb, Cs, Sr определялись методом фотометрии пламени; Nb, Ta — химическим методом; Be, Sc, Zr, Ga, V, Ge и ряд других элементов — спектральным методом.

Для определения степени подвижности РЗЭ и других элементов в процессе выветривания по результатам анализа проб использовался изообъемный метод (или метод абсолютных масс), впервые примененный для изучения геохимии малых элементов и подробно охарактеризованный в работе Н.А. Лисицыной [32]. В связи с этим нами парафинированием определялась объемная масса (V_0) образцов, а результаты химических и прочих анализов пересчитывались на единицу

объема (в граммах на кубический метр), что позволило в известной степени снизить изменения массы породы при выветривании, искажающие действительную картину подвижности элементов. За меру подвижности принят коэффициент устойчивости (K_y), определяемый делением среднего содержания элемента в данной зоне коры выветривания на его среднее содержание в исходной, неизмененной породе.

При интерпретации аналитических данных о составе РЗЭ в породах, фракциях и минералах принята трехчленная группировка лантаноидов (группа лантана $\Sigma La = La - Nd$, иттриевая группа $\Sigma Y = Sm - Ho$, скандиевая группа $\Sigma Sc = Er - Lu$), предложенная и обоснованная Л.С. Бородиным и Д.А. Минеевым [8]. В связи с этим для рассмотрения аналитического материала применялась соответствующая тройная диаграмма $\Sigma La - \Sigma Y - \Sigma Sc$ [40], в настоящее время широко используемая в литературе. Помимо этого, использовались и некоторые другие приемы графической интерпретации данных о составе РЗЭ.

Для обработки аналитических данных использовались некоторые методы математической статистики — определение коэффициента вариации (V), парная корреляция компонентов и др. Весьма информативным оказался, в частности, метод определения коэффициента ранговой корреляции (ρ) между анализируемыми компонентами, а также между содержаниями компонентов и положением анализируемых проб в разрезе. Это дало возможность в ряде случаев выявить наличие линейного тренда в распределении компонента по разрезу коры выветривания. Все эти приемы статистической обработки аналитического материала достаточно хорошо известны и подробно даны в соответствующих руководствах [71].

ГЛАВА 2

КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ МОНАЦИТ-И КСЕНОТИМСОДЕРЖАЩИХ ГРАНИТОВ СРЕДНЕЙ АЗИИ

Коры выветривания распространены в разных районах Средней Азии — в Кызылкумах, Зирабулакских горах, в Гиссарском и Чаткальском хребтах и др. В Гиссарском и Чаткальском хребтах преимущественно распространены коры выветривания эфузивов и основных интрузивных пород, для остальных районов более обычны коры выветривания гранитоидов и палеозойских осадочных пород.

Изучение среднеазиатских кор выветривания производилось многими геологами [1, 31, 51, 61, 62, 64]. В основном оно касалось оценки возраста и условий образования кор выветривания, выяснения зональности и вещественного состава (породообразующие минералы). Данных о распределении редкоземельных элементов в среднеазиатских корах выветривания практически нет. Нами изучались разрезы кор выветривания гранитоидов у пос. Айтыма, Аяк-Бокали (Центральные

Кызылкумы), Карнаба и Кырк-Булака (Зираулакские горы). Разрез Аяк-Бокали находится в пределах Бокалинского интрузива (Букантауская брахиантеклиналь), сложенного габбро-амфиболитами, габбродиоритами, гранодиоритами, а в приконтактовых зонах микродиоритами, плагиогранитами и тоналитами. Изучен разрез коры выветривания по гранодиоритам у колодца Аяк-Бокали мощностью 22 м. Средний состав неизменных гранодиоритов Бокалинского интрузива по 9 пробам (%): плагиоклаз — 37, калиевый полевой шпат — 25,6, кварц — 18,5, биотит — 10,0, роговая обманка — 6,8, акцессорные минералы — 2,1. Восточнее, у пос. Айтый, изучена кора выветривания биотитовых гранитов Алтынтаусского массива. Мощность ее в изученных разрезах составляет 15—30 м. Средний состав гранитов по 20 пробам (%): плагиоклаз — 36,1, калиевый полевой шпат — 26,4, кварц — 29,4, биотит — 7,9, акцессорные минералы — 0,2.

В Зираулакских горах изучены разрез коры выветривания у пос. Карнаб и разрез, расположенный в 1 км к востоку от первого, в селе Кырк-Булак. Средний состав карнабских биотитовых гранитов по 3 пробам (%): плагиоклаз — 25,4, калиевый полевой шпат — 36,0, кварц — 32,4, биотит — 5, акцессорные минералы — 1,2. Мощность коры выветривания до 16 м.

Образование массивов гранитоидов в этих районах относится к верхнему девону—нижней перми. Нижняя возрастная граница изученных кор выветривания соответствует среднему—верхнему триасу, верхняя оценивается по-разному—нижняя юра [62], верхняя юра [52], нижний мел [61]. Строение коры выветривания во всех изученных разрезах весьма сходно: четко выделяются зоны дезинтеграции. В породах этой зоны порфировые выделения полевых шпатов серпентизируются, начинается гидратация биотита. Из глинистых минералов распространены гидрослюды, часто наблюдаются выделения хлорита.

Выше залегает глинистая часть профиля выветривания. Полевые шпаты и биотит в значительной степени изменены до каолинита. В верхах профиля иногда (Аяк-Бокали) встречаются выделения сидерита, часто лимонитизированные. В поверхностных выходах (особенно у Кырк-Булака) наблюдаются интенсивные огипсование и кальцитизация, связанные с современными наложенными процессами в условиях аридного климата. В породах этой части профиля выветривания содержание глинистых минералов достигает 60—70%, реликтовых выделений кварца — 30—35%, остаток приходится на частично измененный биотит и акцессорные минералы.

Диагностика глинистых минералов выполнялась с помощью термического анализа (более 20 глинистых фракций); типичные термограммы показаны на рис. 1. Глинистая фракция, представлена в основном каолинитом, значительных количеств гидрослюды (за исключением зоны дезинтеграции, где гидрослюды преобладают над каолинитом) в глинистой части профиля нигде не отмечено. В отдельных пробах наряду с каолинитом фиксируется галлуазит.

Изучение биотитов из коры выветривания гранитов у пос. Айтый показало, что в этом разрезе в процессе выветривания по биотиту образуется непосредственно каолинит. Судя по инфракрасным спект-

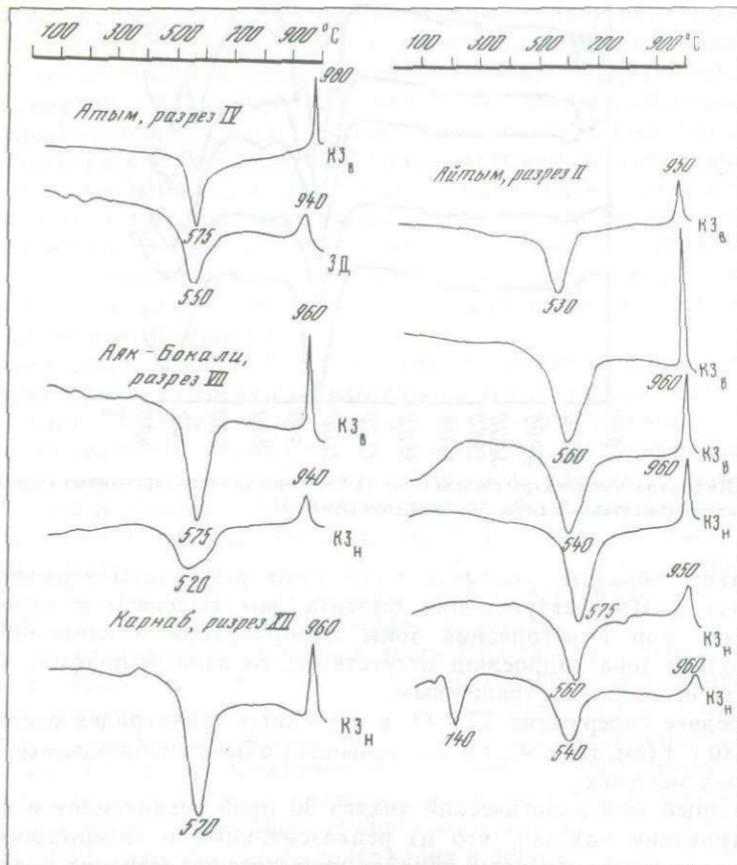


Рис. 1. Дифференциальные кривые нагревания глинистой фракции коры выветривания гранитов; разрезы: Айтим, Аяк-Бокали и Карнаб.

$K3_B$ — каолинитовая зона профиля выветривания (верхняя часть); $K3_H$ — то же (нижняя часть); ЗД — зона дезинтеграции

рам, структура биотита при выветривании не трансформируется, но сначала происходит частичное растворение минерала, а затем замещение его каолинитом.

На рис. 2 представлен генетический ряд выветривания биотита разной степени каолинизации — от свежего, невыветрелого (обр. 1) до почти нацело каолинизированного (обр. 7б), в котором отмечаются две минеральные фазы: каолинитовая (преобладает) и резко подчиненная — биотитовая. Промежуточных смешанослойных образований биотит-вермикулитового состава в пределах ряда не обнаружено. На всех стадиях изменения биотита по данным ИК-спектроскопии отмечаются полосы с частотами 3710 , 3660 и 3630 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями разных типов гидроксильных групп в каолините, и полоса с частотой 3570 cm^{-1} , принадлежащая колебанию гидроксильной группы в структуре биотита [13].

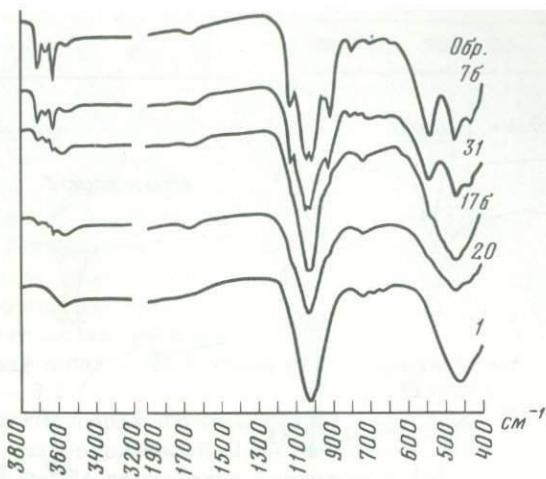


Рис. 2. Инфракрасные спектры свежих (обр. 1), частично каолинизированных (обр. 20, 17б, 31) и каолинизированных (обр. 7б) биотитов (Айтыйм)

Таким образом, учитывая полученные результаты термического анализа и ИК-спектроскопии биотита, мы выделяем в изученных разрезах кор выветривания зоны дезинтеграции и каолинитовую. Поскольку зона гидрослюд отсутствует, то данный профиль можно считать неполным сокращенным.

Среднее содержание $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ в изученных гранитоидах составляет 80—180 г/т (см. табл. 4), т.е. не превышает обычно наблюдаемые в этих породах значения.

Полный минералогический анализ 30 проб гранитоидов и их кор выветривания показал, что из редкоземельных и содержащих РЗЭ минералов в неизмененных породах присутствуют монацит, ксенотим, рабдофанит, циркон, циртолит, торит, апатит, сфен, гранат (табл. 1). Из них определены в весовых содержаниях акцессорные минералы: монацит, ксенотим, циркон, апатит и отчасти гранат [55]. Необходимо подчеркнуть различия в видовом составе комплекса акцессорных минералов изученных нами гранитоидов. Так, для биотитовых гранитов у пос. Айтыйм характерна ксенотим-монацит-ильменитовая ассоциация акцессорных минералов. При этом обращает на себя внимание содержание ксенотима, достигающее 78 г/т, что на порядок выше среднего содержания ксенотима в биотитовых гранитах, которое, по В.В. Ляховичу [35], равно 7 г/т. Подобные граниты следует выделять в качестве ксенотимовых.

С другой стороны, гранодиориты, изученные в разрезе Аяк-Бокали, отличаются пониженным содержанием большинства акцессорных редкometальных минералов, за исключением ортита и циркона, но высоким содержанием магнетита и сфена. В отличие от биотитовых гранитов у пос. Айтыйм, гранодиориты характеризуются иной ассоциацией минералов — магнетит-сфен-циркон-ортитовой. Для биотитовых гранитов Карнаба и Кырк-Булака характерна монацит-ксенотим-цирконовая ассоциация.

Баланс распределения РЗЭ по акцессорным минералам оценен на примере гранитов пос. Айтым (табл. 2). Приняты следующие содержания $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ соответственно в минералах (в %): монацит — 58,9 (химический анализ); циркон — 0,7; апатит — 0,5; гранат — 0,2 (спектральный анализ); для ксенотима принято теоретическое содержание 52,1. Оказалось, что доля акцессориев как носителей РЗЭ в гранитах изменяется от пробы к пробе (максимум 36,4%, среднее 15,3%). Наибольшую роль играют монацит и ксенотим. Учитывая низкие содержания прочих акцессориев, можно считать, что их значение очень мало. Поскольку содержания акцессорных минералов в гранитах из других разрезов (Карнаб и др.) близки к айтымским, то, вероятно, и баланс распределения РЗЭ в них имеет аналогичный характер.

Оценка распределения РЗЭ в минералах гранитов у пос. Айтым приведена в табл. 3. Среднее содержание $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ в калиевом полевом шпата дано по химическому анализу двух монофракций из проб айтымских гранитов, в биотите — по результатам рентгено-радиометрического анализа, для плагиоклаза принято среднее содержание $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$, по В.В. Ляховичу [37]. Как следует из табл. 3, содержание РЗЭ в гранитах, полученное расчетным методом, фактически соответствует среднему в гранитах у пос. Айтым, полученному аналитическим путем (0,0118%), несмотря на ориентировочный характер баланса, что указывает на его реальный, в общем, характер. Следовательно, в айтымских гранитах подавляющая часть РЗЭ связана с породообразующими минералами, в первую очередь с биотитом и калиевым полевым шпатом. Такой характер распределения РЗЭ в минералах гранитов существенно влияет на степень их подвижности при выветривании (табл. 4). Коэффициент устойчивости РЗЭ для каолинитовой зоны четырех изученных разрезов составляет 0,47—0,85, в среднем 0,6. Следовательно, выветривание приводит к выносу 15—53% (в среднем 40%) РЗЭ от их исходного содержания в породе.

Выполненное нами [53, 54] изучение распределения редких элементов в среднеазиатских корах выветривания показывает, что по степени подвижности при выветривании РЗЭ занимает место в начале ряда, за стронцием и бериллием (в скобках — K): Sr (0,42) > Be (0,45) > РЗЭ (0,6) > Sc (0,73) = Rb (0,73) > Zr (0,76) > Li (0,84) = Nb (0,83) > Sn (1,0) > Ta (1,6).

По результатам 7 полных химических анализов гранитов и их коры выветривания у пос. Айтым автором рассчитан ряд подвижности породообразующих окислов при выветривании этих гранитов и место в этом ряде РЗЭ: $\text{Na}_2\text{O}(0,32) > \text{FeO}(0,35) > \text{РЗЭ}(0,5) > \text{K}_2\text{O}(0,59) > \text{CaO}(0,66) > \text{SiO}_2(0,69) > \text{MnO}(0,78) > \text{MgO}(0,9) > \text{Al}_2\text{O}_3(1,01) > \text{TiO}_2(1,16) > \text{Fe}_2\text{O}_3(2,82)$. Вероятно, высокая степень подвижности РЗЭ при выветривании гранитов изученных разрезов в первую очередь определяется их преимущественной аккумуляцией в легко изменяющихся в условиях выветривания породообразующих минералах, а также сокращенным типом профиля выветривания, свидетельствующим о высокой интенсивности водообмена.

Содержание акцессорного монацита в коре выветривания несколько возрастает по сравнению с неизмененными гранитами (с 32,3 до 62 г/м³).

Таблица 1. Аксессорные минералы в материнских породах и разрезах коры выветривания на месторождениях Средней Азии (в г/т)

Минерал	Айтым		
	Гранит (n=8)	Зона дезинтеграции (n=2)	Каолинитовая зона (n=12)
Ильменит	4,08—378,16	64,87—191,1	3н.—400,62
Лейкоксен	3н.—0,63	0—20,26	3н.—184,6
Колумбит	3н.—0,244	—	3н.—0,481
Рутил	3н.—14,29	0,014—0,02	3н.—78,71
Анатаз	3н.—3,37	3н.	3н.—9,71
Монацит	0,11—36,48	17,33—35,14	0,76—117,5
Ксенотим	0,005—22,36	5,09—5,54	3н.—28,49
Циркон	1,01—69,2	1,01—3,97	0,95—52,7
Циртолит	0—3н.	3н.	3н.—13,0
Кассiterит	0,03—33,3	—	0—0,084
Турмалин	3н.—0,52	3н.	3н.—18,34
Торит	3н.—0,29	—	—
Целестин	—	0—2,32	0—189,7
Барит	0—2,88	0—0,81	3н.—34,77
Апатит	3н.—673,3	3н.—6,91	3н.—3,03
Группа эпидота	3н.—23,26	0,02—9,23	0,12—13,5
Сфен	0—0,17	0—0,008	0,06—0,82
Гранат	3н.—157,3	0—3н.	3н.—3,28
Пирит	3н.—3,9	0,08—0,12	3н.—66,84
Гематит	0,07—516,6	0—51,3	14,53—127,4
Лимонит	3н.—7,8	—	0—40,0
Магнетит	0—30,46	—	0—2,79
Ортит	—	—	—
Бастнезит	—	6,0—141,6	0—0,9

* Здесь и далее в таблицах n — количество анализов.

Айтым). Однако в коре выветривания зерна монацита корродируются, размеры уменьшаются, зерна становятся трещиноватыми, на их поверхности появляются пленки гидроокислов железа. Тем не менее заметных изменений в химическом составе монацита при этом не отмечается (табл. 5). В нескольких пробах отмечено образование по монациту рабдофанита. Содержание ксенотима в коре выветривания Айтыма уменьшается вдвое по сравнению с исходными породами; содержание циркона незначительно возрастает, а апатита и граната резко уменьшается (см. табл. 1).

В связи с этим, судя по балансовым расчетам для 5 проб коры выветривания (табл. 6), роль монацита как носителя РЗЭ в коре выветривания возрастает по сравнению с гранитами (см. табл. 2), а роль ксенотима уменьшается. В целом суммарная доля аксессорных минералов в балансе РЗЭ сохраняется практически неизменной (15,3% от содержания РЗЭ в гранитах и 16,6% в коре выветривания). Это можно объяснить тем, что относительное накопление в коре выветривания монацита компенсируется в значительной мере неустойчивостью ксенотима.

	Аяк-Бокали		Кырк-Булак		Карнаб
	Гранодиорит (n=2)	Каолинитовая зона (n=3)	Гранит (n=1)	Каолинитовая зона (n=1)	
	0—12,41	0—0,343	—	—	3н.
	—	3н.	—	99,64	0,48
	0—0,019	—	0,0073	—	—
	—	3н.—0,313	—	5,59	—
	—	0—69,48	—	10,24	—
	0—0,04	3н.—0,159	39,0	62,13	—
	0—0,019	—	0,6	2,33	—
	23,41—24,69	9,05—61,8	26,3	41,84	2,71
	—	—	—	—	3н.
	—	—	—	3н.	—
	3н.	—	2,9	1247	—
	—	—	—	—	—
	—	1,9—50,0	—	42,01	13,84
	0—0,39	0,28—18,28	—	—	0,59
	547,5—785,5	3н.—0,821	2,01	1179,8	—
	3,55—8,85	3н.—0,96	—	—	0,33
	93,7—102,4	3н.—0,06	—	—	—
	0—0,083	—	0,17	3,93	—
	0—0,02	3н.	0,0003	—	2,27
	1,06—29,0	29,7—1492	0,016	17,14	436,8
	0—65,06	0—0,96	0,116	—	—
	0—3500	0—31,41	—	—	—
	0—48,5	—	—	—	—
	—	—	—	—	—

Результаты анализа глинистых фракций из проб коры выветривания показывают, что эти фракции являются одними из главных носителей РЗЭ в коре выветривания (табл. 7). Характерно, что абсолютное содержание РЗЭ в глинистых фракциях выше, чем в пробе в целом. Таким образом, с аксессорными минералами в коре выветривания (пос. Айтым) связано в среднем около 16% РЗЭ, а с минералами глинистой фракции 48—52% от суммарного содержания в пробах. Не учтенные балансом 30—35%, вероятно, можно отнести на счет реликтовых, неразложенных породообразующих минералов, среди которых, судя по изучению шлифов, главную роль играет биотит.

Выветривание приводит не только к частичному выносу и изменению баланса РЗЭ, но и к изменению состава лантаноидов. Средний групповой состав лантаноидов гранитов у пос. Айтым, Карнаб и Кырк-Булак ($\Sigma La = 89,3$; $\Sigma Y = 9,2$; $\Sigma Sc = 1,5$) близок к среднему составу для гранитоидов ($\Sigma La = 86,8$; $\Sigma Y = 2,29$; $\Sigma Sc = 3,9$) [84].

Судя по расшифровкам состава РЗЭ (табл. 8), носителями легких лантаноидов в гранитах являются монацит, апатит; лантаноидов иттриевой группы — ксенотим, циркон, апатит; скандиевой — ксенотим,

Таблица 2. Распределение РЗЭ ($\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$) по акцессорным минералам в пробах гранитов пос. Айтим (в %)

Номера проб	Минерал	Содержание минерала	РЗЭ в породе за счет минерала	Содержание РЗЭ в породе		Доля от валового содержания	
				рассчитанные	по прямому определению	по минералам	суммарная
1	Монацит	0,000858	0,00051			12,8	21,6
	Ксенотим	0,000265	0,000138			3,50	
	Циркон	0,000113	0,000007	0,00086	0,004	0,0018	
	Апатит	0,041882	0,00021			5,25	
	Гранат	0,00156	0,000031			0,08	
2	Монацит	0,002135	0,00126			25,2	36,4
	Ксенотим	0,001072	0,000558	0,00182	0,005	11,16	
	Циркон	0,000214	0,000014			0,03	
	Апатит	0,000092	—				
3	Монацит	0,000114	0,000067			0,67	12,8
	Ксенотим	0,002236	0,001164			11,64	
	Циркон	0,000157	0,000010	0,00138	0,01	0,02	
	Апатит	0,01109	0,000055			0,55	
4	Монацит	0,001735	0,001022			1,89	2,43
	Ксенотим	0,000554	0,000288			0,54	
	Циркон	0,000101	0,000007	0,00131	0,054	0,001	
5	Монацит	0,000011	0,000064			0,03	1,13
	Ксенотим	0,0000005	0,000005	0,00025	0,022	0,002	
	Циркон	0,00692	0,0000484			0,22	
	Апатит	0,03879	0,000194			0,88	
Среднее	Монацит					8,1	15,32
	Ксенотим					5,4	
	Циркон					0,06	
	Апатит					1,34	
	Гранат					0,38	

Таблица 3. Баланс РЗЭ ($\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$) в гранитах пос. Айтим (в %)

Минерал	Содержание минерала в породе	РЗЭ в минерале	Количество РЗЭ в породе за счет минерала	Доля РЗЭ в минерале (отн. %)
Плагиоклаз	36,1	0,002	0,0007	5,83
Калиевый полевой шпат	26,4	0,011	0,0029	24,1
Биотит	5,25	0,079	0,0041	34,44
Мусковит	0,5	0,03	0,00015	1,25
Всего в породообразующих минералах				65,62
Монацит	0,0037	58,9	0,0021	17,5
Ксенотим	0,0031	52,1	0,0016	13,3
Циркон	0,00223	0,7	0,00002	0,17
Апатит	0,081	0,5	0,0004	3,33
Гранат	0,00395	0,2	0,00001	0,08
Всего в акцессорных минералах				34,38
РЗЭ	0,0118		0,012	100,0

Таблица 4. Распределение РЗЭ ($\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$) в неизмененных породах и в различных зонах коры выветривания этих пород, Средняя Азия

Разрез	Зона КВ	n	V_0	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$		K_y
				г/т	г/м ³	
Айтый	КЗ	11	1,7	118	200	0,50
	ЗД	3	1,85	90	167	0,42
	Гр	8	2,2	180	396	1
Кырк-Булак	КЗ	8	1,7	110	187	0,85
	ЗД	3	1,8	100	180	0,82
	Гр	5	2,2	100	220	1
Карнаб	КЗ	7	1,7	90	153	0,57
	ЗД	2	1,85	190	352	1,3
	Гр	4	2,2	120	264	1
Аяк-Бокали	КЗ	4	1,6	50	80	0,47
	ЗД	1	1,8	91	164	0,97
	Грд	2	2,1	80	168	1

П р и м е ч а н и е. Здесь и далее в таблицах: КВ — кора выветривания, Гр — неизмененный гранит, Грд — неизмененный гранодиорит, ЗД — зона дезинтеграции, КЗ — каолинитовая зона, K_y — коэффициент устойчивости.

Таблица 5. Химические анализы монацитов из неизмененных гранитов и разных зон коры выветривания (в %), Айтый

Компоненты	Зоны коры выветривания			
	Неизмененные граниты	Дезинтеграции	Каолинитовая	
			1	2
SiO_2	1,20	2,59	2,68	2,21
TiO_2	—	0,28	0,56	0,23
Al_2O_3	—	1,56	Сл.	1,96
Fe_2O_3	—	2,83	0,6	1,57
MnO	1,35	—	—	Сл.
MgO	—	Не опр.	0,36	—
CaO	1,22	1,35	0,77	1,32
F	—	—	1,07	—
ThO_2	4,48	4,91	2,92	4,16
TR_2O_3	60,96	59,05	62,23	59,52
P_2O_5	28,95	27,25	26,8	28,86
H_2O^+	—	—	0,55	0,61
П.п.п.	1,22	—	1,07	—
Сумма	99,38	99,82	99,61	100,44

циркон. Однако поскольку доля всех этих минералов в балансе РЗЭ относительно невелика, то состав РЗЭ в изученных гранитах, очевидно, определяется главным образом составом РЗЭ в породообразующих минералах. Определить состав РЗЭ в породообразующих минералах из пос. Айтый не удалось, но, судя по литературным дан-

Таблица 6. Распределение РЗЭ ($\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$) по акцессорным минералам в пробах коры выветривания гранитов (в %), Айтыйм

Номера проб	Минерал	Содержание минерала	РЗЭ в породе за счет минерала	Содержание РЗЭ в породе		Доля от валового содержания	
				расчитанное	по прямому определению	по минералами	суммарная
1	Монацит	0,0068	0,0040			9,52	
	Ксенотим	0,000141	0,000073	0,0041	0,042	0,17	9,76
	Циркон	0,00402	0,000028			0,07	
2	Монацит	0,000052	0,00003			0,25	
	Ксенотим	0,000991	0,00052	0,00055	0,012	4,33	4,61
	Циркон	0,000646	0,000004			0,03	
3	Монацит	0,003042	0,00179			3,14	
	Ксенотим	0,000865	0,00045	0,00224	0,057	0,79	3,94
	Циркон	0,000523	0,000004			0,01	
4	Монацит	0,0056	0,00329			16,5	
	Ксенотим	0,000314	0,00016	0,0034	0,02	0,8	17,36
	Циркон	0,000851	0,00001			0,05	
	Апатит	0,000125	0,000001			0,01	
5	Монацит	0,003514	0,0021			42,0	
	Ксенотим	0,000509	0,000265	0,0024	0,005	5,3	47,41
	Циркон	0,000337	0,000002			0,04	
	Апатит	0,00069	0,0000034			0,07	
Среднее	Монацит					14,28	
	Ксенотим					2,28	
	Циркон	—	—	—	—	0,04	16,62
	Апатит					0,02	

Таблица 7. Расчет количества РЗЭ ($\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$), приходящегося на долю глинистых фракций, от суммарного количества в пробе коры выветривания (в %), Айтыйм

Зона коры выветривания	Материал	<i>n</i>	ГФ в пробе	РЗЭ	РЗЭ в пробе за счет ГФ	Доля ГФ в содержании РЗЭ
Каолинитовая	КВ	11	51	0,0118	<0,0061	51,7
	ГФ	9		0,012		
Дезинтеграции	КВ	3	21	0,009	<0,0044	48,8
	ГФ	2		0,021		

П р и м е ч а н и е. Здесь и далее в таблицах ГФ — глинистая фракция.

ным [2, 84], можно предположить, что плагиоклазы и калиевые полевые шпации концентрируют преимущественно легкие лантаноиды, тогда как биотит характеризуется более иттриевым составом. При гипергенном изменении породообразующих минералов РЗЭ частично переходят в раствор, частично выносятся из коры выветривания, а частично аккумулируются минералами глинистой фракции (см. табл. 7).

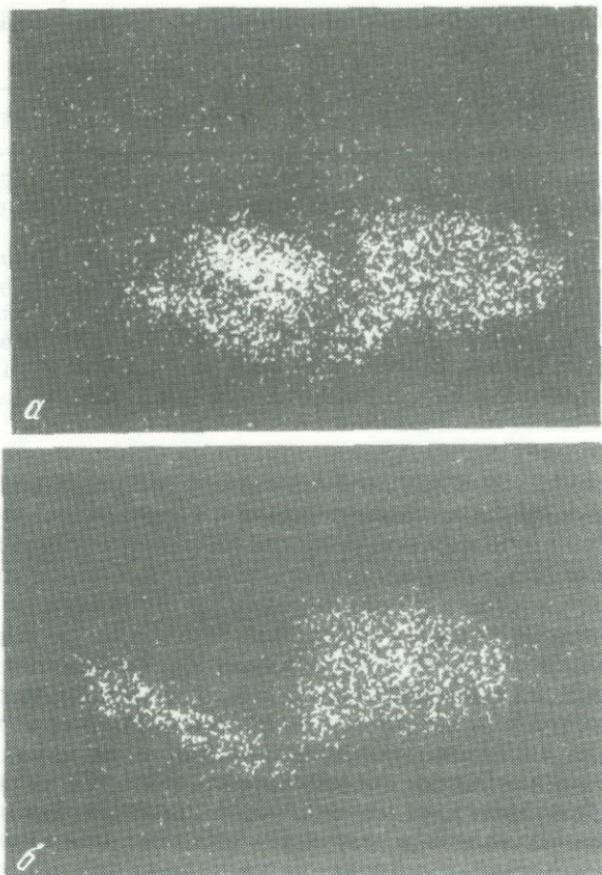


Рис. 3. Микровключение монацита в биотите. Растворное изображение при сканировании на микроанализаторе JXA-3A в характеристическом рентгеновском излучении фосфора (а) и церия (б); увел. 2400

Рентгено-радиометрическим методом в монофракциях свежего и каолинизированного биотита были определены иттрий и сумма легких лантаноидов: $(La + Ca + Pr + Nd) = \Sigma La$ (табл. 9).

Как видно, при каолинизации минерал теряет в среднем 25% ΣLa и около 40% Y от первоначального содержания; отношение $Y/\Sigma La$ несколько уменьшается. Одной из причин меньшей подвижности легких лантаноидов, очевидно, является наличие в биотите РЭ не только в изоморфной форме, но и в составе микровключений устойчивого монацита — концентратора легких лантаноидов. Это подтверждается результатом изучения образцов биотита на микроанализаторе JXA-3A (рис. 3). Помимо монацита, обнаружены микровключения рутила (рис. 4, 5).

Устойчивость монацита, как было показано, приводит к повышению его доли в балансе РЭ в коре выветривания и, следовательно, способствует накоплению легких лантаноидов. Точно так же устойчи-

Таблица 8. Состав РЗЭ в минералах из гранитов и их коры выветривания (в %), Айтыйм, ($\Sigma La = 100\%$)

Номера проб	Минерал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	
1	Монацит из гранита	26,03	44,25	6,05	15,76	3,41	
2	Монацит из коры выветривания	26,11	41,53	6,58	16,39	4,34	
3		23,43	46,44	6,38	16,72	3,08	
4		25,6	44,95	5,97	16,09	3,46	
5	Циркон из коры выветривания	8,61	18,15	4,00	7,7	3,0	
6	Апатит из гранита	9,53	18,74	7,05	26,0	6,75	
7	Ксенотим из гранита	0,7	2,0	0,4	1,1	4,1	

Таблица 9. Результаты рентгено-радиометрического анализа биотитов (в г/т), Айтыйм

Минерал	Y	ΣLa	Y/ ΣLa	Минерал	Y	ΣLa	Y/ ΣLa
Биотит свежий	110	490	0,22	Биотит каолинизированный	80	560	0,14
	130	850	0,15		70	540	0,13
Среднее	120	670	0,18	Среднее	60	400	0,15
					70	500	0,14

вость циркона способствует накоплению ΣY и ΣSc , хотя, учитывая малое количество минерала, роль этого процесса невелика. Ксенотим в коре выветривания неустойчив, в результате чего тяжелые и промежуточные лантаноиды (и иттрий) переходят в раствор. То же относится и к апатиту.

Поскольку значительная часть подвижных РЗЭ из раствора аккумулируется минералами глинистой фракции, изучение состава РЗЭ в ней имеет большое значение (табл. 10). Оказалось, что в целом составы РЗЭ в породе в коре выветривания и в глинистой фракции этой породы близки. В то же время совершенно очевидно, что по сравнению с валовым составом РЗЭ в коре выветривания их состав в глинистой фракции несколько обогащается лантаноидами группы ΣSc . Сопоставление составов РЗЭ в глинистой фракции и в исходных гранитах четко

	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	ΣLa	ΣY	ΣSc
Не обн.	2,77	1,06	0,15	0,32	0,03	0,15	0,02	92,09	7,39	0,52	
Тоже	2,19	1,09	1,18	0,32	0,04	0,18	0,05	90,61	8,80	0,59	
	"	2,08	0,92	0,12	—	—	0,83	—	92,97	6,20	0,83
	"	2,12	1,0	0,16	0,39	—	0,22	0,04	92,61	6,74	0,65
	0,2	2,25	16,95	3,25	16,5	3,75	11,54	4,1	38,46	25,65	35,89
	0,3	5,83	15,1	2,1	1,35	1,47	5,28	0,5	61,32	30,08	8,6
	0,5	17,3	23,8	6,0	18,8	2,1	19,0	4,2	4,2	51,7	44,1

указывает на более предпочтительное накопление глинистыми минералами лантаноидов иттриевой и скандиевой групп. Наиболее существенные изменения соотношений индивидуальных лантаноидов характерны для группы лантанита (накопление в глинистой фракции La и Ce, уменьшение относительного количества Pr и Nd).

В целом анализ изменений состава РЗЭ в разных зонах коры выветривания изученных разрезов (табл. 11, рис. 6) показывает, что наблюдается четкая тенденция к относительному обогащению продуктов выветривания промежуточными и (не во всех случаях) тяжелыми лантаноидами. При этом относительное содержание легких лантаноидов в зоне дезинтеграции незначительно возрастает, а в каолинитовой зоне уменьшается; для лантаноидов группы ΣY наблюдается обратная тенденция.

Подобная инверсия в поведении РЗЭ при выветривании может быть объяснена с позиций миграции РЗЭ в водах коры выветривания в форме комплексных соединений, имеющих различную устойчивость при изменении режима pH. При щелочных условиях образования зоны дезинтеграции более устойчивы и энергичнее мигрируют комплексные соединения промежуточных и тяжелых лантаноидов (легкие лантаноиды относительно накапливаются). В кислых и оклонейтральных условиях минералообразования, характерных для образования каолинитовой зоны, наоборот, более устойчивы и подвижны легкие лантаноиды, что

Таблица 10. Сопоставление составов РЗЭ в глинистых фракциях, пробах коры выветривания и гранитов, разрез Айтыйм (в %), ($\Sigma La = 100\%$)

Материал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	
ГФ ($n=5$)	15,3	43,6	4,7	18,9	5,2	0,4	
КВ ($n=14$)	14,2	47,1	2,9	20,3	4,5	0,8	
Гранит ($n=8$)	12,8	37,5	5,8	30,5	4,1	0,5	
ГФ/КВ	1,07	0,93	1,62	0,93	1,15	0,5	
ГФ/гранит	1,19	1,16	0,81	0,62	1,27	0,8	

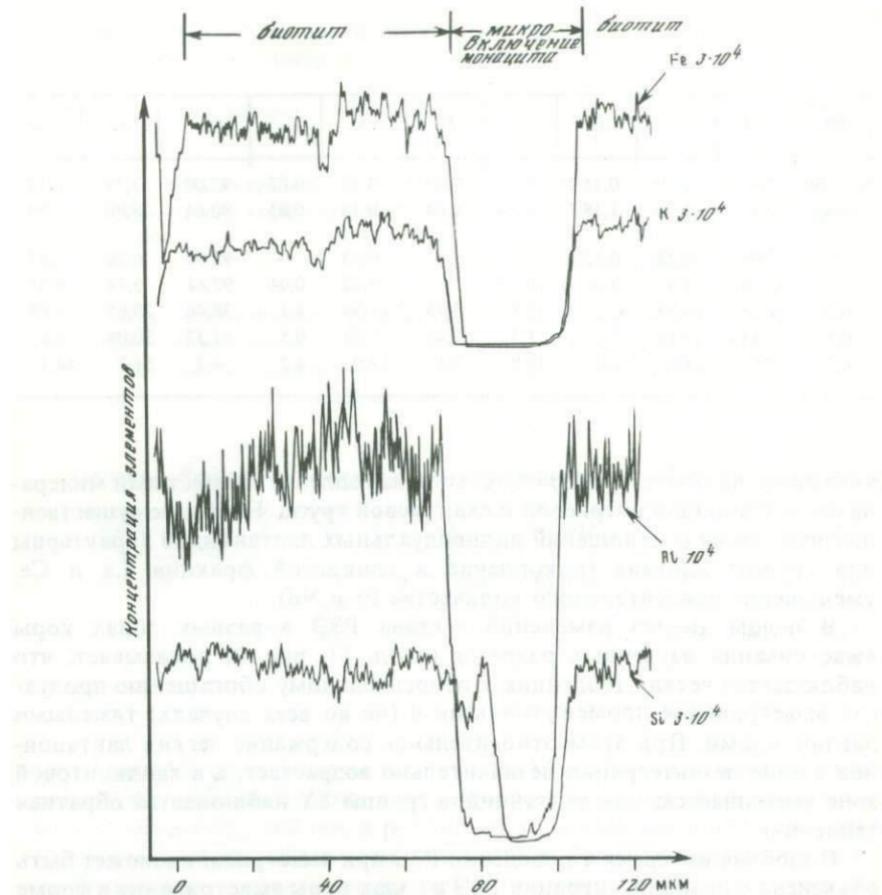


Рис. 4. Микрозондовые кривые распределения концентраций Fe, K, Al, Si по профилям в образце биотита; автоматическая запись на приборе JXA-50

приводит к относительному накоплению лантаноидов иттриевой и отчасти скандиевой групп.

Помимо различной подвижности комплексных соединений РЗЭ, некоторый сдвиг состава РЗЭ при выветривании в сторону "иттриевости", очевидно, может быть объяснен более предпочтительной аккумуляцией глинистыми минералами лантаноидов иттриевой и скандиевой групп по сравнению с группой лантана, а также преобладанием в продуктах выветривания реликтового биотита над неразложенными калиевыми полевыми шпатами и плагиоклазами, которые имеют менее иттриевый состав, чем биотит.

Меньшая подвижность иттриевой группы отчетливо прослеживается при оценке абсолютных масс разных групп лантаноидов в зонах коры выветривания. Судя по табл. 12, при общем выносе РЗЭ в процессе выветривания минимально выносятся (и следовательно, относительно накапливаются в коре выветривания) лантаноиды иттриевой группы.

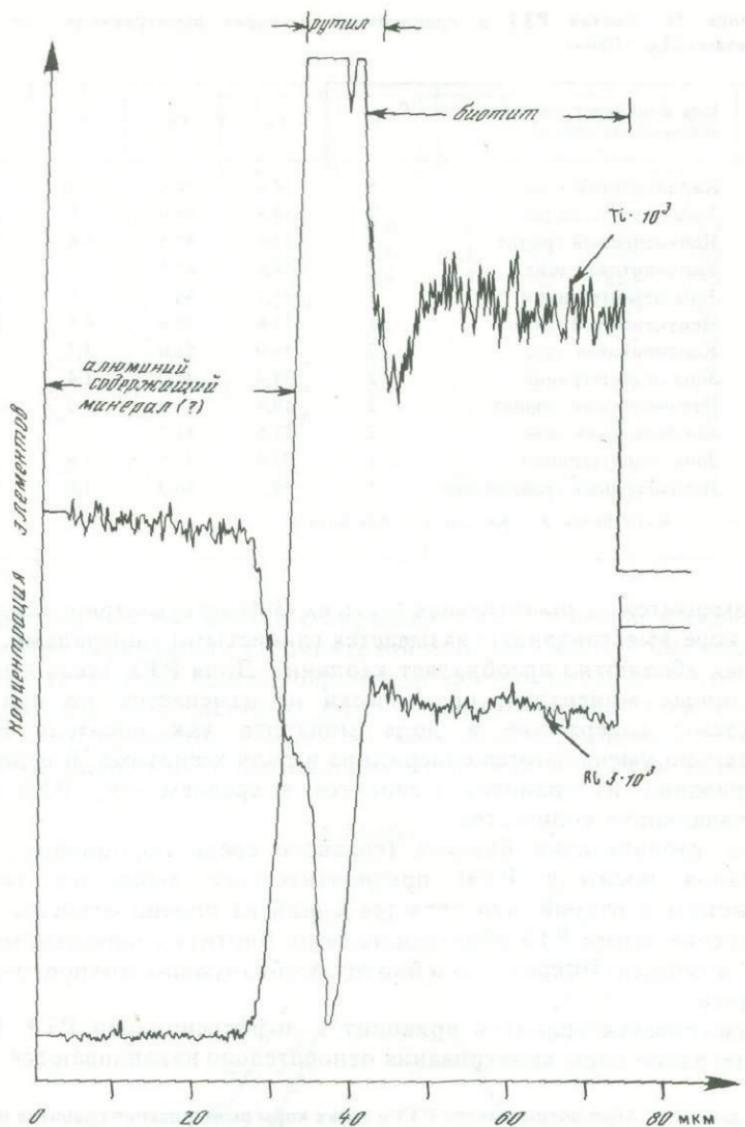


Рис. 5. Микрозондовые кривые распределения концентраций Al и Ti по профилям в образце биотита; автоматическая запись на приборе JXA-50

Таким образом, о распределении РЗЭ в изученных нами корах выветривания гранитов можно сделать следующие выводы.

Основными носителями РЗЭ среди породообразующих минералов материнских пород являются биотит и калиевый полевой шпат; на долю акцессорных минералов приходится в среднем 15% РЗЭ от их суммарного содержания в породе (максимум 36%). Главными акцессорными минералами-носителями РЗЭ являются монацит и ксенотит.

При выветривании гранитов баланс распределения РЗЭ по минера-

Таблица 11. Состав РЗЭ в гранитоидах и корах выветривания (в %) по разрезам ($\Sigma \text{Ln} = 100\%$)

Разрез	Зона коры выветривания, неизмененная порода	n	La	Ce	Pr	Nd
1	Каолинитовая зона	5	14,0	44,6	2,9	19,5
	Зона дезинтеграции	2	14,8	53,0	2,8	22,5
	Неизмененный гранит	3	12,8	37,5	5,8	30,5
2	Каолинитовая зона	2	18,8	47,5	1,9	17,6
	Зона дезинтеграции	1	15,7	36,5	1,6	43,1
	Неизмененный гранит	1	17,6	38,6	8,5	26,1
3	Каолинитовая зона	2	16,9	52,0	3,7	16,6
	Зона дезинтеграции	2	34,4	41,2	1,4	15,6
	Неизмененный гранит	2	19,8	46,9	3,2	22,7
4	Каолинитовая зона	2	52,6	31,7	—	5,2
	Зона дезинтеграции	1	20,4	47,9	1,8	22,7
	Неизмененный гранодиорит	1	19,7	56,3	1,0	18,0

1 — Айтыйм, 2 — Кырк-Булак, 3 — Карнаб, 4 — Аяк-Бокали.

лам изменяется — значительная часть их (50% от суммарного содержания в коре выветривания) связывается глинистыми минералами, среди которых абсолютно преобладает каолинит. Доля РЗЭ, заключенных в акцессорных минералах, практически не изменяется, но при этом возрастают содержание и доля монацита как носителя РЗЭ и значительно уменьшаются содержание и роль ксенотима. В целом при выветривании из гранитов выносится в среднем 40% РЗЭ от их первоначального количества.

При каолинизации биотита (главного среди породообразующих минералов носителя РЗЭ) предпочтительнее выносятся тяжелые лантаноиды и иттрий, что является одной из причин относительного обогащения этими РЗЭ образующихся по биотиту глинистых минералов. С помощью микрозонда в биотитах обнаружены микровключения монацита.

Выветривание гранитов приводит к дифференциации РЗЭ. В зоне дезинтеграции коры выветривания относительно накапливаются легкие

Таблица 12. Абсолютные массы РЗЭ в зонах коры выветривания гранитов и в неизмененном граните, Айтыйм

Порода	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3^*$, г/м ³	$\Gamma / \text{м}^3^{**}$			K_y		
		ΣLa	ΣY	ΣSc	ΣLa	ΣY	ΣSc
Каолинитовая зона	200	162	35	3,2	0,47	0,76	0,45
Зона дезинтеграции	167	155	9	2,5	0,45	0,19	0,35
Неизмененный гранит	396	343	46	7,1	1,0	1,0	1,0

* По табл. 4

** С учетом данных табл. 11.

	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	ΣLa	ΣY	ΣSc
5,5	1,0	6,2	0,6	4,0	0,2	1,3	0,3	81,0	17,5	1,6	
2,1	0,4	1,4	—	1,1	0,4	0,4	1,1	93,1	5,4	1,5	
4,1	0,5	3,4	0,3	3,2	0,1	1,1	0,7	86,6	11,6	1,8	
4,8	—	4,9	—	3,0	0,5	0,5	0,5	85,8	13,2	1,0	
1,9	—	0,4	—	0,4	—	0,4	—	96,9	2,7	0,4	
4,0	0,3	2,5	—	—	0,5	0,5	1,5	90,8	7,2	2,0	
5,1	0,5	2,2	—	1,8	0,4	—	0,8	89,2	10,0	0,8	
2,3	0,2	1,8	0,2	1,4	0,3	0,5	0,7	92,6	6,2	1,2	
3,0	0,4	1,6	—	1,6	—	0,3	0,5	92,6	6,6	0,8	
5,2	—	—	—	—	—	—	—	5,3	89,5	5,2	5,3
3,0	—	3,0	—	0,6	—	0,6	—	92,8	6,6	0,6	
3,8	—	—	—	—	—	—	—	1,2	95,0	3,8	1,2

лантаноиды и уменьшается содержание РЗЭ иттриевой и скандиевой групп. При образовании каолинитовой зоны, наоборот, более подвижны легкие лантаноиды при одновременном накоплении промежуточных и тяжелых. В целом, поскольку в разрезах каолинитовая зона количественно преобладает (по мощности), выветривание приводит к относительному накоплению лантаноидов иттриевой и отчасти скандиевой групп.

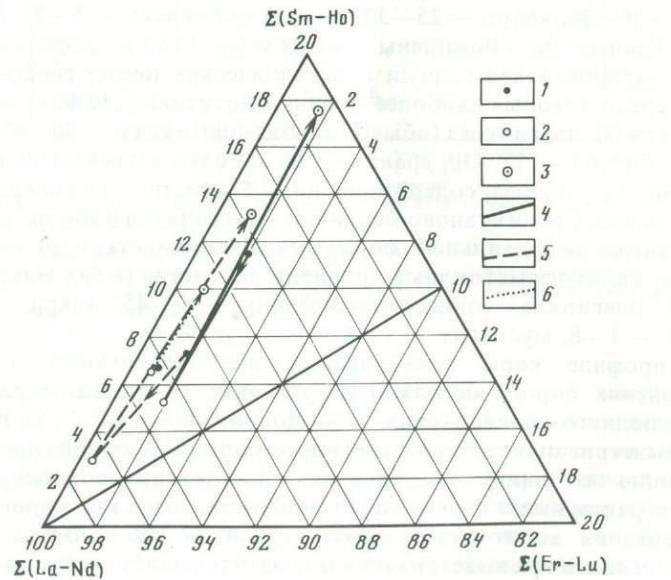


Рис. 6. Изменение состава РЗЭ при выветривании гранитов, Средняя Азия

1 — гранит; 2 — зона дезинтеграции; 3 — каолинитовая зона; 4—6 линии: 4 — Айтыйм, 5 — Кырк-Булак, 6 — Карнаб

ГЛАВА 3

КОРА ВЫВЕТРИВАНИЯ ГРАНИТОВ, МИГМАТИТОВ И ГНЕЙСОВ ВЕЛИКОГАДОМИНЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

Великогадоминецкое месторождение является крупнейшим в Глуховецкой группе месторождений первичных каолинов, располагающейся в пределах северной части Бердичевского блока Украинского щита. Высокая степень изученности месторождения являлась благоприятной предпосылкой для исследования особенностей поведения РЗЭ в разрезах классической каолинитовой коры выветривания. Сведения о геологическом строении месторождения приводятся по материалам Л.С. Сонкина [72].

Субстрат коры выветривания Великогадоминецкого месторождения представлен архейско-нижнепротерозойскими породами, среди которых преобладают граниты и мигматиты чудново-бердичевского комплекса. По составу между ними существуют постепенные переходы, четких контактов не наблюдается. Различия между этими породами состоят в большей насыщенности мигматитов гнейсовым материалом в виде мелких ксенолитов и полос, придающих породе типичный мигматитовый облик. Продукты выветривания чудново-бердичевских гранитов и мигматитов практически неразличимы, ниже они характеризуются как "кора выветривания мигматитов" [14, 72].

Граниты и мигматиты — светлые, порфировидные среднезернистые породы следующего минерального состава (в %): плагиоклаз (олигоклаз) — 30—50, кварц — 25—30, микроклин-пертит — 5—25, биотит — 5—10. Иногда они обогащены гранатом (до 15%) и графитом (до 5%). Менее распространены среди кристаллических пород гнейсы бугской серии, среди которых наиболее обычны биотитовые гнейсы следующего состава (в %): плагиоклаз (обычно альбит-олигоклаз) — 40—65, кварц — 10—25, биотит — 15—30, гранат — до 2. Редко встречаются пироксен-амфиболовые гнейсы, содержащие до 12% железистого гиперстена и до 7% диопсида. Среди чудново-бердичевских гранитов и мигматитов часто встречаются неправильной формы тела (мощностью до нескольких метров) аплит-пегматоидных гранитов; их состав (в %): микроклин — 45—60, плагиоклаз (олигоклаз-андезин) — 5—45, кварц — 30—45, биотит — 1—8, мусковит — 1—5.

В профиле коры выветривания, вне зависимости от состава материнских пород, выделяются три зоны: 1 — дезинтеграции, 2 — гидрослюдисто-каолинитовая, 3 — каолинитовая (рис. 7, 8). В профиле коры выветривания гнейсов зона гидрослюд наиболее ярко проявлена по сравнению с корой выветривания по другим породам, а зона дезинтеграции имеет наименьшую мощность, тогда как в профиле коры выветривания аплит-пегматоидных гранитов наблюдается обратное соотношение. Кора выветривания мигматитов наиболее распространена на месторождении и имеет наиболее полный профиль.

Зона дезинтеграции мигматитов представлена глинисто-щебнистой породой, сцементированной слюдисто-щебнистым материалом. Ее

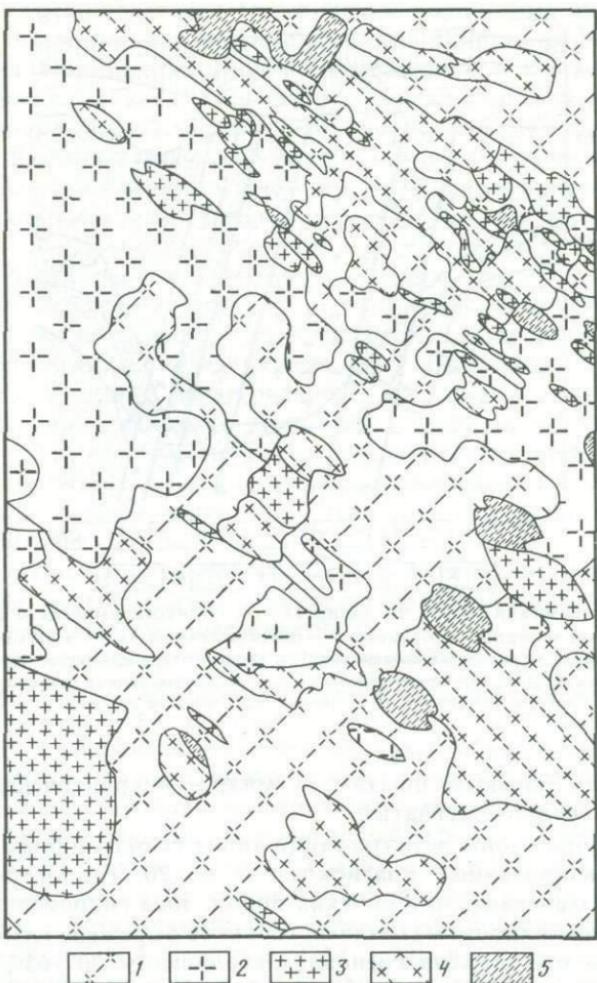


Рис. 7. Карта коры выветривания Великогадоминецкого месторождения первичных каолинов (по Л.С. Сонкину)

1—5 — литологические разновидности коры выветривания: 1, 2 — по мигматитам чудново-бердичевского комплекса, 1 — теневым, 2 — полосчатым, 3 — по аплито-пегматоидными гранитами чудново-бердичевского комплекса, 4 — по пачкам тонкого (до 0,5 м) переслаивания аплито-пегматоидных гранитов и гнейсов, 5 — по гнейсам бугской серии

состав (в %): каолинизированные полевые шпаты — 65, кварц — 25, гидратированный биотит — 8—10, незначительная примесь монтмориллонита, каолинита, гидрогётита. В верхах зоны количество полевых шпатов резко уменьшается — до 10%. Состав гидрослюдисто-каолинитовой зоны (в %): каолинит по полевым шпатам и слюдам — 42—57, гидробиотит — 8—15, монтмориллонит — до 3, гётит, гидрогётит, лейкоксен — до 1, кварц — 25—35. Каолинитовая зона коры выветривания мигматитов сложена каолинитом (50—75%), кварцем (23—40%) с незначительной примесью гидрослюды (1—2%), гётита.

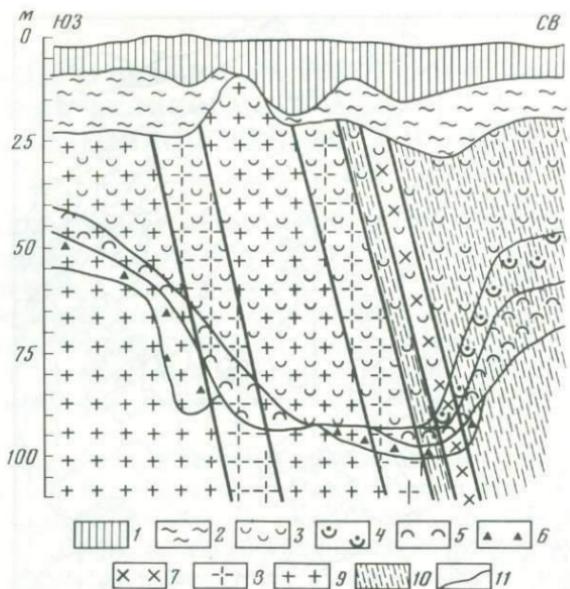


Рис. 8. Литологический разрез по линии 23—23, Великогадоминецкое месторождение
 1 — покровные четвертичные отложения; 2 — глины неогеновые; 3—6 — зоны коры выветривания;
 3 — каолинитовая, 4 — щелочных каолинитов, 5 — каолинит-гидрослюдистая, 6 — дезинтеграции;
 7—10 — породы субстрата коры выветривания: 7 — аплит-пегматоидные граниты, 8 — мигматиты
 теневые, 9 — мигматиты полосчатые, 10 — тонкое переслаивание гранитов и гнейсов; 11 — лито-
 логические границы

Каолинит по полевым шпатам — микро- и крипточешуйчатый, по биотиту — крупночешуйчатый.

Состав пород зоны дезинтеграции аплит-пегматоидных гранитов (в %): каолинизированный плагиоклаз — до 20, гидрогётит — до 5, реликтовые минералы материнских пород. Зона гидрослюд в профиле выветривания аплит-пегматоидных гранитов выражена слабо и выделяется условно, она сложена в основном каолинитом (20—65%), гётитом и гидрогётитом (до 5%), кварцем (20—35%), микроклином (5—30%). В каолинитовой зоне преобладают каолинит (50—70%), реликтовый кварц (25—50%). Зона дезинтеграции коры выветривания гнейсов сложена (в %): реликтовыми зернами полевых шпатов — 10 и кварца — 5—20, гидрогётитом — 10, каолинитом — до 35; в зоне гидрослюд обнаружены (в %): каолинит по плагиоклазам и слюдам — 50—70, гидрослюды — 10—25, кварц — 10—15; в зоне каолинитов преобладают (в %): каолинит — 65—75, кварц — 28—30, гётит и гидрогётит — 3—4.

В ряде разрезов в каолинитовой зоне выделяются две подзоны: щелочных и нормальных каолинитов; первая из них характеризуется высоким содержанием реликтового микроклина и соответственно большим содержанием щелочей в химическом составе (более 2%) с преобладанием K_2O над Na_2O .

В структурном отношении месторождение делится на две части — северную и южную [72]. Северная часть приурочена к корытообразной депрессии северо-западного простирания, связанной с зоной разлома и

повышенной трещиноватости материнских пород. Для южной части характерны более высокие гипсометрические отметки залегания коры выветривания. Образование коры выветривания шло в северной части месторождения в условиях интенсивного дренажа и промывного режима грунтовых вод, в южной части — наоборот, в условиях замедленного водообмена. В соответствии с этим мощность коры выветривания в целом и ее отдельных зон в северной и южной частях различаются. В южной части мощность зоны дезинтеграции составляет 10—32 м, мощность зоны гидрослюд — 8—25 м и каолинитовой — 8—58 м. Для северной части характерны более значительные мощности коры в целом и большая интенсивность каолинизации пород — увеличение мощности каолинитовой зоны за счет нижележащих зон гидрослюд и дезинтеграции, вплоть до их полного выпадения из разреза, что обуславливает появление сокращенного профиля выветривания. На севере месторождения мощность каолинитовой зоны составляет 20—92 м, мощность зоны гидрослюд — 0,1—6 м и мощность зоны дезинтеграции — 0—5 м. В целом по месторождению мощность зон коры выветривания составляет, в среднем, в зоне дезинтеграции — 10 м, в зоне гидрослюд — 15 м, в каолинитовой зоне — 27 м.

Различия условий образования коры выветривания в северной и южной частях месторождения, как будет показано ниже, оказывают влияние на геохимическое поведение РЗЭ.

Для оценки особенностей распределения РЗЭ в коре выветривания Великогадоминецкого месторождения нами были изучены акцессорные минералы-носители РЗЭ (моацит, циркон), получены данные о содержании РЗЭ в биотитах, в валовых пробах, отобранных по разрезам коры выветривания и в выделенных из них глинистых фракциях. Среди акцессорных минералов коры выветривания (около 50) встречаются как собственно редкоземельные (моацит, рабдофанит, чёрчит), так и содержащие РЗЭ (циркон, циртолит, гранат, апатит) минералы. Из них чёрчит и рабдофанит являются новообразованными в коре выветривания, остальные — остаточными. Повсеместно распространены и играют наибольшую роль как носители РЗЭ моацит и циркон. Кроме вышеперечисленных акцессорных минералов, встречаются стронциевые минералы — сванбергит и целестин. В материнских породах наибольшие содержания акцессорного моацита характерны для аplit-пегматоидных гранитов, циркона — для биотитовых гнейсов (табл. 13).

Баланс распределения РЗЭ по минералам неизмененных выветриваниям мигматитов — наиболее распространенного типа пород субстрата коры выветривания — выполнен нами по 4 пробам. При расчете баланса использованы средние данные о минералогическом составе мигматитов и о содержании РЗЭ в минералах из этих проб [72].

Как следует из оценки баланса (табл. 14), средние содержания РЗЭ в мигматитах, полученные расчетным методом и прямым определением в породе, достаточно сопоставимы. Основным носителем РЗЭ среди акцессорных минералов является моацит, среди породообразующих — биотит; в целом с породообразующими минералами связан примерно 71% РЗЭ от суммарного их содержания в породе. Применение изообъемного метода показывает, что значения коэффициентов

Таблица 13. Среднее содержание монацита и циркона в разных типах материнских пород (в %)

Породы	Монацит	Циркон	Породы	Монацит	Циркон
Мигматиты теневые	0,010	0,020	Гранит аплит- пегматоидный	0,040	0,015
Мигматиты по- лосчатые	0,018	0,009	Гнейс биоти- товый	0,004	0,040

Таблица 14. Распределение РЗЭ* по минералам мигматитов (в %)

Минералы	Содержание			Относительное содержание Σ TR
	минерала в породе	Σ TR в минерале	Σ TR в породе за счет минерала	
Монацит	0,00716	49,22	0,00352	27,5
Циркон	0,01737	0,92	0,00016	1,25
Апатит	0,33	0,05	0,00016	1,25
Калиевый поле- вой шпат	27,9	0,0013*	0,00036	2,81
Плагиоклаз	26,5	0,0042**	0,00111	8,67
Биотит	7,8	0,096**	0,00749	58,52
Сумма			0,0128***	100

*РЗЭ определены нейтронно-активационным методом.

**По В.В. Ляховичу [35].

***Содержание в породе по прямому определению равно 0,0124.

устойчивости монацита и циркона в разных зонах коры выветривания сильно колеблются по отдельным скважинам. Так, для каолинитовой зоны они находятся в пределах 0,1—1,74 (монацит) и 0,21—0,73 (циркон), что может быть объяснено неравномерностью распределения минералов по материнским породам.

Для количественной оценки степени равномерности распределения монацита и циркона в коре выветривания нами был использован коэффициент вариации (I), рассчитанный по результатам анализа 238 проб из 13 скважин. Его значения изменяются по скважинам в пределах: для циркона 5—69 (среднее 34), для монацита 12—122 (среднее 70). Известно, что характер распределения компонента считается весьма равномерным при значениях I менее 20, равномерным при значениях I , равных 20—40, неравномерным — при 40—60, весьма неравномерным — более 60 [59]. Следовательно, в целом по месторождению циркон в коре выветривания распределен равномерно, а монацит — весьма неравномерно.

Отмеченная неравномерность распределения монацита и по ряду скважин циркона усложняет картину их поведения при выветривании. Однако оценка средних содержаний этих минералов по большому числу анализов для разных зон коры выветривания по месторождению в целом (с использованием изообъемного метода) привела к выводу, что в

Таблица 15. Содержания монацита (*Mnz*) и циркона (*Zrn*) в разных зонах коры выветривания и в неизмененной породе

Зона	<i>n</i>	<i>V₀</i>	г/т		г/м ³		<i>K_y</i>	
			<i>Zrn</i>	<i>Mnz</i>	<i>Zrn</i>	<i>Mnz</i>	<i>Zrn</i>	<i>Mnz</i>
Каолинитовая	240	1,94	95,96	48,43	186,1	93,9	0,53	0,41
Каолинит-гидро-слюдистая	35	2,05	144,49	36,62	296,2	75,1	0,85	0,33
Дезинтеграции	41	2,25	107,44	31,2	241,7	70,2	0,69	0,31
Неизмененных пород	50	2,25	154,81	101,64	348,3	228,7	1,00	1,00

условиях интенсивного выветривания, характерного для Великогадоминецкого месторождения, первичные содержания циркона и, особенно, монацита, уменьшаются (табл. 15).

В неизмененных материнских породах монацит встречается в виде медово-желтых таблитчатых кристаллов и зерен неправильной формы. Размеры его зерен: 0,12—0,25 мм (60% от всех зерен), 0,1—0,05 мм (30%), 0,05—0,01 мм (10%). В коре выветривания зерна становятся более светлыми, прозрачные зерна мутнеют, появляются микротрешины, на поверхности и в микротрешинах — пленки и выделения гидроокислов железа, размер зерен уменьшается. Иногда в верхах каолинитовой зоны наблюдается переход монацита в рабдофанит.

Циркон образует короткопризматические и изометрические зерна (0,15—0,3 мм). При выветривании циркон по сравнению с монацитом менее изменяется, но приобретает тусклый блеск; отмечаются также повышенная трещиноватость зерен и некоторое уменьшение твердости.

Для оценки состава РЭ и его возможных изменений по разрезу коры выветривания и в участках месторождения, характеризующихся различной интенсивностью выветривания, содержания лантана, церия, неодима, самария, европия и тербия определены методом инструментального нейтронно-активационного анализа в 82 монофракциях монацита из 11 скважин. Для контроля несколько монофракций монацита проанализировано одновременно рентгеноспектральным и нейтронно-активационным методами; сопоставление полученных данных свидетельствует об их удовлетворительной сходимости (табл. 16).

Сумма окислов этих шести лантаноидов в монацитах в среднем составляет 48,9% (табл. 17). Содержание всех лантаноидов по результатам инструментального нейтронно-активационного анализа может быть приближенно оценено по формуле $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3 = (\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Sm}_2\text{O}_3) \cdot 1,1$. С учетом этой поправки среднее содержание $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ в изученных монацитах равно 53,7%, что близко к среднему содержанию редких земель в монацитах из гранитов, по В.В. Ляховичу [35] (56, 36%).

Результаты нейтронно-активационного анализа (табл. 18) выражены в относительных процентах к сумме шести определяемых этим методом

Таблица 16. Сопоставление составов РЗЭ в монацитах по данным рентгеноспектрального и нейтронно-активационного анализов (в %), $\Sigma(\text{La} - \text{Tb}) = 100\%$

Метод анализа	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb
PC	22,87	51,55	16,71	7,76	0,85	0,16
HA	25,42	44,48	25,42	4,45	0,13	0,1
PC	19,02	48,39	23,59	6,79	1,89	0,32
HA	18,4	53,83	21,45	6,0	0,11	0,15
PC	24,06	53,12	18,45	4,12	0,07	0,18
HA	25,3	52,5	17,9	4,08	0,13	0,09
PC	22,63	53,25	18,67	5,05	0,13	0,27
HA	25,69	55,24	15,4	3,9	0,02	0,15
PC	27,75	54,15	15,27	2,78	0,14	0,11
HA	27,43	59,73	11,41	1,62	0,09	0,08
PC	25,88	53,9	16,26	3,6	0,18	0,18
HA	26,68	57,52	12,93	2,66	0,09	0,12
Среднее						
PC	23,7	52,39	18,16	5,01	0,54	0,2
HA	24,75	53,82	17,44	3,78	0,1	0,11

Примечания. 1. Здесь и далее в таблицах: PC — рентгеноспектральный анализ, HA — нейтронно-активационный анализ.

2. При сопоставлении сумма La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb в рентгеноспектральных и нейтронно-активационных анализах равна 100%.

Таблица 17. Содержание РЗЭ в монацитах из коры выветривания (в %)

Номера скважин	<i>n</i>	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$	La_2O_3	CeO_2	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Tb_2O_3
Северный участок								
7	3	35,52	8,7	19	5,9	1,3	0,021	0,052
49	6	43,84	11,2	23	7,6	1,6	0,042	0,065
170	7	48,13	13,0	27	7,0	1,3	0,052	0,048
182	7	49,85	12,86	25,3	9,5	2,1	0,054	0,054
184	29	49,22	12,0	26,1	9,0	2,1	0,045	0,056
188	5	36,45	7,8	18,8	7,5	2,3	0,04	0,05
Среднее	57	46,75	11,6	24,77	8,37	1,92	0,041	0,054
Южный участок								
127	2	44,61	12,5	25,5	5,8	0,73	0,036	0,039
304	5	50,11	13,0	27,0	7,9	0,74	0,021	0,033
50	9	56,59	16,33	30,0	8,5	1,67	0,035	0,03
54	6	56,12	15,83	30,8	8,2	1,26	0,031	0,019
58	3	52,89	14,67	27,7	9,0	1,53	0,031	0,032
Среднее	25	53,79	15,03	28,95	8,15	1,29	0,03	0,028
Среднее для всех скважин	82	48,9	12,7	26,1	8,3	1,7	0,04	0,05

Таблица 18. Средние содержания (в %) и состав РЗЭ в монацитах из коры выветривания, $\Sigma(\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_2\text{O}_3) = 100\%$

Участок	<i>n</i>	$\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$	La_2O_3	CeO_2	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Tb_2O_3
Содержание								
Северный	57	46,75	11,6	24,77	8,37	1,92	0,041	0,054
Южный	25	53,47	15,03	28,95	8,15	1,29	0,03	0,028
Среднее	82	48,9	12,7	26,1	8,3	1,7	0,04	0,05
Состав								
Северный	57	—	24,4	53,05	17,94	4,11	0,094	0,118
Южный	25	—	28,18	53,89	15,36	2,41	0,058	0,06
Среднее	82	—	25,6	48,6	15,45	3,16	0,074	0,09

лантаноидов, что позволяет сделать вывод о селективно цериевом характере РЗЭ в изученных монацитах. Это подтверждается и результатами рентгено-спектрального анализа 11 монофракций монацита (табл. 19). Состав РЗЭ в великоладоминецких монацитах по нашим данным близок к среднему для этого минерала [69].

В табл. 20 показаны средние составы РЗЭ в монацитах из коры выветривания, образованной по разным типам материнских пород. Как видно, они практически не зависят от типа исходной породы. В то же время монациты из коры выветривания северной и южной частей месторождения различаются содержанием РЗЭ — в монацитах из скважин северной части содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ меньше (см. табл. 17), что, очевидно, можно объяснить большей интенсивностью процессов выветривания в северной, более дренируемой части. Этот вывод подтверждается также оценкой коэффициента ранговой корреляции содержаний РЗЭ в монаците с положением проб в разрезе каолинитовой зоны наиболее представительной по мощности скважины из северной части месторождения. Оказалось, что при $n = 29$ вычисленный коэффициент $r = 0,47$ при $r_{\text{доп}} = 0,37$. Следовательно, гипотеза об уменьшении содержаний РЗЭ в монаците снизу вверх по разрезу, то есть от менее к более выветрелым породам, подтверждается.

Монациты из коры выветривания северной части месторождения по сравнению с южной характеризуются не только суммарной потерей РЗЭ, но и изменением соотношений между индивидуальными элементами — отчетливо наблюдается уменьшение содержаний лантана, церия при некотором увеличении содержаний более тяжелых лантаноидов. Более четкими эти различия становятся при анализе относительного состава РЗЭ ($\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_2\text{O}_3 = 100\%$). Как следует из табл. 18, в северной части месторождения монациты обеднены лантаном и обогащены неодимом, самарием, европием и тербием по сравнению с монацитами из южной части. К аналогичному выводу приводит и анализ состава РЗЭ в монацитах по разрезу коры выветривания с применением коэффициента ранговой корреляции суммы тяжелых лантаноидов ($\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Tb}_2\text{O}_3$) с положением пробы в разрезе. При $r = +0,56$, $r_{\text{доп}} = 0,43$ и $n = 21$ можно считать подтвержденной гипотезу о возрастании относительного их содержания в монацитах снизу вверх по разрезу.

Таблица 19. Состав РЗЭ в монацитах по данным рентгеноспектрального анализа (в %),
($\Sigma \text{Ln} = 100\%$)

Номера проб	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	
1	21,22	47,80	4,80	15,50	7,20	0,79	
2	22,56	49,79	4,76	16,24	3,39	0,65	
3	17,09	43,46	5,8	21,19	6,1	1,7	
4	22,2	49,0	5,1	17,0	3,8	0,07	
5	20,6	48,45	5,2	17,0	4,6	0,12	
6	25,8	50,41	4,6	14,3	2,6	0,13	
7	24,2	50,7	4,9	14,2	3,0	0,05	
8	23,7	49,4	5,2	14,9	3,3	0,17	
9	21,1	47,2	5,4	17,9	4,4	—	
10	21,9	48,2	5,1	16,8	4,3	0,06	
11	25,8	50,36	4,66	14,3	2,6	0,13	
Среднее	22,4	48,6	5,1	16,3	4,1	0,35	

Содержание циркония, гафния, а также лантаноидов (лантан, церий, самарий, европий, тербий, иттербий, лютесций) определено методом нейтронно-активационного анализа в 95 монофракциях цирконов из каолинитовой зоны 12 скважин. Средние данные по этим скважинам приведены в табл. 21. Как следует из табл. 21, содержание ZrO_2 в цирконах колеблется в небольших пределах и в среднем по месторождению составляет 63%, что близко к теоретическому содержанию ZrO_2 в этом минерале (67,1%). Среднее содержание HfO_2 в цирконах месторождения составляет 1,4% при отношении ZrO_2/HfO_2 , равном 45.

Суммарное содержание семи перечисленных выше лантаноидов в цирконах равно 0,74%. Содержание всей суммы РЗЭ, приближенно оцениваемое по формуле $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3 = (\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2) \cdot 1,7$, составляет 1,1%. Суммарное содержание РЗЭ в цирконах по отдельным скважинам колеблется в значительных пределах — от 0,26 до 2,18%, но, в отличие от монацитов, закономерных изменений в содержании РЗЭ в цирконах из северной и южной частей месторождения не наблюдается.

Проверка гипотезы о наличии линейного тренда содержаний суммы и отдельных РЗЭ в цирконах снизу вверх по разрезу с помощью коэффициента ранговой корреляции также не установила закономерных изменений в составе РЗЭ.

Таблица 20. Состав РЗЭ в монацитах из коры выветривания, образованной по разным породам, $\Sigma(\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Tb}_2\text{O}_3) = 100\%$

Материнская порода	<i>n</i>	La_2O_3	CeO_2	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Tb_2O_3
Аплит-пегматоидный гранит	8	24,69	50,38	19,58	5,12	0,112	0,118
Мигматит	28	24,01	53,05	18,28	4,48	0,089	0,091
Гнейс	5	24,37	51,96	19,42	4,04	0,09	0,12

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
1,85	0,24	0,48	—	—	—	—	0,12	—
1,7	0,26	0,52	—	—	—	—	0,13	—
3,5	0,29	0,58	—	0,09	—	—	0,2	—
2,0	0,17	0,36	0,05	0,07	—	—	0,16	0,02
3,1	0,25	0,46	0,08	0,06	—	—	0,08	—
1,4	0,11	0,38	0,06	0,08	—	—	0,11	0,02
1,7	0,14	0,48	0,08	0,14	0,03	0,33	0,05	
1,9	0,17	0,67	0,09	0,19	0,02	0,24	0,05	
3,0	0,25	0,54	0,08	0,05	—	—	0,08	—
2,7	0,2	0,52	0,08	0,06	—	—	0,08	—
1,4	0,11	0,37	0,06	0,08	—	—	0,11	0,02
2,2	0,2	0,48	0,05	0,08	0,005	0,14	0,01	

Поскольку особенности методики нейтронно-активационного анализа циркона не позволяют определить содержание таких обычно характерных для этого минерала элементов, как гадолиний, диспрозий, эрбий, то полный состав РЗЭ в трех монофракциях циркона был определен методом рентгеноспектрального анализа (табл. 22).

Обычно для цирконов характерны иттриевые составы РЗЭ с максимумами лантаноидов на Yb, Er, Dy. Особенностью изученных нами цирконов является обогащенность их лантаноидами группы лантана и максимумы на Ce, Yb, Nd, La.

Сопоставление составов РЗЭ в цирконах (сумма семи определенных лантаноидов, $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Lu}_2\text{O}_3 = 100\%$) показало, что относительное содержание индивидуальных РЗЭ (особенно тяжелых) по скважинам значительно колеблется, однако закономерные различия цирконов из скважин северной и южной частей не отмечены. В то же время установлено, что имеются различия в составе РЗЭ и их содержании в цирконах из коры выветривания, образовавшейся по разным типам пород субстрата (табл. 23, 24).

Цирконы из коры выветривания аплит-пегматоидных гранитов характеризуются максимальным суммарным содержанием РЗЭ и наиболее цериевым их составом, тогда как цирконы из коры выветривания мигматитов содержат минимальное количество РЗЭ при их наиболее иттриевом составе; цирконы из коры гнейсов занимают промежуточное положение.

Следовательно, в отличие от монацитов цирконы характеризуются большими колебаниями состава РЗЭ, но, очевидно, эти колебания в значительной степени объясняются первичными различиями цирконов в разных типах материнских пород, а не изменением циркона при выветривании.

Как указывалось выше, с биотитом в материнских породах коры выветривания, в частности в мигматитах, связано до 59% РЗЭ от их валового содержания в породе. По данным Л.С. Сонкина [72], в процессе

Таблица 21. Содержания в цирконах РЗЭ, ZrO_2 и HfO_2 (%) и состав РЗЭ,
 $\Sigma (La_2O_3 - Lu_2O_3) = 100\%$

Участок	<i>n</i>	$\Sigma PZ\text{Э}$	La_2O_3	CeO_2	Sm_2O_3
Содержание					
Северный	69	0,76	0,18	0,48	0,041
Южный	26	0,70	0,18	0,41	0,031
Среднее	95	0,73	0,18	0,45	0,036
Состав					
Северный	69	—	20,04	55,75	5,61
Южный	26	—	22,06	52,45	5,8
Среднее	95	—	21,14	54,02	5,68

Таблица 22. Состав РЗЭ в цирконах по данным рентгеноспектрального анализа (%) ($\Sigma Ln = 100\%$)

Номера проб	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
1	16,1	37,5	4,5	13,8	6,7	1,9
2	9,2	22,9	3,1	11,2	7,1	2,0
3	7,0	20,0	4,0	10,0	6,0	—
Среднее	10,8	26,6	3,9	11,8	6,6	1,3

выветривания мигматитов чешуйки биотита деформируются, расщепляются, происходит осветление минерала, связанное с переходом Fe^{2+} в Fe^{3+} . Изменяется химический состав минерала — выносятся кальций, калий, магний, натрий, железо; накапливаются кремний и алюминий (табл. 25). В зоне дезинтеграции фазовый состав слюд (в %): биотит — 94, каолинит — до 5, монтмориллонит — до 1, в зоне гидрослюд — биотит — 89, каолинит — 10, монтмориллонит — 1. В каолинитовой зоне происходит полное изменение биотита с образованием псевдоморфных выделений крупночешуйчатого каолинита.

Для выяснения поведения РЗЭ при гипергенном изменении биотита нами с помощью нейтронно-активационного анализа в монофракциях этого минерала из разных зон коры выветривания было определено содержание лантана, церия, самария, европия, тербия, иттербия и лютеция (табл. 26, 27). Оказалось, что при выветривании содержание этих лантаноидов увеличивается, что, вероятно, связано с сорбицией РЗЭ каолинитом, развивающимся по биотиту. В процессе выветривания (как и при изменении биотитов из Айтамы) закономерно возрастает относительное количество легких лантаноидов в составе РЗЭ биотита, при одновременном снижении промежуточных и тяжелых лантаноидов (см. табл. 27).

Глинистые фракции, выделенные из пород каолинитовой зоны и изученные различными методами, имеют практически мономинераль-

	Eu_2O_3	Tb_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	ZrO_2	HfO_2	ZrO_2/HfO_2
Содержание							
	0,0094	0,002	0,045	0,01	63	1,4	45
	0,006	0,007	0,051	0,013	63	1,4	45
	0,008	0,005	0,048	0,011	63	1,4	45
Состав							
	2,03	1,75	12,26	2,56	—	—	—
	1,53	3,07	12,35	2,74	—	—	—
	1,8	2,4	12,31	2,65	—	—	—

	Gd	Tb	Dy	Er	Yb	ΣLa	ΣY	ΣSc
	6,4	1,1	4,5	1,9	5,6	71,9	20,6	7,5
	12,2	2,0	10,2	4,1	16,0	46,4	33,5	20,1
	11,0	—	12,0	6,0	24,0	41,0	29,0	30,0
	9,8	1,0	8,9	4,0	15,3	53,1	27,7	19,2

ный каолинитовый состав (более 95%). Содержание РЗЭ в пробах каолинитов и в глинистых фракциях колеблется в широких пределах, причем в среднем в глинистых фракциях выше, чем в валовых пробах (табл. 28). Характерно, что в разрезах наибольшие содержания РЗЭ отмечаются в интервалах, где кора выветривания образуется по аплит-пегматоидным гранитам; отмечается также сходимость кривых содержаний РЗЭ в пробах коры выветривания и содержаний в них монацита и глинистой фракции (рис. 9, 10).

Эта выявленная графическим путем закономерность подтверждается и статистической оценкой коэффициентов ранговой корреляции между сравниваемыми компонентами. Так, значение этого коэффициента для пар "РЗЭ в пробе — монацит" составляет +0,58, "РЗЭ в пробе — глинистая фракция" составляет +0,54, "РЗЭ в глинистой фракции — глинистая фракция" составляет +0,43 при $r_{\text{доп}} = 0,34$ ($n = 34$). Следовательно, компоненты этих трех пар связаны прямой корреляционной зависимостью, т.е. распределение РЗЭ в пробах коры выветривания контролируется в основном содержанием глинистой фракции и монацита. При этом для остающейся в коре выветривания части РЗЭ характерно изменение баланса их распределения по минералам.

Расчет баланса проб из северной части месторождения (валовые пробы, глинистая фракция, монофракция монацита и циркона) показал,

Таблица 23. Содержание РЗЭ в цирконах из коры выветривания разных типов пород (в %)

Материнские породы коры выветривания	<i>n</i>	$\Sigma \text{РЗЭ}$	La_2O_3	CeO_2	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3
Аплит-пегматоидные граниты	8	1,438	0,3690	0,922	0,0720	0,0079	0,058	0,01
Мигматиты	5	0,103	0,0043	0,049	0,0063	0,0036	0,032	0,0083
Гнейсы	5	0,116	0,0216	0,061	0,0041	0,0019	0,023	0,0052

Таблица 24. Состав РЗЭ в цирконах из коры выветривания разных типов пород (в %), $\Sigma(\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Lu}_2\text{O}_3) = 100\%$

Материнские породы коры выветривания	<i>n</i>	La_2O_3	CeO_2	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3
Аплит-пегматоидные граниты	8	25,63	64,11	5,00	0,54	4,03	0,69
Мигматиты	5	4,17	47,17	6,11	3,44	31,06	8,05
Гнейсы	5	18,02	52,52	3,53	1,63	19,82	4,48

Таблица 25. Химический состав биотитов (в %)

Компонент	Материнская порода	Зона		
		дезинтеграции	гидрослюдисто-каолинитовая	каолинитовая
SiO_2	37,79	38,55	39,83	48,79
Al_2O_3	18,38	18,88	20,93	36,16
Fe_2O_3	4,68	10,99	8,67	0,17
FeO	14,49	7,46	5,50	—
TiO_2	2,19	2,12	2,38	0,77
CaO	0,2	0,32	0,23	0,05
MgO	8,13	7,54	6,75	0,06
K_2O	6,55	7,32	6,61	1,21
Na_2O	0,29	0,2	0,19	0,08
П.п.п.	4,95	5,68	6,1	12,39
Сумма	97,65	99,06	97,19	99,68

что в коре выветривания с монацитом связано 0,38—42,8% РЗЭ от суммарного их содержания в корах, с глинистой фракцией — 51—95%, с цирконом — до 5,58%, а в пробах из южной части с монацитом связано 3,2—25,5% РЗЭ, с глинистой фракцией — 37,3—83,9%, с цирконом — до 1,2%. В среднем (по балансам) доля РЗЭ от суммарного их количества в

Таблица 26. Среднее содержание РЗЭ в биотитах (в г/т)

Минерал	<i>n</i>	Σ РЗЭ	La ₂ O ₃	CeO ₂	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
Крупночешуйчатый каолинит по биотиту	5	74,72	24,90	43,30	2,90	0,8	0,75	1,9	0,17
Биотит из зоны гидрослюд	4	47,00	13,9	22,4	5,6	2,0	0,82	2,1	0,18
Биотит из зоны дезинтеграции	9	39,75	13,0	20,7	2,7	0,6	0,6	2,0	0,15
Биотит из мигматита	3	15,96	3,9	5,4	2,8	0,3	0,62	2,8	0,14

Таблица 27. Состав РЗЭ в биотитах (в %), Σ (La — Lu) = 100%

Минерал	<i>n</i>	La ₂ O ₃	CeO ₂	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
Крупночешуйчатый каолинит по биотиту	5	33,32	57,92	3,9	1,1	1,0	2,54	0,22
Биотит из зоны гидрослюд	4	29,57	47,69	11,91	4,25	1,74	4,46	0,38
Биотит из зоны дезинтеграции	9	32,7	52,13	6,79	1,5	1,5	5,03	0,37
Биотит из мигматита	3	24,43	33,83	17,58	1,87	3,88	17,54	0,87

Таблица 28. Содержание РЗЭ в пробах каолинитовой зоны коры выветривания и в глинистых фракциях (в г/т)

Материал	<i>n</i>	Σ РЗЭ		
		от	до	\bar{X}
Кора выветривания гранитов, мигматитов и гнейсов	37	2,7	722	162
глинистая фракция	37	39,5	535	169
Кора выветривания мигматитов	16	53,0	150	87
глинистая фракция	16	74,9	155,3	108

коре выветривания, приходящаяся на отдельные минералы, составляет (в %): монацит — 9,6; циркон — 0,49; глинистая фракция — 69,1. Таким образом, в коре выветривания доля акцессорных минералов в балансе РЗЭ снижается по сравнению с материнскими породами.

Изучение разрезов из северной части месторождения показало, что содержание РЗЭ как в валовых пробах, так и в их глинистых фракциях зависит от характера первичной выветривающейся породы — оно

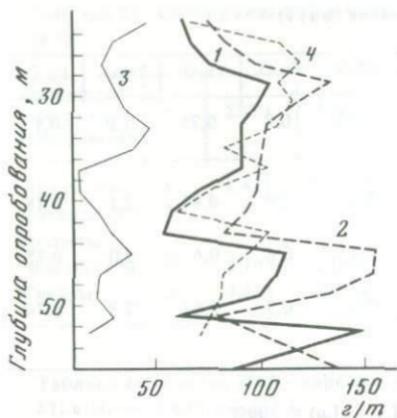


Рис. 9. Характер распределения содержаний компонента по разрезу каолинитовой зоны (скв. 58)

1 — РЗЭ в породе; 2 — РЗЭ в глинистой фракции; 3 — монацит в породе; 4 — циркон в породе

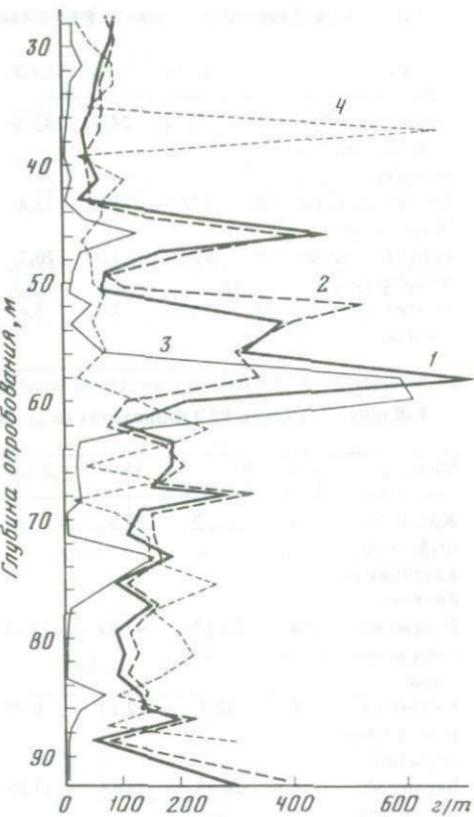


Рис. 10. Характер распределения компонентов по разрезу каолинитовой зоны (скв. 188)

1 — РЗЭ в породе; 2 — РЗЭ в глинистой фракции; 3 — монацит в породе; 4 — циркон в породе

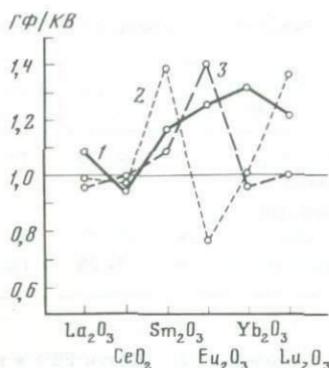
уменьшается в ряду: кора выветривания аплит-пегматоидных гранитов — кора гнейсов — кора мигматитов (табл. 29, 30). Из табл. 29—32 следует, во-первых, что в том же направлении, что и уменьшение суммарного содержания РЗЭ, т.е. от коры аплит-пегматоидных гранитов к коре мигматитов состав валовых проб каолинитов становится несколько более иттриевым, и, во-вторых, что глинистые фракции обычно несколько обогащены промежуточными и тяжелыми лантаноидами (рис. 11).

Так как содержание и состав лантаноидов зависит от характера материнской породы коры выветривания, оценка их изменений по разрезам, где чередуются продукты выветривания разных пород, не может дать достоверных сведений о степени подвижности РЗЭ. В связи с этим был изучен однородный разрез по неизмененным мигматитам, зоне дезинтеграции и гидрослюдистой зоне их коры выветривания (табл. 33).

Использование изообъемного метода показало (табл. 34), что коэффициент устойчивости РЗЭ (сумма лантаноидов, определенных нейтронно-активационным анализом) для зоны дезинтеграции и гидрослюд равен 0,5; следовательно, на этой стадии выветривания из породы выносится 50% РЗЭ от их первоначального количества. В

Рис. 11. Отношение содержаний лантаноидов в глинистых фракциях к их содержаниям в валовых пробах коры выветривания

1—3 — кора выветривания: 1 — аплит-пегматоидные граниты, 2 — гнейсы, 3 — мигматиты; ГФ — глинистая фракция, КВ — кора выветривания



каолинитовой зоне коры выветривания мигматитов содержится в среднем 87 г/т РЗЭ (см. табл. 28), или при объемной массе (V_0) для этой зоны, равной 1,94—170 г/м³. Следовательно, для каолинитовой зоны коры выветривания мигматитов коэффициент устойчивости РЗЭ составляет 0,54. Состав лантаноидов при выветривании закономерно изменяется в сторону возрастания роли промежуточных и тяжелых РЗЭ (табл. 35).

Таким образом, изучение распределения РЗЭ в коре выветривания Великогадоминецкого месторождения приводит к следующим выводам.

В материнских породах коры выветривания основным носителем РЗЭ среди породообразующих минералов является биотит (до 60% от суммарного содержания РЗЭ в породе), среди акцессорных — монацит (27%), доля других акцессорных минералов (циркон, апатит) мала (до 2,5%).

Таблица 29. Содержание РЗЭ в пробах из каолинитовой зоны коры выветривания (в г/т)

Коренная порода	<i>n</i>	ΣРЗЭ	La ₂ O ₃	CeO ₂	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	La ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃
Аплит-пегматоидные граниты	11	251,55	67	162	17	2,2	3,1	0,25	21,6
Гнейсы	18	149,26	37	89	14,8	4,2	3,8	0,46	9,73
Мигматиты	16	42,26	10	27	3,1	0,5	1,5	0,16	6,66

Таблица 30. Состав РЗЭ в пробах из каолинитовой зоны коры выветривания (в %), $\Sigma(\text{La}—\text{Lu}) = 100\%$

Коренная порода	<i>n</i>	La ₂ O ₃	CeO ₂	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
Аплит-пегматоидные граниты	11	26,5	63,5	6,80	0,87	2,23	0,1
Гнейсы	18	24,6	59,91	9,86	2,8	2,53	0,3
Мигматиты	16	23,5	64,6	7,4	1,15	3,51	0,38

Таблица 31. Содержание РЗЭ в глинистых фракциях проб коры выветривания (в г/т)

Коренная порода	<i>n</i>	$\Sigma \text{РЗЭ}$	La_2O_3	CeO_2	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Tb_2O_3	Lu_2O_3	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$
Аплит-пегматоидные граниты	12	243,79	70	148	19,1	2,6	3,8	0,29	18,42
Гнейсы	18	167,71	40	99	18,0	6,2	4,0	0,51	10,0
Мигматиты	6	52,05	12	32	5,3	0,58	1,9	0,27	6,3

Таблица 32. Состав РЗЭ в глинистых фракциях проб коры выветривания (в %). $\Sigma(\text{La}_2\text{O}_3-\text{Lu}_2\text{O}_3) = 100\%$

Коренная порода	<i>n</i>	La_2O_3	CeO_2	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3
Аплит-пегматоидные граниты	12	28,8	60,6	7,86	1,06	1,56	0,12
Гнейсы	18	23,8	58,9	10,87	3,73	2,4	0,3
Мигматиты	6	23,1	61,5	10,2	1,10	3,6	0,5

Таблица 33. Распределение РЗЭ по профилю коры выветривания мигматитов, скв. 184 (в г/т)

Интервал опробования, м	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$	La_2O_3	CeO_2	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Tb_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3
Мигматиты								
105—203	165,22	50	100	10	3	0,8	1,3	0,12
100—102	100,90	34	59	5	2	—	<0,8	0,14
96—100	98,18	29	61	6	1	—	1,1	0,08
93—96	133,28	38	80	12	2	—	1,1	0,17
Среднее	124,43	38	75	8	2	0,2	1,1	0,13
Гидрослюдисто-каолинитовая зона и зона дезинтеграции								
92—93	130,30	23	75	24	3	2	1,8	1,5
89—92	116,80	37	72	4	1	—	2,1	0,7
86—89	34	10	21	1	1	—	0,6	0,4
84—86	37,10	11	23	1	1	—	0,6	0,5
82—84	39,10	13	22	1	1	—	1,3	0,8
80—82	81,30	26	45	6	2	—	1,6	0,7
Среднее	72,9	20	43	6	1,5	0,3	1,3	0,8

В коре выветривания баланс распределения РЗЭ по минералам существенно изменяется. В ней основным носителем РЗЭ являются глинистые минералы (69% от суммарного содержания РЗЭ в породе). Доля акцессорных минералов из-за неравномерного распределения в породе меняется в широких пределах (максимум 48%, в среднем 10%).

Интенсивность процессов выветривания, характерная для Велико-

Таблица 34. Средние содержания лантаноидов в зонах коры выветривания мигматитов и в неизмененных мигматитах (в г/м³)

Порода	<i>n</i>	<i>V₀</i>	ΣРЗЭ	La ₂ O ₃	CeO ₂	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
Зоны дезинтеграции и гидрослюдистая	6	2,15	155,6	43	92,5	13,0	3,2	0,9	2,8	0,2
Неизмененные мигматиты	4	2,49	310,2	95	187	20,0	4,8	0,5	2,6	0,3
	<i>K_y</i>			0,5	0,45	0,49	0,65	0,67	1,8	1,1
										0,7

Таблица 35. Средний состав лантаноидов в зонах коры выветривания мигматитов и в неизмененном мигматите (в %). Σ(La₂O₃—Lu₂O₃) = 100%

Порода	<i>n</i>	La ₂ O ₃	CeO ₂	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
Зоны дезинтеграции и гидрослюдистая	6	27,5	59,3	8,27	2,07	0,55	1,79	0,11
Неизмененный мигматит	4	30,6	60,5	6,4	1,6	0,2	0,9	0,1

гадоминецкого месторождения, приводит к уменьшению в коре содержаний даже таких устойчивых минералов, как монацит и циркон. При этом для монацитов из северной части месторождения, формировавшейся в условиях особенно интенсивного дренажа, характерно снижение суммарного содержания РЗЭ по сравнению с монацитами из южной части (46,75% против 53,5%) при обеднении лантаном и некотором накоплении тяжелых лантаноидов. При изменении биотита при выветривании предпочтительнее выносятся тяжелые и промежуточные лантаноиды, что приводит к некоторому обогащению ими образующихся по биотиту глинистых минералов.

Цирконы, глинистые фракции и сами валовые пробы коры выветривания, образовавшиеся по аплит-пегматоидным гранитам, имеют более цериевые составы РЗЭ, а образовавшиеся по мигматитам — более иттриевые.

Оценка подвижности РЗЭ с помощью изообъемного метода показала, что в целом при образовании коры выветривания выносится около 50% РЗЭ от исходного количества в материнских породах. Дифференциация РЗЭ при этом выражается в некотором обогащении коры выветривания промежуточными и тяжелыми лантаноидами.

АПАТИТ-ВЕРМИКУЛИТОВОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ БИОТИТОВЫХ ПИРОКСЕНИТОВ БАРЧИНСКОГО МАССИВА

Массивы Красномайской зоны ультраосновных—щелочных пород локализуются в пределах Кокчетавского антиклиниория. Локализация наиболее крупных из них — Красномайского и Барчинского — определяется глубинным разломом, прослеженным в северо-западном направлении на 25—30 км. К ним приурочены промышленные концентрации апатита и вермикулита, значительная часть которых связана с корами выветривания [20].

Учитывая полученные в последние годы в ИМГРЭ положительные результаты по переоценке ряда эндогенных апатитовых руд в качестве комплексных редкометально-фосфатных [42], представлялось интересным исследовать распределение РЗЭ в апатитоносных корах выветривания. Эта работа была выполнена нами на наиболее детально изученном [20] в Красномайской зоне Барчинском массиве.

Вмещающие породы Барчинского массива представлены двумя докембрийскими толщами; с севера — кварц-полевошпатовыми гранито-гнейсами и гранат-мусковитовыми сланцами толдыбайской свиты архея, с юга — кварцитами и мраморизованными известняками кокчетавской свиты верхнего протерозоя. Площадь Барчинского массива около 2,5 км². Массив сложен породами щелочно-ультраосновной формации (рис. 12). Наиболее распространенными породами интрузивной стадии становления массива являются апатиты и магнетитсодержащие пироксениты. На постмагматической стадии они были сильно изменены процессами щелочного метасоматоза (биотитизация, карбонатизация), которые привели к образованию биотитовых и карбонатизированных биотитовых пироксенитов (количественно преобладают), сиенитизированных и калиевополевошпатизированных, биотит-шорломит-пироксеновых пород, а в некоторых случаях слюдитов, особенно обогащенных апатитом и шорломитом [20]. Кроме метасоматически измененных пироксенитов, в пределах массива относительно широко распространены, но в количественном отношении играют резко подчиненную роль, маломощные жилы карбонатитов, среди которых по составу выделяются кальцитовые, биотит-кальцитовые и апатит-магнетит-кальцитовые с редкометальными аксессорными минералами (бадделеит, циркон, циркелит, пирохлор). Третьим типом пород Барчинского массива являются редко встречающиеся маломощные (до 3 м) дайки сиенитов.

Характерными породообразующими минералами биотитовых пироксенитов и других типов пород массива являются магнезиально-железистые слюды, имеющие метасоматическое происхождение. Состав слюд по соотношению железа и магния очень разнообразен — это биотит, магнезиальный биотит, флогопит с высоким содержанием окиси титана (0,58—2,24%). Железистость слюд меняется от 16,7 до 52,9%. В собственно пироксенитах преобладают богатые

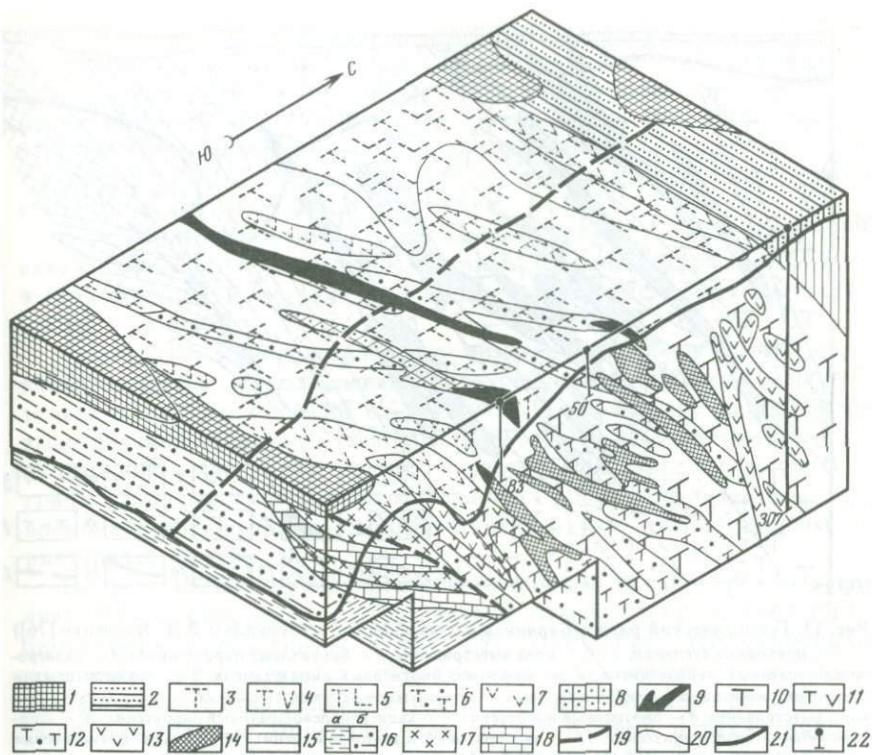


Рис. 12. Блок-диаграмма Барчинского массива (по материалам В.Л. Яковенко [76])

1 — покровные отложения; 2—9 — кора выветривания: 2 — по гнейсам и гранито-гнейсам, 3 — по биотитовым пироксенитам, 4 — по калиевополевошпатовым пироксенитам, 5 — по карбонатизированным пироксенитам, 6 — по шорломит-биотитовым пироксенитам, 7 — по либнеритовым и щелочным сиенитам, 8 — по карбонатитам, 9 — по апатит-магнетитовым рудным телам; 10—14 — магматические и метасоматические породы: 10 — биотитовые пироксениты, 11 — калиевополевошпатовые пироксениты, 12 — шорломит-биотитовые пироксениты, 13 — либнеритовые и щелочные сиениты, 14 — апатит-магнетитовые рудные тела; 15—18 — метаморфические и осадочные породы: 15 — гнейсы и гранито-гнейсы, 16 — серцит-кварцевые и кварц-гранатовые сланцы, 17 — кварциты, 18 — известняки; 19 — предполагаемые тектонические нарушения; 20 — литологические границы; 21 — граница коры выветривания; 22 — скважины

магнием разности слюд — магниевый биотит, флогопит, а в жильных породах наиболее распространен биотит [76]. Апатит встречен практически во всех породах массива. Его высокие содержания (10—12%, иногда до 20%) характерны для биотитовых пироксенитов: в зонах интенсивной биотитизации, в слюдяных разностях пироксенитов содержание апатита возрастает до 40%. Кроме того, почти в центре массива в биотитовых пироксенитах встречено тело длиной 400 м при мощности 5—6 м, сложенное магнетит-апатитовой породой, в котором содержится 60—80% апатита.

По биотитовым пироксенитам и другим породам Барчинского массива развита площадная кора выветривания, мощность которой возрастает с севера на юг от первых метров до 50 м, в среднем она

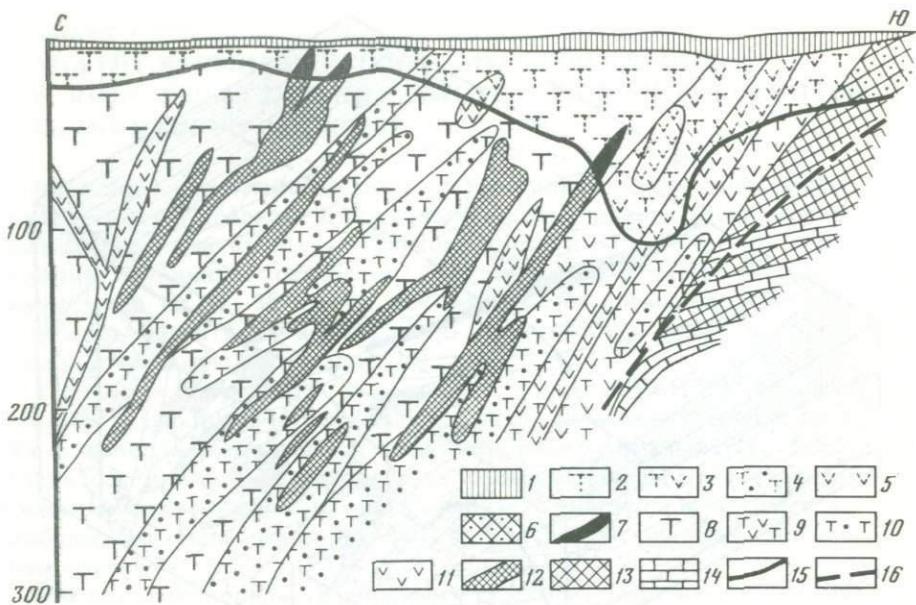


Рис. 13. Геологический разрез Барчинского массива (по материалам В.Л. Яковенко [76])

1 — покровные суглинки; 2—7 — кора выветривания; 3 — калиево-полевошпатовых пироксенитов; 4 — шорломит-биотитовых пироксенитов; 5 — либнеритовых и щелочных сиенитов; 6 — карбонатитов; 7 — апатит-магнетитовых тел; 8—14 — породы субстрата коры выветривания: 8 — биотитовый пироксенит, 9 — калиевополевошпатовый пироксенит, 10 — шорломит-биотитовый пироксенит, 11 — либнеритовый и щелочной сиенит, 12 — апатит-магнетитовые тела, 13 — карбонатиты, 14 — известняки; 15 — граница коры выветривания; 16 — тектонические нарушения предполагаемые

равна 30 м. Мощность перекрывающих суглинков 5—10 м (рис. 13). В коре выветривания выделяются три зоны.

1. Зона дезинтеграции (0—10 м), представленная сильно выветрываемыми породами песчано-щебнистого облика. Первичные железисто-магнезиальные слюды в этой зоне относительно слабо гидратированы и представлены биотитом, флогопитом, гидробиотитом и гидрофлогопитом (с содержанием вермикулитовых слоев около 30%), который преобладает.

2. Зона гидрослюд (15—30 м) сложена глинистыми продуктами выветривания и реликтами коренных пород; слюды сильно гидратированы (в гидрофлогопите уже до 50% вермикулитовых слоев), появляется вермикулит.

3. Вермикулит-монтмориллонитовая зона (до 5 м). В ней преобладает Na-вермикулит при подчиненном количестве монтмориллонита, а также сильно гидратированных биотита и флогопита. В верхах зоны отмечается ожелезнение.

Исследования И.А. Ефимова и Л.Г. Косинцевой [20] показали, что первичные магнезиально-железистые слюды при выветривании через серию промежуточных разностей переходят в гидрослюду (гидробиотит, гидрофлогопит) и Na-вермикулит. Встречаются смешано-

слойные минералы гидрофлогопит-вермикулитового состава. Важным компонентом коры выветривания биотитовых пироксенитов является апатит (преимущественно остаточный), его содержание колеблется от 1 до 22%, компонентный состав апатита (в %): фторапатит 48,18—81,0; гидроксилапатит 3,0—25,79; оксиапатит 0—30,17; подолит 0—7,19; хлорапатит 5,46—16,0. Характерно, что к верхам коры выветривания содержание апатита резко уменьшается.

Содержание РЗЭ определено нами в пробах, отобранных по 8 скважинам. Судя по полученным данным, среднее содержание $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ в неизмененных выветриванием биотитовых пироксенитах составляет 0,076% (табл. 36).

Результаты минералогического анализа проб биотитовых пироксенитов (табл. 37) показывают, что собственные минералы редких земель в них практически отсутствуют. Лишь в двух пробах коры выветривания обнаружен ксенотит (4 и 86,4 г/т). РЗЭ, помимо породообразующих минералов, входят в состав кальцита, сфена, апатита, граната и других акцессорных минералов. Содержание редкоземельных элементов в вышеупомянутых минералах, по нашим данным, характеризуется табл. 38.

По результатам минералогического анализа и данным о содержаниях РЗЭ в минералах мы рассчитали баланс распределения РЗЭ в биотитовых пироксенитах (табл. 39). Оказалось, что основными носителями РЗЭ являются апатит и кальцит (в сумме около 77% от валового количества редких земель в породе). Меньшую роль играют такие акцессорные минералы, как гранат и сфен, а также породообразующие биотит и пироксены. Очевидно, что в разностях пород, обогащенных гранатом, роль этого минерала как носителя редких земель может существенно повышаться.

Кальцит в процессе выветривания является неустойчивым минералом. Известна также неустойчивость апатита в корах выветривания силикатных пород [23, 35, 80]. В изученных автором каолинитовых корах выветривания гранитоидов Средней Азии, Урала, Приморья, Украины содержание апатита в коре выветривания резко уменьшается, вплоть до полного его исчезновения [11]. Однако в коре выветривания биотитовых пироксенитов апатит является устойчивым минералом и образует остаточные концентрации.

Необходимо подчеркнуть, что подобные остаточные месторождения апатита и других фосфатов широко известны. Характерно, однако, что все они связаны с корами выветривания осадочных карбонатных пород и карбонатитов, а также вмещающих последние карбонаты содержащих ультраосновных—щелочных пород [21].

Устойчивость апатита при выветривании таких карбонатов содержащих пород, в том числе и биотитовых пироксенитов Барчинского массива, очевидно, объясняется следующими причинами. Эксперименты [80] по воздействию на различные кальцийсодержащие минералы 0,001 N раствором H_2SO_4 показали, что по показателю выветривания (в скобках), который определяется по потере кальция после 8-недельного эксперимента, эти минералы имеют различную устойчивость: альбит (0,93) — кальцит и доломит (0,49) — битовнит (0,15) —

Таблица 36. Содержание РЭЗ в биотитовых пироксенитах и их корах выветривания

Скважина	Порода	n	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$		K_y
			%	г / м ³	
1	КВ	2	0,0835	1600	0,9
	БП*	2	0,061	1770	1,0
2	КВ	2	0,0575	1220	0,53
	БП	1	0,073	2280	1,0
3	КВ	6	0,26	4862	1,95
	БП	1	0,093	2490	1,0
4	КВ	10	0,0637	1338	2,33
	БП	3	0,021	573	1,0
5	КВ	6	0,0815	2201	0,98
	БП	2	0,075	2250	1,0
6	КВ	5	0,064	1230	0,72
	БП	3	0,059	1690	1,0
7	КВ	2	0,168	2980	0,53
	БП	1	0,17	5600	1,0
8	КВ	2	0,093	2970	0,87
	БП	2	0,14	3390	1,0
Среднее -	КВ	35	0,1089	2300	0,92
	БП	15	0,0759	2505	1,0

*Здесь и далее в таблицах БП-биотитовый пироксенит.

Таблица 37. Минералогический состав проб (в г/т)

Минералы	Верхний охристый горизонт вермикулит-монтмориллонитовой зоны коры выветривания		Пироксенит	Пироксенит карбонатизированный
	проба 1	проба 2		
Лейкоксен	—	Зн.	2,2	—
Касситерит	—	—	0,082	—
Циркон	Зн.	14,6	1,2	0,16
Ксенотим	86,4	4,0	—	—
Рутил	Зн.	0,8	Зн.	0,16
Барит	—	—	4,4	4,52
Сфен	1888,6	339,9	536,8	9,14
Кальцит	—	—	—	7584,1
Апатит	4972,9	1320,0	7463,0	52389,9
Цинкит	—	2,14	—	—
Гранат	2644,0	2379,6	6339,2	70306,9
Mn-минерал	1046,7	18,0	Зн.	—
Арсенопирит	—	0,38	—	—
Группа слюд	16538,9	70,0	2452,0	9651,0
Магнетит	61073,0	101,8	—	64,0
Лимонит	5365,2	3784,0	1357,4	Зн.
Пирит	Зн.	1,9	Зн.	—
Хлорит	1739,6	—	Зн.	—

Таблица 38. Содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ в минералах ультраосновных—щелочных пород (в %)

Минерал	<i>n</i>	$\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$			Минерал	<i>n</i>	$\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$		
		от	до	\bar{X}			от	до	\bar{X}
Апатит	12	0,45	1,6	0,54	Сфен	2	0,51	1,59	1,05
Кальцит	1	—	—	0,16	Сидерит	1	—	—	0,12
Флогопит	1	—	—	0,06	Лимонит	2	0,44	1,12	0,78
Гранат	5	0,1	0,67	0,19	Гидроокислы марганца	2	0,8	1,14	1,02

Таблица 39. Баланс распределения РЭЗ по минералам биотитовых пироксенитов (в %)

Минерал	Содержание минерала в породе	$\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ в минерале	$\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ в породе за счет минерала	Относительное содержание РЭЗ в минерале
Апатит	8	0,54	0,043	44,05
Кальцит	20	0,16	0,032	32,78
Биотит	12	0,02	0,0024	2,45
Пироксен	56	0,015	0,0084	8,60
Гранат	3,5	0,19	0,0066	6,76
Сфен	0,5	1,05	0,0052	5,32
$\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ в породе	—	0,108*	0,0976	100,0

* Прямое определение.

апатит (0,11) — лабрадорит (0,10) — олигоклаз (0,09) — диопсид (0,07) — авгит (0,05).

Отсюда следует, что при выветривании породы, в которой одновременно содержатся апатит и кальцит, в первую очередь начинает растворяться кальцит, что приводит к насыщению растворов кальцием и CO_2 , а это резко снижает растворимость апатита. Характерно, что еще раньше экспериментами было показано, что в углекислых водах P_2O_5 и CaO переходят в раствор в соотношении 1:100 [87].

Частичное изменение и переотложение апатита при выветривании биотитовых пироксенитов, однако, происходят — наблюдаются трещиноватость и корродированность его первичных зерен (рис. 14), а также образование каемок и тонких прожилков гипергенного апатита, количество последнего в изученных нами пробах незначительно.

Выше указывалось, что в самых верхах разреза коры выветривания биотитовых пироксенитов содержание апатита падает. Аналогичное явление отмечалось Ю.Л. Капустиным [25] для коры выветривания карбонатитов. Указанные особенности поведения пары апатит—кальцит при выветривании позволяют объяснить этот факт тем, что в верхах коры при достижении полного растворения кальцита его тормозящее действие на растворимость апатита уже не имеет места.

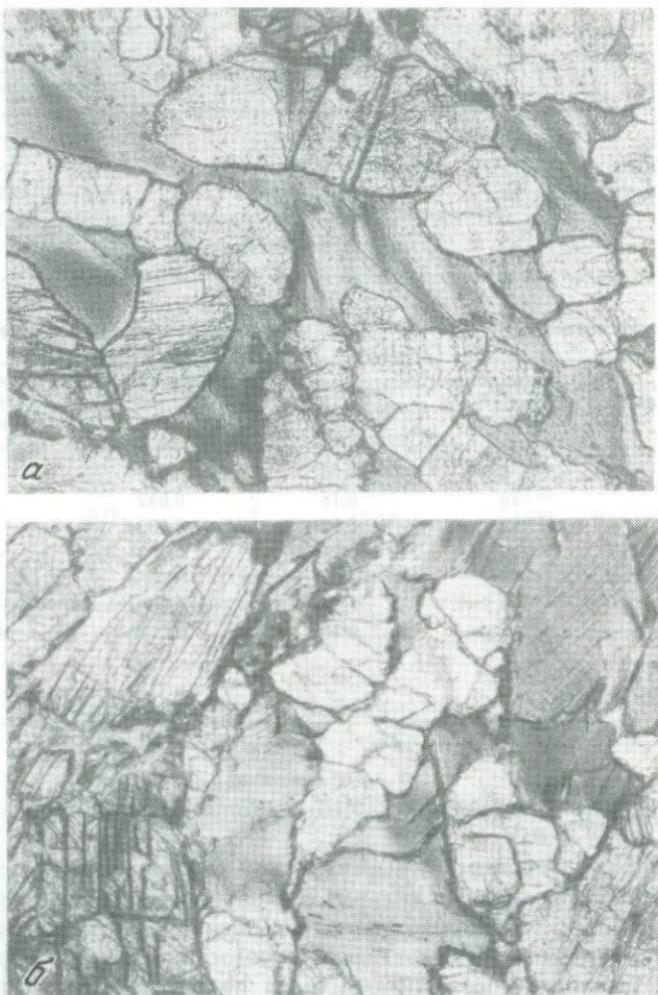


Рис. 14. Апатиты в биотит-пироксенитовой породе (а) и в коре выветривания (б). Увел. 55, без анализатора

Наряду с апатитом в коре выветривания относительно концентрируются сфен, гранат, циркон и прочие РЗЭ-содержащие устойчивые акцессорные минералы. Происходят интенсивное изменение слюд и пироксенов (с образованием глинистых минералов) и растворение кальцита.

Таким образом, можно предположить, что при выветривании биотитовых пироксенитов РЗЭ, содержащиеся в апатите и акцессорных минералах, фиксируются в коре выветривания, а РЗЭ, входящие в состав кальцита и породообразующих минералов, пере-

Таблица 40. Содержание P_2O_5 и ΣTR_2O_3 в пробах коры выветривания биотитовых пироксенитов (в %)

Номера проб	P_2O_5	ΣTR_2O_3	Номера проб	P_2O_5	ΣTR_2O_3	Номера проб	P_2O_5	ΣTR_2O_3
1	3,2	0,36	9	1,55	0,11	17	5,6	0,082
2	3,3	0,11	10	0,33	0,015	18	4,32	0,11
3	1,5	0,026	11	2,4	0,13	19	4,32	0,085
4	0,7	0,01	12	0,28	0,014	20	6,24	0,2
5	3,65	0,098	13	0,18	0,02	21	4,5	0,15
6	2,5	0,12	14	0,28	0,021	22	3,15	0,38
7	2,45	0,026	15	2,8	0,061	23	3,6	0,38
8	2,8	0,088	16	4,28	0,084			

Примечание. $p = +0,6$; $\rho_{\text{доп}} = 0,42$; $n = 23$.

ходят в раствор и далее отчасти захватываются глинистыми минералами, а отчасти выносятся за пределы коры выветривания.

Судя по результатам изучения проб коры выветривания, распределение в них редких земель контролируется в основном апатитом и минералами глинистой фракции.

Оценка зависимости между содержаниями P_2O_5 и ΣTR_2O_3 в пробах коры выветривания (табл. 40) показала наличие четкой прямой корреляционной зависимости между этими компонентами.

Содержание ΣTR_2O_3 в глинистых фракциях проб коры выветривания варьирует от 0,007 до 0,29%, в среднем оно равно 0,083% (табл. 41), что с учетом выхода глинистых фракций составляет максимум 33%, или в среднем (для изученных 18 проб) 12,5% от суммарного содержания РЗЭ в пробах. При этом количество РЗЭ в пробах, приходящееся на долю глинистых фракций, возрастает с содержанием последних, т.е. оно зависит от степени выветрелости породы. Аналогичная зависимость отмечалась ранее для распределения ниобия, tantalа и других редких элементов в корах выветривания гранитов [11]. Кроме апатита и глинистых минералов, РЗЭ содержится в коре выветривания в устойчивых акцессорных минералах (сфен, гранат) и в таких новообразованных минералах, как лимонит (0,78%), гидрокислы марганца (1,02%), сидерит (0,12).

Преобладающая роль апатита и минералов глинистой фракции подтверждается также балансовым расчетом. При расчете приняты следующие средние содержания компонентов (в %): количество глинистой фракции в пробах коры выветривания — 15,6, апатита — 10,0, ΣTR_2O_3 в апатите — 0,54 (см. табл. 38), в глинистой фракции — 0,083 (см. табл. 33), ΣTR_2O_3 в коре выветривания по месторождению в целом — 0,0795 (см. табл. 37). Расчет показывает, что при таких параметрах на долю апатита приходится 71,1% РЗЭ от их суммарного количества в коре выветривания, а на долю глинистой фракции — 15,8%. Таким образом, в итоге выветривания баланс РЗЭ существенным образом меняется.

В разрезах коры выветривания биотитовых пироксенитов РЗЭ

Таблица 41. Содержание РЗЭ в пробах коры выветривания и их глинистых фракциях (в %)

Номера проб	Содержание ГФ в пробе КВ	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_1$ в пробе КВ	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_1$ в ГФ	Количество $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_1$ в пробе за счет ГФ	
				абсолютное	относительное
1	5	0,06	0,079	0,0039	6,5
2	6	0,089	0,29	0,0174	19,6
3	6	0,036	0,041	0,0025	6,9
4	7	0,2	0,01	0,0007	0,35
5	8	0,086	0,063	0,005	5,8
6	8	0,2	0,22	0,018	9,0
7	8	0,084	0,097	0,0078	9,2
8	10	0,085	0,11	0,0110	12,9
9	12,2	0,061	0,035	0,008	13,1
10	14	0,11	0,07	0,009	8,2
11	18	0,037	0,045	0,0081	21,9
12	18	0,098	0,057	0,01	10,2
13	18	0,1	0,056	0,01	10,0
14	20	0,01	0,007	0,0014	14,0
15	23	0,088	0,059	0,0136	15,5
16	32	0,026	0,016	0,005	19,2
17	33	0,38	0,11	0,036	9,5
18	33	0,13	0,13	0,043	33,1
Среднее	15,5	0,104	0,083	0,012	12,5

распределены неравномерно. Если в среднем по 8 скважинам коэффициент устойчивости РЗЭ в коре выветривания равен 0,92 (см. табл. 36), то в ряде случаев наблюдается существенный вынос РЗЭ ($K_y=0,53$) или, наоборот, накопление ($K_y>1,0$). Подобные вариации объясняются неравномерностью распределения в первичных породах главных минералов-носителей РЗЭ — апатита и кальцита. Возможно также локальное обогащение отдельных участков коры устойчивыми акцессорными РЗЭ-содержащими минералами (сфен, гранат и др.).

Неизмененные выветриванием биотитовые пироксениты характеризуются селективным цериевым составом РЗЭ (табл. 42). Состав РЗЭ в главных минералах-носителях этих пород характеризуется табл. 43.

Фигуративные точки составов РЗЭ кальцита, апатита и сфена из биотитовых пироксенитов, нанесенные на трехкомпонентную диаграмму $\Sigma \text{La}—\Sigma \text{Y}—\Sigma \text{Sc}$ (рис. 15), располагаются в области селективных цериевых составов. Вероятно, сюда же по аналогии с Ковдорским массивом [24] попадают и пироксены. Значительные содержания РЗЭ иттриевой группы характерны для граната. Таким образом, состав РЗЭ в породе в целом, очевидно, практически полностью определяется составами апатита, кальцита и пироксенов. Лишь в меланит-содержащих разностях пород возможно смещение в сторону промежуточных составов РЗЭ.

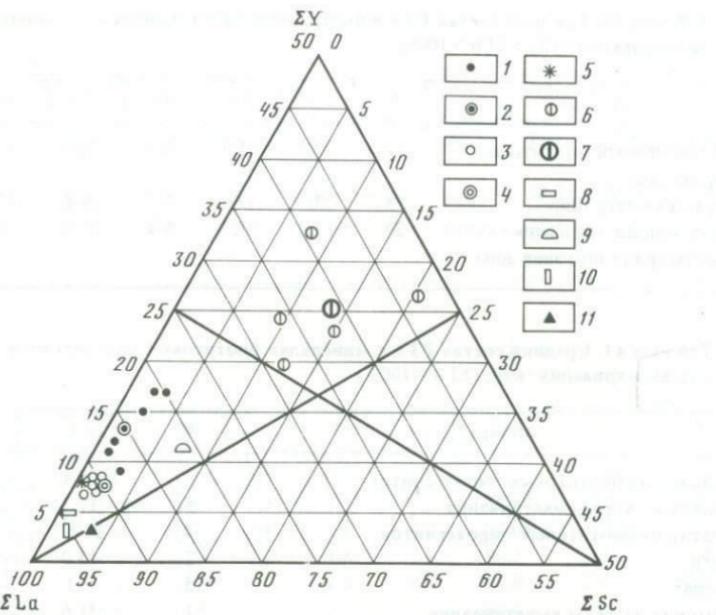


Рис. 15. Состав лантаноидов в минералах из биотитового пироксенита и коры выветривания

1, 2 — апатит из коры выветривания: 1 — частные пробы, 2 — среднее; 3, 4 — апатит из биотитового пироксенита: 3 — частные пробы, 4 — среднее; 5 — сфен; 6, 7 — гранат; 8 — лимонит; 9 — сидерит; 10 — гидроокислы марганца из коры выветривания; 11 — кальцит из биотитового пироксенита

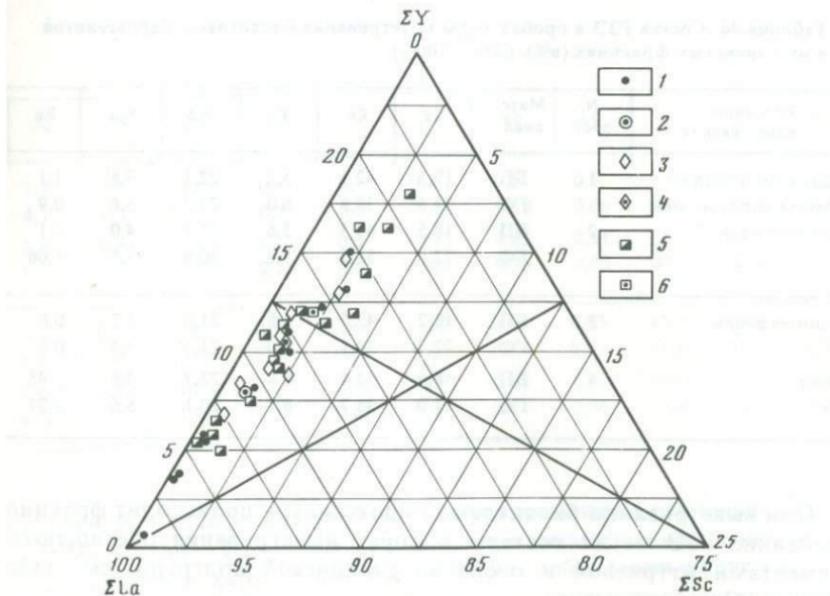


Рис. 16. Эволюция группового состава лантаноидов при выветривании биотитовых пироксенитов

Состав лантаноидов: 1 — в биотитовых пироксенитах; 2 — то же, среднее; 3 — в зоне дезинтеграции; 4 — то же, среднее; 5 — в гидрослюдистой и вермикулит-монтмориллонитовой зонах; 6 — то же, среднее

Таблица 42. Средний состав РЗЭ в биотитовых пироксенитах и их корах выветривания (в%), ($\Sigma La = 100\%$)

Порода	<i>n</i>	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Неизмененный биотитовый пироксенит	12	20,1	45,7	5,3	20,0	3,3	0,65
Зона дезинтеграции	8	19,7	43,4	5,3	19,8	4,2	0,99
Гидрослюдистая и вермикулит-монтмориллонитовая зона	22	17,5	41,7	5,4	21,5	4,8	1,04

Таблица 43. Средний состав РЗЭ в минералах биотитовых пироксенитов и их коры выветривания (в%), ($\Sigma La = 100\%$)

Минерал	<i>n</i>	La	Ce
Кальцит из биотитовых пироксенитов	1	25,1	49,0
Апатит из коры выветривания	8	17,3	40,33
Апатит из биотитовых пироксенитов	4	21,57	43,02
Сфен	2	13,0	49,1
Гранат	5	7,3	23,5
Лимонит из коры выветривания	1	31,6	36,1
Сидерит из коры выветривания	1	27,4	48,5
Гидроокислы марганца из коры выветривания	1	12,6	65,8

Таблица 44. Состав РЗЭ в пробах коры выветривания биотитовых пироксенитов и их глинистых фракциях (в%), ($\Sigma La = 100\%$)

Зона коры выветривания	<i>N</i> проб	Материал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Гидрослюдистая и вермикулит-монтмориллонитовая	1	БП	19,3	42,1	5,2	22,1	3,8	1,1
		ГФ	21,5	38,8	6,0	22,7	3,6	0,9
	2	БП	18,5	43,5	5,6	21,2	4,0	1,1
		ГФ	22,6	38,3	5,8	20,9	3,5	1,06
Дезинтеграции	3	БП	18,2	42,5	5,8	21,0	4,2	0,8
		ГФ	22,2	39,1	6,0	21,5	3,3	0,8
	4	БП	18,6	43,4	5,4	22,7	3,8	0,95
		ГФ	21,0	38,7	6,1	20,1	5,6	1,27

При выветривании биотитовых пироксенитов происходит фракционирование РЗЭ — их составы в корах выветривания обогащаются элементами иттриевой и особенно скандиевой подгрупп (см. табл. 42, рис. 16).

Сопоставление данных о составах РЗЭ в апатитах из биотитовых пироксенитов и из коры выветривания (см. табл. 43) указывает на относительное обогащение апатитов при выветривании лантаноидами

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	ΣLa	ΣY	ΣSc
2,4	0,23	1,15	0,22	0,41	0,08	0,41	0,05	91,1	7,95	0,95
3,3	0,39	1,45	0,19	0,63	0,07	0,52	0,04	88,2	10,5	1,26
3,5	0,42	2,05	0,32	0,96	0,12	0,53	0,20	86,1	12,1	1,8

Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	ΣLa	ΣY	ΣSc
4,8	16,3	1,8	1,4	0,2	0,3	1,1	95,2	3,4	1,4
6,63	21,58	5,58	3,8	3,21	1,57	—	85,84	12,59	1,57
6,07	20,42	4,3	0,72	2,8	1,1	—	91,08	7,82	1,1
5,3	23,1	5,3	1,0	1,8	1,4	—	90,5	8,1	1,4
6,3	24,5	14,0	11,3	—	4,8	8,1	61,6	25,3	12,9
5,1	22,2	2,2	2,8	—	—	—	95,0	5,0	—
5,6	—	1,6	—	9,7	7,2	—	81,5	11,3	7,2
3,9	13,5	3,4	0,8	—	—	—	95,8	4,2	—

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	ΣLa	ΣY	ΣSc
2,7	0,5	1,6	0,3	0,7	0,02	0,5	0,1	88,7	10,0	1,32
4,1	0,1	1,2	0,2	0,6	0,05	0,18	0,06	89,0	10,1	0,9
2,8	0,41	1,4	0,23	0,6	0,15	0,42	0,11	88,8	9,9	1,3
5,38	—	1,39	0,25	0,61	0,04	0,16	0,05	87,5	11,6	0,9
3,4	0,46	1,6	0,4	0,82	0,03	0,43	0,03	87,8	10,9	1,3
4,9	—	1,23	0,27	0,56	0,04	0,12	0,01	88,8	10,5	0,7
2,6	0,4	1,2	0,13	0,38	0,06	0,26	0,09	90,1	9,1	0,8
4,76	—	1,3	0,25	0,63	0,05	0,2	0,04	85,9	13,2	0,9

иттриевой и скандиевой групп при одновременном уменьшении доли группы лантана. При этом как для коры выветривания в целом, так и для апатитов характерно, что относительное уменьшение содержания ΣLa в составе РЗЭ происходит за счет преимущественного выноса лантана и церия при одновременном росте доли $\Sigma(Pr-Lu)$ (рис. 17, 18). В самой группе лантана уменьшается содержание La и Ce и возрастает доля Nd и Pr.

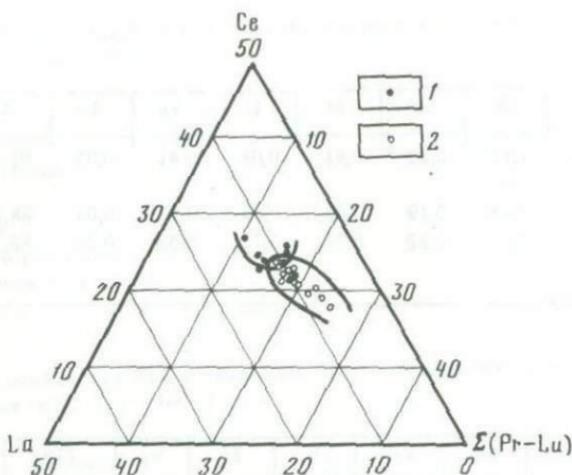


Рис. 17. Изменение состава лантаноидов при выветривании биотитового пироксенита
 1 — биотитовый пироксенит; 2 — кора выветривания биотитового пироксенита

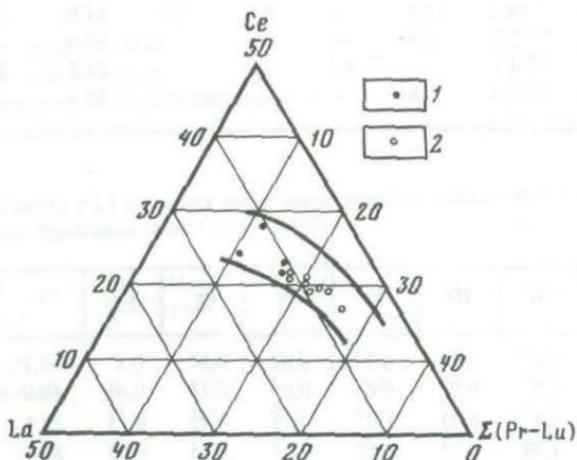


Рис. 18. Изменение состава лантаноидов в апатитах при их гипергенном изменении
 1 — апатит из биотитового пироксенита; 2 — апатит из коры выветривания биотитового пироксенита

Результаты расшифровки составов РЗЭ в глинистых фракциях из проб коры выветривания биотитовых пироксенитов представлены в табл. 44. Отношение ΣLa в глинистых фракциях к ΣLa в соответствующих им валовых пробах в среднем составляет 0,99; такое же отношение для ΣY равно 1,14 и для ΣSc — 0,81. Следовательно, по групповому составу глинистые фракции по сравнению с валовыми пробами несколько обогащены ΣY , обеднены ΣSc и практически идентичны по ΣLa . Эта же закономерность четко фиксируется графическим анализом данных о составах РЗЭ (рис. 19). Устанавливается также, что при практической стабильности относительного содержания РЗЭ под-

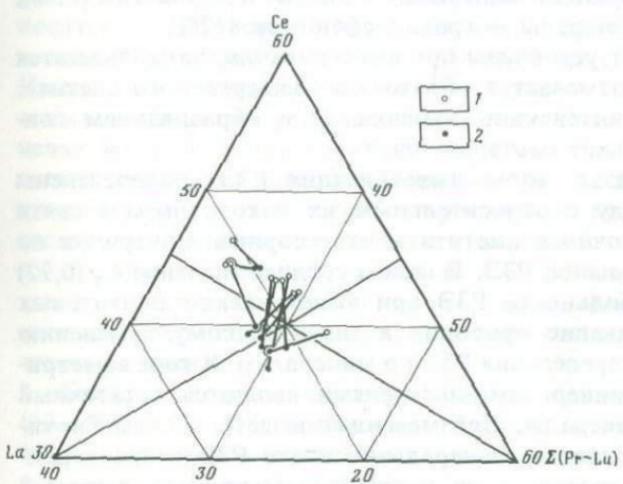
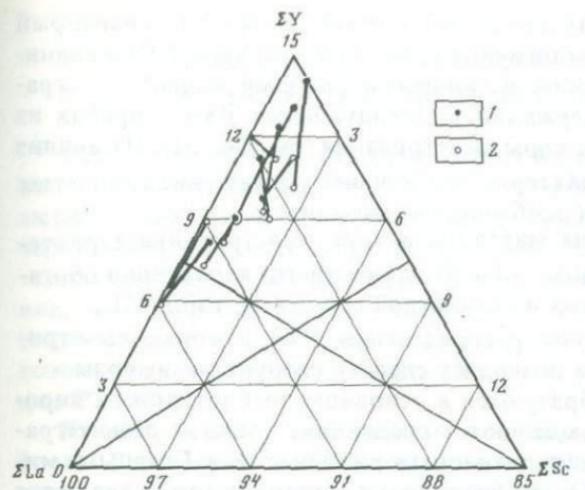
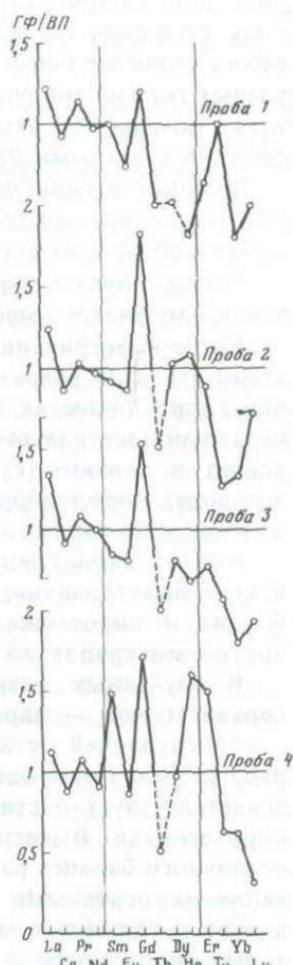


Рис. 19. Сопоставление группового состава РЭ в пробах коры выветривания биотитового пироксенита (1) и в их глинистых фракциях (2)

Рис. 20. Сопоставление относительных содержаний La, Ce и другие РЭ в пробах коры выветривания биотитовых пироксенитов (1) и в их глинистых фракциях (2)

Рис. 21. Распределение индивидуальных РЭ между валовыми пробами и их глинистыми фракциями по профилю коры выветривания

ГФ/ВП — отношение составов лантанондов в глинистой фракции к их составам в валовых пробах (см. табл. 44)



группы ΣLa для нее характерны уменьшение доли Ce и некоторый рост доли La (рис. 20). Аналогичное изменение составов РЗЭ в глинистых фракциях по сравнению с валовыми пробами видно и на графиках относительных содержаний индивидуальных РЗЭ в пробах из разных горизонтов разреза коры выветривания (см. рис. 21). Их анализ также показывает, что характерно наибольшее обогащение глинистых фракций нечетными РЗЭ, в особенности гадолинием.

Лимонит и гидроокислы марганца в коре выветривания характеризуются цериевым составом, однако для сидерита характерно обогащение элементами иттриевой и скандиевой групп (см. табл. 43).

Таким образом, изучение распределения РЗЭ в корах выветривания Барчинского массива позволяет сделать следующие выводы.

Коры выветривания образуются в основном по биотитовым пироксенитам, в их разрезах выделяются следующие зоны — дезинтеграции, гидрослюдистая, вермикулит-монтмориллонитовая. Главными минералами-носителями РЗЭ в биотитовых пироксенитах являются апатит и кальцит (суммарно до 77% от валового содержания РЗЭ в породе), породообразующие минералы — биотит и пироксены (11%), а также акцессорные минералы — гранат, сфен и др. (12%).

Апатит, сфен, гранат устойчивы при выветривании, накапливаются в коре выветривания, отмечается образование гипергенного апатита; биотит и пироксены интенсивно изменяются с образованием глинистых минералов; кальцит растворяется.

В изученных разрезах коры выветривания РЗЭ распределены неравномерно — наряду с относительным их накоплением в связи с концентрацией остаточного апатита и акцессорных минералов по ряду разрезов отмечен вынос РЗЭ. В целом среднее значение K_y (0,92) свидетельствует о стабильности РЗЭ при выветривании биотитовых пироксенитов. Выветривание приводит к значительному изменению первичного баланса распределения РЗЭ по минералам. В коре выветривания их основными минералами-носителями являются остаточный апатит и глинистые минералы. Неизмененные выветриванием биотитовые пироксениты и главные минералы-носители РЗЭ в них характеризуются цериевым составом, за исключением граната, который несколько обогащен элементами иттриевой группы.

При выветривании происходит фракционирование РЗЭ, ведущее к относительному обогащению коры выветривания в целом лантаноидами иттриевой и скандиевой групп. Остаточный апатит — основной носитель РЗЭ в коре выветривания — также имеет более иттриевый состав РЗЭ по сравнению с апатитом из неизмененных биотитовых пироксенитов, а минералы глинистых фракций имеют более иттриевый состав по сравнению с составом валовых проб коры выветривания. Среди других новообразованных минералов коры выветривания гидроокислы железа и марганца обогащены цериевыми, а сидерит — иттриевыми лантаноидами.

ГЛАВА 5

КУНДЫБАЙСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

При геологоразведочных работах на Кундыбайском месторождении остаточных титано-магнетитовых руд в корах выветривания метаморфических пород был обнаружен водный фосфат редких земель — чёрчит [48]. Последующие исследования автора позволили охарактеризовать распределение РЗЭ в корах выветривания на месторождении, минеральный состав гипергенных руд, свойства чёрчита и ассоциирующих с ним редкоземельных минералов. Эти результаты позволили отнести исследованный объект к новому типу концентрации РЗЭ [58].

Кундыбайское месторождение локализуется в пределах западного борта Тургайской впадины (Зауральский антиклиниорий). Оно находится в субмеридиональной полосе метаморфических пород в западной приконтактовой части Шевченковского гипербазитового массива с развитой на них корой выветривания. Метаморфические породы относятся к мариинской свите верхнего протерозоя и представлены в основном гнейсами, амфиболитами и кристаллическими сланцами. Имеются многочисленные, но маломощные дайки диабазов и диабазовых порфиритов, реже встречаются мусковитовые пегматиты и кварцевые жилы. С зонами тектонических нарушений в толще метаморфических пород связаны разнообразные по составу метасоматиты (биотитовые, эпидотовые, гранат-карбонатные по амфиболитам, полевошпатовые, щелочные по гнейсам и сланцам).

Сланцы состоят из кварца и кислых плагиоклазов (60—80%) и слюд — хлорита, мусковита, серицита, биотита (до 40%). Среди сланцев преобладают хлоритовые, мусковитовые и хлорит-мусковитовые разности.

Гнейсы сложены кислыми плагиоклазами (40—90%) и кварцем (10—50%), до 30% составляют биотит, хлорит, амфиболы, гранат. Выделяются биотитовые, роговообманковые, мусковитовые, двуслюдянные и существенно кварцевые разности гнейсов с характерными гнейсовидными и очковыми текстурами.

Амфиболиты слагаются роговой обманкой и кислыми плагиоклазами (с соотношением от 1:1 до резкого преобладания амфиболов). Второстепенные минералы — эпидот и хлорит (до 10%), биотит и мусковит (3—5%); выделяются биотитовые, эпидотовые, кварцевые, гранатовые и лейкохратовые разности амфиболитов.

На месторождении развита площадная кора выветривания метаморфических пород мариинской свиты верхнего протерозоя. Ее мощность достигает 60 м, а в тектонически ослабленных зонах — до 200 м (рис. 22). Ввиду сложности строения субстрата (частая перемежаемость различных типов пород) характер зональности коры выветривания в конкретных разрезах подвержен значительным изменениям.

В большинстве разрезов коры выветривания достаточно четко выделяются три зоны: дезинтеграции, каолинитовая, окристо-гиббит-каолинитовая. Мощность зоны дезинтеграции обычно не превы-

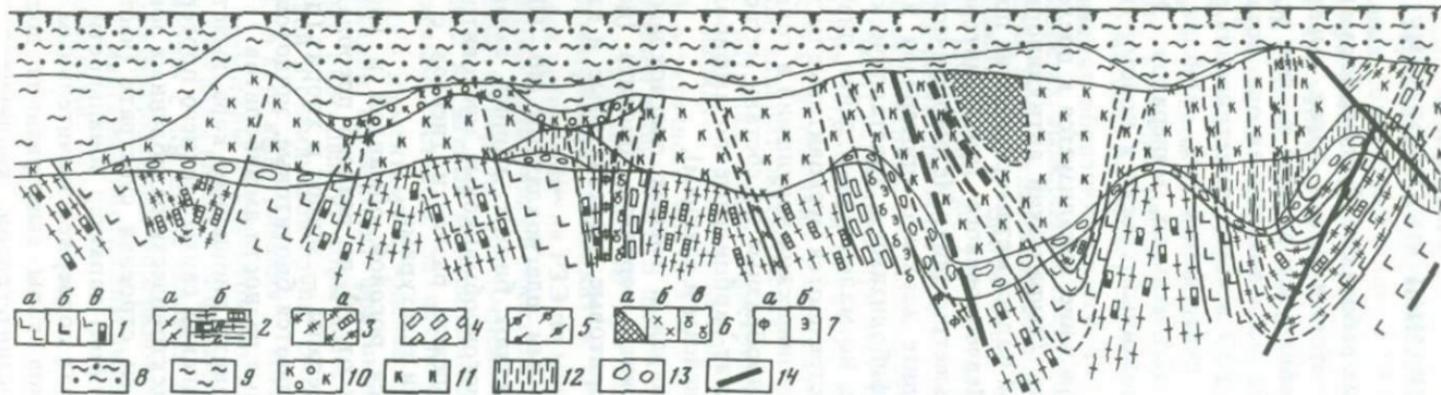


Рис. 22. Геологический разрез Кундыбайского месторождения (по А.Р. Ниязову)

1 — амфиболиты: а — меланократовые, б — обычновенные, в — гранатовые; 2 — гнейсы; а — фенитизированные, б — биотитовые, в — гранатовые, г — роговообманковые; 3 — микрогнейсы: а — биотитовые; 4 — кристаллические сланцы; 5 — кварциты; б — наложенные метасоматические процессы; а — фенитизация, б — хлоритизация, в — биотитизация и мусковитизация; 7 — метасоматиты: а — фениты, б — эпидотиты; 8 — почвенно-растительный слой и суглины; 9 — глины; 10 — охристо-гипбсит-каолинитовая зона; 11 — каолинитовая зона; 12 — зона дезинтеграции; 13 — слабо дезинтегрированные породы; 14 — дайки диабазов, диабазовых порфиров, альбитофиров и пегматитов

шает 10 м. Максимальная мощность структурных каолинитов характерна для коры выветривания гнейсов и сланцев (20—60 м), меньшая — амфиболитов (10—30 м). Верхняя зона — охристо-гипсит-каолинитовая — наиболее развита в коре амфиболитов и гнейсов (до 40 м, в среднем 20 м) и мало характерна для сланцев. Таким образом, наиболее полный профиль характерен для кор выветривания амфиболитов.

Для двух верхних зон коры выветривания всех типов пород, но в особенности амфиболитов, характерно присутствие лимонита (максимум до 20% в верхней зоне), гипсита (до 12%). Присутствие пиролюзита придает породам характерную пеструю, охристую, местами вишнево-красную окраску. Все это дает основание считать, что процесс выветривания метаморфических пород имел латеритный характер.

Минералогический состав материнских пород и кор выветривания Кундыбайского месторождения изучен по 156 пробам из 25 скважин, в тяжелых фракциях которых установлено 53 минерала (табл. 45).

Основными рудными минералами коры выветривания являются ильменит, магнетит, лейкоксен и рутил [48]. Содержание ильменита в контуре титановых остаточных руд составляет в среднем 130 кг/м³, лейкоксена — не более 5 кг/м³, магнетита — 70—150 кг/м³, рутила — 7—73,8 кг/м³. Максимум титановой минерализации приурочен к низам охристо-гипсит-каолинитовой и верхам каолинитовой зон.

Из акцессорных редкометальных минералов в изученных пробах нами встречены циркон, сподумен, апатит, целестин, чёрчит, монацит, ксенотит, бастнезит, новые фосфаты РЭ; в "знаковых" количествах — тантало-ниобаты, циртолит, сванбергит.

Из табл. 45 следует, что среди материнских пород наиболее разнообразный видовой состав акцессорных минералов имеют гнейсы, а наиболее бедный — амфиболиты. Для всех материнских пород характерно очень низкое содержание собственно редкоземельных минералов. Анализ табл. 45 позволяет сделать следующие выводы об изменениях минералогического состава материнских пород при выветривании. Выделяется группа устойчивых минералов, накапливающихся в коре выветривания: ильменит, рутил, сфен, барит, эпидот, ставролит, кианит, анатаз, шпинель, из редкометальных — циркон, циртолит, монацит. К группе неустойчивых относятся практически все сульфидные минералы (пирит, халькопирит, халькоzin, сфалерит и др.), а также магнетит, гранат и андалузит. Резко снижается содержание апатита и флюорита. Среди редкометальных минералов неустойчивыми являются тантало-ниобаты, сподумен; по аналогии с корами выветривания из других районов [53], очевидно, и ксенотит.

К новообразованным в коре выветривания минералам относятся гематит, лимонит, в значительной степени лейкоксен, образующийся по ильмениту, а также марказит, ярозит, крандаллит. Особенностью месторождения является то, что оно характеризуется новой, неизвестной ранее как в экзогенных, так и в эндогенных месторождениях ассоциацией минералов РЭ. К ней относятся чёрчит, а также установленные нами неодим-чёрчит, У-рабдофанит и неодим-bastнезит.

Таблица 45. Минералогический состав тяжелой фракции проб кор выветривания и материнских пород (в г/т)

Минерал	Гнейсы	Амфиболиты	Сланцы
1	2	3	4
Ильменит	27—57186	125—14191	3н.—1504
Титаномагнетит	—	—	0—94242
Лейкоксен	7,14—146	3н.	3н.—41,1
Рутил	3н.—14379	0,58—796	3н.—1279
Магнетит	415(1)*	0,64—4608	1,54—39317
Гематит	—	—	—
Мартит	2,8—15,6	—	—
Лимонит	673—7049	283—17818	6,8—39501
Монацит	—	—	3н.
Монацит-рабдофанит	53(1)	—	—
Ксенотим	—	—	—
Чёрчит	—	—	—
Иттрапабдофанит	—	—	—
Бастнезит	—	—	—
Циркон	1,51—39	3н.—5,22	3н.—0,3
Циртолит	—	3н.	3н.—33,2
Сподумен	3н.—11	27,7(1)	0,8—40,2
Турмалин	3н.—1542	3н.—201,2	3н.—1630
Апатит	709—2305	33—14265	0,87—5853
Барит	3385(1)	3н.	3н.—4,4
Целестин	—	—	—
Ферморит	—	—	—
Сванбергит	—	—	—
Флюорит	198(1)	—	—
Пирит	0,44—1342	2,31—5412	3н.—18135
Халькопирит	3н.	3,3—46004	3н.—27
Халькозин	3н.—24,3	3н.	3н.—94
Сфалерит	3н.—1161	0,62—110	3н.—361
Галенит	—	3н.—0,64	3н.
Куприт	3н.	3н.	—
Пирротин	—	—	—
Цинкит	—	—	—
Малахит	3н.	3н.	—
Хромит	—	3н.	3н.
Кассiterит	3н.	—	—
Киноварь	—	—	3н.—11,35
Муассонит	3н.	—	—
Сфен	0,3—6,8	10—36	3н.—0,3
Гранат	656—36777	308—8215	3н.—9654
Эпидот	53,4—24037	3н.—9755	3н.—44298
Анатаз	10,5(1)	—	—
Ставролит	—	—	3н.
Шпинель	—	—	3н.—6543
Андалузит	—	—	—
Силлиманит	—	—	—

Частота встречаемости, %	Кора выветривания			Частота встречаемости, %
	гнейсов	амфиболитов	сланцев	
5	6	7	8	9
83	1,18—73029	3н.—8658	3н.—2023	98
13	—	—	15280—94242	0,8
54	8,54—5768	3н.—1090	9,8—770	73
83	0,74—5672	3,5—4685	13,2—3157	88
38	4—3507	50—183	6,1—405,4	65
0	2,45—958	3н.—77	3н.—100,2	28
8,3	3н.—1040	—	323(1)	41
71	12,3—7049	27—166	70—38970	93
8,3	3н.—151	3н.	3н.	16
4	3н.—19,24	—	—	16
0	3н.	—	1,7—244	8
0	3н.—1192	3н.—1799,8	—	30
0	—	3н.—5747	—	5
8,3	0,6—528	3н.—28	—	1,7
75	3н.—558	3н.—333	3н.—43	70
0	3н.	—	—	0,8
29	3н.	3н.—23	3н.—1,48	5
50	3н.—8861	3н.—3256	9,8—1358	40
83	3н.—7914	3н.—4738	3н.—3038	47
25	3н.—115	3н.—2542	32(1)	38
0	3н.—23	3н.	3н.	4
0	—	297—1377	—	5,8
0	—	3н.	—	0,8
4	3н.	—	—	0,8
92	3н.—22	0,72—2,6	3н.—14,5	15
71	3н.—52	3н.	3н.	8,3
42	3н.—0,06	—	—	5
92	3н.—0,49	3н.	3,0(1)	4,2
25	3н.	—	—	0,8
17	3н.	3н.	—	1,7
0	3н.—16	—	—	3,3
42	—	3н.	—	5
8,3	—	—	3н.	2,5
0	3н.	3н.	—	0,8
13	29,3(1)	—	—	1,7
33	3н.—10,76	3н.—2968	21,6(1)	23
79	3н.—23098	3н.—7246	1,04—5923	72
86	3н.—25490	3н.—138075	3н.—11991	65
4,2	3н.	178(1)	28,7(1)	11
0	3н.—3,48	3н.	3н.—17,4	28
4,2	3н.	—	3н.	6
21	3н.	3н.	57—1150	10
0	3н.	—	—	2,5

Таблица 45 (окончание)

1	2	3	4
Кианит	Зн.—55	Зн.	Зн.—0,33
Графит	Зн.	—	Зн.
Фибролит	—	—	—
Крандаллит	—	—	—
Серебро	—	—	—
Ртуть	—	—	—
Марказит	—	—	—
Ярозит	—	—	—

*(1) — минерал обнаружен в одной пробе.

Все эти минералы обнаружены лишь в коре выветривания и по морфологическим особенностям выделений (ооиды, сфероидальные и натечные образования) и другим признакам имеют гипергенное происхождение. Помимо них, в отдельных пробах и в небольшом количестве встречены остаточные монацит и ксенотит.

Рентгенорадиометрическим методом в породах были определены содержание иттрия и суммарное содержание легких лантаноидов ($\Sigma La = La + Ce + Pr + Nd$).

Среди материнских пород коры выветривания гнейсы и сланцы характеризуются примерно равными содержаниями иттрия и легких лантаноидов; в амфиболитах содержания РЭЗ ниже, так же как и в других, менее распространенных породах субстрата (табл. 46).

"Иттриевость" главных типов пород субстрата, судя по значе-

Таблица 46. Содержание лантаноидов и иттрия в породах субстрата коры выветривания (в г/т); по данным рентгенорадиометрического анализа

Породы	ΣLa		Y		$Y/\Sigma La$
	n	X	n	X	
Амфиболит	4	505	10	268	0,53
Сланец	4	1660	9	590	0,36
Гнейс	14	1600	24	478	0,3
Микрогнейс	1	1600	10	468	0,29
Фенит	1	460	5	440	0,96
Диабаз	—	—	5	460	—
Порфирит	1	260	4	280	1,1
Кварц-турмалиновая порода	1	420	9	360	0,86
Альбитит	1	310	1	260	0,84
Пегматит	2	900	1	195	0,22
Среднее для амфиболита, сланцев, гнейсов	23	1420	53	456	0,32

5	6	7	8	9
21 8,3	Зн.—0,57 —	Зн.—18513 —	Зн.—153 —	44 0,8
0	—	Зн.—710 55—12137	—	3,3 8,3
0	—	Зн.—1,72 Зн.	—	1,7 0,8
0	—	—	1,85(1) Зн.—15	— —
				1,6

ниям отношения $Y/\Sigma La$, возрастает от гнейсов (0,3) к сланцам (0,36) и амфиболитам (0,53).

Из ряда проб материнских пород и кор выветривания после дробления до 0,5 мм и обогащения на концентрационном столе были получены промпродукты (без выделения тяжелой фракции), легкая фракция и шлам.

Минералогическое изучение показало, что промпродукт в основном состоит из тяжелых и породообразующих минералов, легкая фракция — из породообразующих минералов (слюда преобладает), шлам — в пробах коры выветривания преимущественно из глинистых минералов, а в пробах коренных пород — из переизмельченных слюд и амфиболов. Определение содержания в этих продуктах РЭЗ (табл. 47) показало, что в гнейсах и амфиболитах основная часть редких земель (от суммарного содержания TR_2O_3) концентрируется в легкой фракции (соответственно 70,6—74,6% и 51,5—56,2%). В сланцах доля редких земель, приходящаяся на легкую фракцию, также достигает 61,5%. Следовательно, можно полагать, что основная часть редких земель в этих породах связана с породообразующими минералами.

Сопоставление составов РЭЗ трех типов пород показало, что в промпродуктах и легких фракциях они различаются несущественно (табл. 48), поэтому в табл. 48 приведен средний состав РЭЗ в этих продуктах. В то же время отчетливо видно, что от гнейсов к сланцам и далее к амфиболитам существенно возрастают относительные содержания лантаноидов иттриевой и скандиевой групп, а также самого иттрия (расшифровка составов РЭЗ выполнена спектральным методом). Так, суммарное содержание $\Sigma Y + \Sigma Sc$ (при $\Sigma TR_2O_3 = 100\%$, без Y) в промпродуктах и легких фракциях равно (в %): гнейсы — 14,37, сланцы — 21,39, амфиболиты — 31,85. Содержание Y_2O_3 в сумме TR_2O_3 равно соответственно 10,1; 19,0; 25,5. В соответствии с этим "иттриевость", судя по отношению $Y/\Sigma La$, увеличивается от гнейсов к амфиболитам.

Расшифровка состава РЭЗ в шламах из продуктов обогащения выполнена также рентгеноспектральным методом (табл. 49). Несмотря

Таблица 47. РЗЭ во фракциях проб коры выветривания и материнских пород

Номера проб	Порода	n	Фракция и ее выход, %	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$, г/т	$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ в пробе за счет фракции, г/т	Доля $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ во фракции от валового содержания, %
1	Гнейс	2	ПП — 17,9	75	13	7,4
			ЛФ — 74,4	110	84	72,6
			Ш — 7,7	270	20	20,0
2	КВ гнейсов	4	ПП — 27,9	75	20	22
			ЛФ — 55,4	57	35	52
			Ш — 26,7	87	26	26
3	Сланец	2	ПП — 24	155	31	62
			ЛФ — 70	50	31	31
			Ш — 6	85	4	7
4	КВ сланца	2	ПП — 16,7	600	95	49,8
			ЛФ — 74,7	80	72	31,8
			Ш — 8,6	190	17	18,4
5	Амфиболит	2	ПП — 27,0	60	22	21
			ЛФ — 60,8	90	56	54
			Ш — 12,2	380	30	25

Примечание: ПП — промпродукт, ЛФ — легкая фракция, Ш — шлам.

Таблица 48. Средний состав РЗЭ в промпродуктах и легких фракциях разных типов пород по данным количественного спектрального анализа (в%) ($\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3=100\%$ без Y)

Компоненты	Гнейсы, n=7	Сланцы, n=6	Амфиболиты, n=4	Компоненты			Гнейсы, n=7	Сланцы, n=6	Амфиболиты, n=4
				Y	ΣLa	$\Sigma \text{La}/\Sigma \text{Y}$			
La ₂ O ₃	24,1	24,83	20,3	Er ₂ O ₃	1,0	2,07	3,47		
CeO ₂	45,3	38,59	37,5	Tu ₂ O ₃	0,26	0,43	0,71		
Pr ₂ O ₃	0,83	1,44	—	Cl.	0,46	1,02	1,24		
Nd ₂ O ₃	15,4	13,75	10,35	Lu ₂ O ₃	0,16	0,25	0,79		
Sm ₂ O ₃	3,7	2,97	4,57	ΣLa	85,63	78,61	68,15		
Eu ₂ O ₃	0,22	0,51	0,6	ΣY	12,49	17,62	25,65		
Gd ₂ O ₃	5,2	8,59	10,85	ΣSc	1,88	3,77	6,2		
Tb ₂ O ₃	0,1	0,64	—	$\Sigma \text{Y} / \Sigma \text{La}$	10,1	19,0	25,5		
Dy ₂ O ₃	2,67	3,7	7,47	к $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$					
Ho ₂ O ₃	0,6	1,21	2,1	Y/ ΣLa	0,11	0,23	0,37		

на то что, в данном случае анализ производился прямым определением без предварительного химического обогащения и результаты, следовательно, могут расцениваться лишь как полуколичественные, тем не менее в них повторяется та же тенденция повышения "иттриевости" от гнейсов к сланцам и далее к амфиболитам. Несмотря на полуколичественный характер анализа, составы РЗЭ (см. данные

Таблица 49. Состав РЗЭ в легких фракциях разных типов пород по данным рентгеноспектрального анализа в (в%), ($\Sigma \text{Ln}=100\%$)

Материал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	ΣLa	ΣY
Гнейс	21,4	42,8	—	21,4	14,4	—	85,6	14,4
	20,8	45,8	4,2	16,7	8,3	4,2	87,5	12,5
	14,3	50,0	7,1	14,3	14,3	—	85,7	14,3
	18,8	46,3	3,8	17,5	12,2	1,4	86,4	13,6
Среднее	18,8	46,2	3,8	17,5	12,3	1,4	86,3	13,7
Сланец	11,4	44,1	—	11,1	22,2	11,2	66,6	33,4
Кора выветривания гнейса	17,6	47,0	5,9	11,8	11,8	5,9	82,3	17,7
	33,3	33,3	—	16,7	8,3	8,3	83,3	16,6
	20,7	41,5	2,0	13,2	14,1	8,5	77,4	22,6
	—	44,4	—	11,1	33,4	11,1	55,5	44,5
Амфиболит	—	37,5	—	25,0	25,0	12,5	62,5	37,5
	—	50,0	—	25,0	—	25,0	75,0	25,0
	27,8	16,7	—	27,8	22,2	5,5	72,3	27,5
	6,9	37,4	—	22,2	20,1	13,5	66,4	33,6
Среднее	6,9	37,4	—	22,2	20,1	13,5	66,4	33,6

Таблица 50. Содержание лантаноидов и иттрия в коре выветривания (в г/т) по данным рентгенорадиометрического анализа

Номера	Y		ΣLa		$\Sigma \text{La}/\Sigma \text{Y}$	Номера	Y		ΣLa		$\Sigma \text{La}/\Sigma \text{Y}$
	n	\bar{X}	n	\bar{X}			n	\bar{X}	n	\bar{X}	
1	4	270	4	765	0,35	8	20	262	20	2060	0,13
2	3	247	3	870	0,28	9	8	260	7	2730	0,10
3	4	312	2	1200	0,26	10	20	305	15	2025	0,15
4	10	240	8	560	0,45	11	18	315	18	1620	0,19
5	16	375	16	1470	0,26	12	6	263	6	1800	0,15
6	30	305	30	1240	0,25	13	22	343	22	1210	0,28
7	7	255	6	973	0,26	Среднее		300	1600	0,19	

Таблица 51. Подвижность иттрия и лантаноидов в коре выветривания

Порода	V_0	n		г/т		$\Gamma / \text{м}^3$		K_y	
		Y	ΣLa	Y	ΣLa	Y	ΣLa	Y	ΣLa
Сланцы, гнейсы и амфиболиты	1,87	53	23	456	1420	853	2655	1,0	1,0
Кора выветривания	1,6	555	634	350	1440	560	2304	0,66	0,87

Таблица 52. Результаты инструментального нейтронно-активационного анализа проб коры выветривания сланцев (числитель — г/т, знаменатель — г/м³)

Интервал, м	La ₂ O ₃	CeO ₂	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
1,5—3,0	24 40,1	96 160	6 10,3	2 3,5	3 5	8 13	1 1,67
3,0—4,5	20 32	70 112	7 11	2 3,2	3 4,8	4 6,4	1 1,6
4,5—6,0	100 166	90 149	10 17	3 5	3 5	11 18,2	1,6 2,6
6,0—7,5	30 45	64 97	8 12	3 4,5	10 15,1	4 6	1,1 1,6
7,5—9,0	89 149	45 75	7 12	2 3,3	3 5	11 18,3	1,3 2,2
13,5—15,0	32 55,5	77 138	16 29	4 7,2	4 7,2	14 25	2,9 5,2
15,0—16,5	63 116	92 169	17 31	5 9,1	2 3,7	12 22,1	2,4 4,4

табл. 48 и 49) весьма близки между собой. Таким образом, тенденция распределения лантаноидов в породах и фракциях субстрата коры выветривания выявляется вполне определенно тремя независимыми методами (см. табл. 46, 48, 49).

Из приведенных материалов следуют два главных вывода: 1) среди трех основных типов пород субстрата кор выветривания наибольшее относительное содержание иттрия и лантаноидов иттриевой и скандиевой групп характерно для амфиболитов; 2) РЭЗ в наиболее распространенных породах субстрата, очевидно, связаны с породообразующими минералами, что следует также из данных об очень низких содержаниях минералов РЭЗ в этих породах.

Рентгенорадиометрическим методом в пробах коры выветривания определены содержания иттрия и легких лантаноидов ($\Sigma La = La + Ce + Pr + Nd$). Результаты анализов по 13 скважинам, где одновременно определены как иттрий, так и ΣLa представлены в табл. 50. Среднее содержание иттрия в коре выветривания по этой таблице составляет 300 г/т, $\Sigma La = 1600$ г/т, отношение $Y/\Sigma La = 0,19$. Использование всех данных рентгенорадиометрического анализа ($Y = 555$ анализов, $\Sigma La = 643$ анализа) показывает, что их средние содержания соответственно равны 350 и 1440 г/т, а $Y/\Sigma La = 0,24$. Учитывая это, а также данные о содержании РЭЗ в материнских породах (см. табл. 46), можно рассчитывать, что при образовании коры выветривания происходит вынос около 30% иттрия от его первоначального содержания и около 20% лантаноидов, следовательно, иттрий при выветривании более подвижен (табл. 51).

Результаты нейтронно-активационного анализа проб коры выветривания сланцев показывают, что снизу вверх по разрезу одной из скважин закономерно уменьшаются содержания самария, европия, ит-

тербия и лютения; содержания лантана и церия в этом разрезе изменяются незначительно и незакономерно (табл. 52).

Расшифровка состава РЗЭ в пробах из разреза коры выветривания амфиболита рентгеноспектральным методом также показала, что снизу вверх по разрезу групповой состав лантаноидов закономерно изменяется: относительное содержание промежуточных и, особенно, тяжелых лантаноидов уменьшается, а легких — несколько возрастает (табл. 53).

Следовательно, все приведенные данные показывают, что на Кундабайском месторождении выветривание метаморфических пород приводит к некоторому выносу РЗЭ (20—30%) при одновременном изменении их состава — относительном обогащении продуктов выветривания легкими лантаноидами и уменьшении количества ΣY и ΣSc .

При изучении распределения РЗЭ по фракциям и минералам коры выветривания были получены следующие результаты. Химический анализ проб коры выветривания одной из скважин и выделенных из них глинистых фракций показал, что в этих пробах с минералами глинистой фракции связано от 13 до 90,3% ΣTr_2O_3 от валового содержания, в среднем 58,1% (табл. 54). Близкие результаты об относительном количестве РЗЭ, приходящемся в пробах коры выветривания на долю глинистых фракций, получены при анализе материала по скв. 583 рентгенорадиометрическим методом (табл. 55, 56). Рассмотрение этих таблиц показывает также, что глинистые фракции обычно характеризуются более высокими абсолютными содержаниями РЗЭ, чем валовые пробы (по табл. 54 в среднем соответственно 0,066 и 0,044%). Оценка коэффициентов ранговой корреляции между содержаниями РЗЭ в пробах и глинистых фракциях по данным табл. 54 показала, что они связаны положительной корреляционной связью ($\rho = +0,76$, $\rho_{\text{доп}} = 0,62$, $n = 11$). Таким образом, минералы глинистой фракции являются одними из основных носителей РЗЭ в коре выветривания.

По данным термического анализа, глинистая фракция проб коры выветривания представлена каолинитом (преобладающая фаза), галлуазитом и гётитом (в ряде проб его содержание значительно). Выделить мономинеральные фракции собственно глинистых и гидроокисных минералов не удалось, в связи с чем оценить распределение между ними РЗЭ трудно.

Результаты расшифровки состава РЗЭ в глинистых фракциях проб коры выветривания показали, что они имеют состав с максимальными содержаниями на церии и неодиме (табл. 56). По сравнению с измененными выветриванием амфиболитами ΣLa — 58%; ΣY — 31,8%; ΣSc — 10,2% (см. табл. 53) глинистые фракции обогащены элементами группы лантана и обеднены элементами иттриевой и скандиевой групп.

Снизу вверх по разрезу состав РЗЭ в глинистых фракциях закономерно изменяется. Оценка коэффициентов ранговой корреляции содержаний трех групп лантаноидов с положением проб в разрезе выявила наличие линейного тренда — значение ρ для ΣLa , ΣY и ΣSc соответственно равны +0,74, —0,85, —0,88, что выше допустимого $\rho_{\text{доп}} = 0,69$ при $n=0$, следовательно, можно утверждать, что снизу

Таблица 53. Состав РЗЭ в пробах коры выветривания амфиболита (в %), ($\Sigma La = 100\%$)

Порода	Интервал, м	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Кора выветривания	6—10	3,4	43,3	4,4	15,2	8,5	2,6
	18,5—19,5	9,7	23,9	6,9	25,9	13,1	3,9
	23,5—24,5	12,4	37,7	4,9	19,4	6,9	1,9
	24,5—26,0	10,7	20,9	4,6	16,7	10,1	4,1
Среднее		9,1	31,5	5,2	19,3	9,7	3,1
Амфиболит	39,0—39,2	15,1	21,8	5,1	16,0	8,2	1,0

Таблица 54. РЗЭ (ΣTR_2O_3) в пробах коры выветривания и в глинистых фракциях (в %)

Интервал, м	РЗЭ в коре выветривания	РЗЭ в глинистой фракции	Глинистая фракция в коре выветривания	РЗЭ в коре выветривания за счет глинистой фракции	Доля РЗЭ, приходящаяся на глинистую фракцию
13,5	0,021	0,018	67,6	0,012	57,1
16,5—18	0,032	0,05	32,0	0,016	50,0
18,0—19,5	0,037	0,075	35,0	0,026	70,3
19,5—21,0	0,058	0,065	60,0	0,039	67,2
22,5—24,0	0,092	0,11	43,0	0,047	51,1
24,0—25,5	0,028	0,012	47,5	0,0057	20,3
25,5—27,0	0,093	0,21	40,0	0,084	90,3
28,5—30,0	0,062	0,12	33,0	0,039	62,9
30,0—31,5	0,040	0,013	40,0	0,0052	13,0
34,5—35,5	0,022	0,042	41,0	0,017	77,3
35,0—36,0	0,01	0,015	52,0	0,008	80,0
Среднее	0,044	0,066	44,7	0,027	58,1

Таблица 55. РЗЭ ($\Sigma La = La+Ce+Pr+Nd$) в пробах коры выветривания и в их глинистых фракциях (в %)

Интервал, м	РЗЭ в коре выветривания	РЗЭ в глинистой фракции	Глинистая фракция в коре выветривания	РЗЭ в коре выветривания за счет глинистой фракции	Доля РЗЭ, приходящаяся на глинистую фракцию
17—23	0,23	0,176	58,2	0,102	44,3
23—30	0,19	0,127	53,6	0,068	35,7
30—32	0,113	0,085	25,6	0,021	18,6
32—39	0,088	0,149	54,5	0,081	92,0
39—43	0,187	0,357	26,7	0,095	50,8
45—53	0,14	0,18	18,9	0,034	24,2
Среднее	0,158	0,179	39,6	0,067	44,3

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	ΣLa	ΣY	ΣSc
9,5	1,1	5,7	0,9	2,3	0,4	2,2	0,4	66,3	28,3	5,4
10,8	0,9	3,0	0,4	0,7	0,1	0,7	0,1	66,4	32,0	1,6
6,3	1,0	4,6	0,7	2,1	0,4	1,5	0,2	74,4	21,4	4,2
14,9	1,4	6,6	1,2	3,2	0,6	4,4	0,6	52,9	38,3	8,8
10,4	1,1	5,0	0,8	2,1	0,4	2,2	0,3	65,0	30,0	5,0
10,7	1,7	8,2	2,0	5,5	1,0	3,1	0,5	58,0	31,8	10,2

вверх по разрезу относительное количество ΣLa в сумме РЗЭ закономерно возрастает, а количество ΣY и ΣSc уменьшается.

Таким образом, при выветривании метаморфических пород Кундыбайского месторождения минералами глинистой фракции предпочтительнее акумулируются легкие лантаноиды. Очевидно, можно говорить о сорбции РЗЭ глинистыми минералами (каолинит, галлуазит).

РЗЭ акумулируются также входящими в состав глинистой фракции тонкодисперсными гидроокислами железа, что следует из результатов рентгеноспектрального определения РЗЭ в лимонитах, отобранных из легкой фракции минералогических проб. Несмотря на то что эти результаты могут рассматриваться как полуколичественные и содержание лантана в них, вероятно, завышено, они достаточно показательны (табл. 57). Содержание РЗЭ в лимонитах достигает во всяком случае 0,1% и РЗЭ имеют цериевый состав.

В тяжелой фракции проб коры выветривания Кундыбайского месторождения, как установлено нами, РЗЭ содержится в новообразованных собственных редкоземельных минералах (чёрцит, бастнезит и др.), а также в остаточных акцессорных минералах (апатит, гранат, сфен и др.).

Химический состав апатита (среднее из двух анализов, %): $SiO_2 = 0,84$; $TiO_2 = 0,07$; $Al_2O_3 = 0,75$; $Fe_2O_3 + FeO = 0,68$; $MnO = 0,05$; $MgO = 0,1$; $CaO = 54,2$; $\Sigma TR_2O_3 + ThO_2 = 0,29$; $P_2O_5 = 40,6$; $H_2O^\pm = 0,18$; $F = 3,18$; $O_2 = 1,3$; сумма — 99,61 (аналитик В.А. Архангельская, ИМГРЭ). По составу минерал соответствует фторапатиту. По данным рентгеноспектрального анализа, содержание РЗЭ в апатитах составляет 0,04—0,39% при их существенно цериевом составе (табл. 58).

Возможная роль апатита как носителя РЗЭ может быть показана на примере пробы 222. В ней содержится 0,16% апатита. При среднем содержании РЗЭ в апатите 0,21% на его долю приходится всего 0,2% от суммарного количества РЗЭ в данной пробе. Поскольку содержание апатита в изученных нами пробах коры выветривания не превышает 0,79%, можно считать, что доля апатита как носителя РЗЭ в лучшем случае вряд ли превышает 1—3%. Очевидно также, что роль таких минералов, как гранат, сфен и др., которые содержатся в пробах в незначительном количестве, также весьма мала.

Таблица 56. Состав РЗЭ в глинистых фракциях проб коры выветривания, скв. 10011 (в%), ($\Sigma \text{Ln} = 100\%$), рентгеноспектральный анализ

Интервал опробования, м	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
14,5—15	21,8	37,0	5,2	17,5	4,0	1,2	4,4
18—19,5	12,6	34,3	5,7	21,8	5,4	1,8	5,9
19,5—21	18,1	42,5	5,6	20,7	4,3	1,3	3,6
21—22,5	12,6	27,2	5,8	21,0	6,8	2,4	7,1
22,5—24	18,0	34,0	5,4	20,0	4,6	1,3	5,0
24—25,5	10,9	21,8	5,4	20,3	7,4	2,5	9,4
25,5—27	14,2	22,7	4,4	14,4	4,7	1,6	9,1
27,5—30	21,2	25,2	5,2	19,9	4,8	2,0	6,6
30—31,5	15,2	24,6	4,4	15,2	5,4	1,7	8,2
Среднее	16,1	29,9	5,2	19,0	5,3	1,8	6,6

Таблица 57. Содержание РЗЭ в лимонитах из коры выветривания (в%)

Номера проб	La	Ce	Pr	Nd	Номера проб	La	Ce	Pr	Nd
					153	0,3	0,1	0,02	0,07
155	0,3	0,1	0,02	0,05	163	0,2	0,05	—	0,01
157	0,3	0,6	0,02	0,05	166	0,1	0,02	—	—

Таблица 58. Содержание РЗЭ в апатитах из коры выветривания (в%)

Номера проб	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Сумма
16/77	0,09	0,17	—	0,08	0,05	—	0,39
29/76	0,01	0,06	—	0,03	0,03	—	0,13
34/76	0,05	0,12	0,02	0,07	0,01	0,02	0,29
63/76	—	0,02	—	0,01	—	0,01	0,04

Основными носителями РЗЭ в тяжелой фракции проб являются собственно редкоземельные минералы. Так, в пробе 232 содержится 0,1% чёрчита и 0,05% бастнезита. При содержании в этих минералах 47,7 и 74,7% $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$ за их счет в пробе содержится соответственно 0,048 и 0,039% $\Sigma \text{Tr}_2\text{O}_3$. Следовательно, доля этих минералов в аккумуляции РЗЭ составляет 25,4 и 20,5%, или суммарно 45,9% от валового содержания в пробе (0,19%). Расчеты показывают, что на долю глинистой фракции в этой пробе приходится 35,7% РЗЭ; на долю прочих минералов, в основном из легкой фракции, — 18,4%.

В пробе 225 содержится 0,12% чёрчита. Расчет показывает, что на его долю приходится 25,2% от суммарного количества РЗЭ. В шести пробах из скв. 10011 содержание чёрчита колеблется от 0,0034 до 76

Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	ΣLa	ΣY	ΣSc
0,6	3,7	0,6	2,1	0,2	1,5	0,2	81,5	14,5	4,0
1,0	5,8	0,9	2,1	0,3	1,8	0,6	74,4	20,8	4,8
0,5	1,6	0,4	1,0	—	0,4	—	86,9	11,7	1,4
1,2	7,3	1,3	3,9	0,6	2,2	0,6	66,6	26,1	7,3
0,8	4,5	0,8	3,1	0,4	1,7	0,4	77,4	17,0	5,6
1,7	9,4	2,0	5,0	0,5	3,2	0,5	58,4	32,4	9,2
1,4	9,1	1,9	6,3	0,9	7,9	1,4	55,7	27,8	16,5
1,0	5,4	1,1	3,6	0,5	2,9	0,6	71,5	20,9	7,6
1,4	8,7	1,8	7,0	0,2	5,4	0,8	59,4	27,2	13,4
1,2	6,2	1,2	3,8	0,4	3,0	0,6	70,0	22,2	7,8

0,04%. Расчетами установлено, что на долю чёрчита в этих пробах приходится 3,2—70% (в среднем 40,2%) от валового содержания РЗЭ.

Таким образом, РЗЭ в коре выветривания в основном связаны с минералами глинистой фракции и с собственными редкоземельными минералами. Их относительное значение колеблется в широких пределах в зависимости от колебаний содержания редкоземельных минералов в коре выветривания. Ниже приводится характеристика этих минералов.

При минералогическом изучении проб обнаружены акцессорные ксенотит, монацит, рабдофантит, бастнезит и новые водные фосфаты редких земель. Из этих минералов лишь монацит и бастнезит встречаются в неизмененных выветриванием породах (преимущественно в сланцах) в количествах, не превышающих 0,3 г/т. Остальные минералы найдены только в пробах коры выветривания.

Ксенотит характерен для коры выветривания сланцев, в меньшей степени — для коры выветривания гнейсов (максимум 244 г/т); он встречается в виде мелких, бесцветных, неправильной формы зерен с жирным блеском. Кундыбайские ксенотиты по составу лантаноидов являются комплексными минералами с примерно равным относительным содержанием лантаноидов иттриевой и скандиевой групп (табл. 59), среди которых преобладают иттербий и диспрозий.

Монацит встречается в виде слегка округлых медово-желтых и светло-желтых, прозрачных, с жирным блеском зерен. Наибольшее его содержание (до 150 г/т) обнаружено в коре выветривания гнейсов. В тесном срастании с монацитом встречается рабдофантит. Иногда можно наблюдать полные псевдоморфозы рабдофантита по монациту. Состав РЗЭ в монаците и рабдофантите селективно цериевый, причем рабдофантит как продукт изменения монацита характеризуется большим относительным содержанием группы лантана (табл. 60).

Бастнезит встречается в коре выветривания амфиболитов и гнейсов в охристо-гиббсит-каолинитовой зоне, по своим свойствам отличается от бастнезитов, изучавшихся другими исследователями. Судя

Таблица 59. Состав РЗЭ в ксенотиме, рентгеноспектральный анализ (в%), ($\Sigma \text{Ln} = 100\%$)

Номера проб	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
1	2,9	6,2	1,0	3,3	4,2	1,6	13,7	2,3	18,3
2	1,4	3,5	0,5	2,0	3,8	1,4	16,5	0,3	25,0

Таблица 59 (окончание)

Номера проб	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	ΣLa	ΣY	ΣSc
1	3,3	13,7	3,3	22,9	3,3	13,4	43,4	43,2
2	5,6	17,4	1,8	19,6	0,2	7,4	52,6	40,0

Таблица 60. Состав РЗЭ в монацитах и рабдофанитах, рентгеноспектральный анализ (в%), ($\Sigma \text{Ln} = 100\%$)

Минерал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Монацит	22,7	44,4	5,1	16,1	4,1	1,3	2,9	0,4
Рабдофанит	18,3	40,0	6,4	23,3	4,7	—	5,8	—
	23,5	51,0	3,8	20,0	1,7	—	—	—

Таблица 60 (окончание)

Минерал	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	ΣLa	ΣY	ΣSc
Монацит	1,3	—	1,4	0,3	—	88,3	10,0	1,7
Рабдофанит	—	1,0	—	0,2	0,3	88,0	11,5	0,5
	—	—	—	—	—	98,3	1,7	—

по формам выделения, бастнезит имеет явно гипергенное происхождение — он образует ооиды не более 1—2 мм в диаметре, которые часто срастаются группами по 2—3 штуки.

Бастнезит обнаружен нами не только в пробах коры выветривания, но и в ассоциации с гипергенными гидроокислами марганца (образующими натечные формы и пленки между зернами кварца), развивающимися по трещинкам в кварцевом прожилке.

Ооиды характеризуются либо однородным микрозернистым строением, либо прозрачным голубым ядром и микрозернистой оболочкой. Под микроскопом видно, что выделения бастнезита в ооидах ассоциируют с гидроокислами железа. Часто наблюдаются сростки ооидов с зернами рутила, кварца и слюды (рис. 23), зерна рутила как бы пронизывают ооиды.

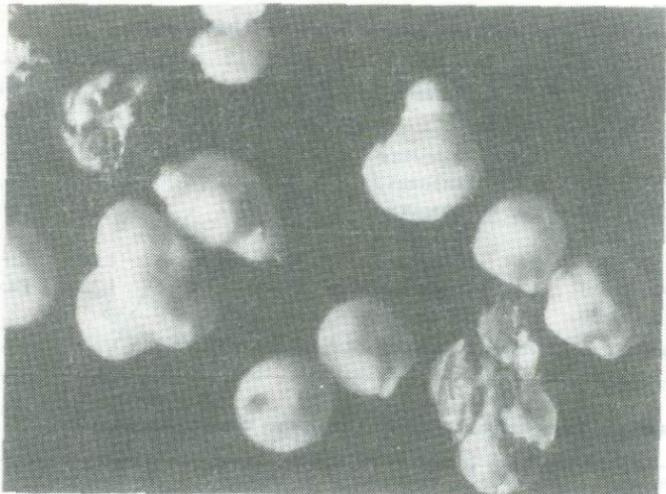


Рис. 23. Формы выделений бастнезита: сростки с рутилом и биотитом. Увел. 55

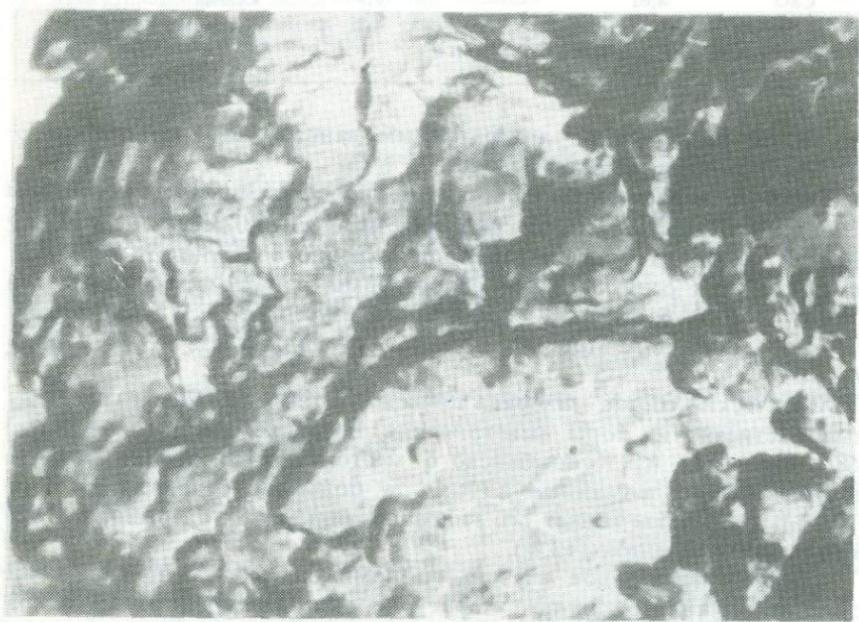


Рис. 24. Электронно-микроскопический снимок бастнезита. Одноступенчатая угольная
реплика. Увел. 7500

Судя по электронно-микроскопическим снимкам бастнезита, для минерала характерны пластинчатые формы (рис. 24). Цвет бастнезита серо-белый, иногда розоватый, желтоватый, блеск стеклянный. Хрупкий. Оптические свойства: одноосный, положительный, $Ne = 1,717$, $No = 1,630$, $Ne - No = 0,087$. Уд. масса бастнезита 3,08, что ниже, чем его

Таблица 61. Расчет рентгенограммы порошка Nd-бастнезита

N линий	<i>hkl</i>	I	<i>d</i>	Линий	N линий	<i>hkl</i>	I	<i>d</i>	Линии
1		40	7,18	Размытая	7	301	60	1,99	Очень широкая
2	002	40	4,77	Широкая	8	302	30	1,86	То же
3	110	80	3,52	Возможно двойная	9	222	5	1,64	"
4	112	100	2,83	Широкая	10	304	5	1,54	Широкая
5	004	10	2,41	Очень широкая	11		5	1,32	Размытая
6	300	50	2,02	То же					

Условия съемки: ДРОН-1; λ_{Cu} ; аналитик В.В. Капцов, ИМГРЭ.

Таблица 62. Химический состав бастнезита из коры выветривания

Компоненты	Мас. %	Компоненты	Мас. %	Компоненты	Мас. %
TR_2O_3	59,92	CO_2	22,68	$-\text{O}=\text{F}_2$	1,77
CaO	4,61	H_2O^\pm	10,9	Сумма	99,97
MgO	0,5	F	4,2		

Примечание. Аналитик А.В. Быкова, ИМГРЭ.

уд. масса, известная по литературным данным. Микротвердость $\sim \sim 130$ кг/мм² при нагрузке 15—20 г.

Результаты расчета рентгенограммы порошка минерала приведены в табл. 61. Параметры решетки бастнезита ($a_0=7,02\pm0,07$ Å, $c_0=9,54\pm0,08$ Å) несколько ниже параметров эталонного бастнезита по ASTM ($a_0=7,112$ Å и $c_0=9,774$ Å) и сопоставимы с параметрами решетки гипергенного Y-bastnезита из Монголии, изученного Е.И. Семеновым: $a_0=6,95$ Å, $c_0=9,56$ Å. Пространственная группа бастнезита D_{3h}^4 —P62c, $V_0=407$ Å.

Химический состав минерала приведен в табл. 62. Как и гипергенный бастнезит из коры выветривания щелочных сиенитов (Сибирь) [68], бастнезит из Кундыбайского месторождения характеризуется пониженным содержанием $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ и большим содержанием H_2O (10,9%), что подтверждает его гидратированность. Содержание фтора в бастнезите невелико (4,2%).

Состав лантаноидов изученного нами бастнезита по сравнению с составом лантаноидов по литературным данным приведен в табл. 63. Фигуративные точки первичных бастнезитов из разных типов пород укладываются в поле селективных цериевых составов (рис. 25). Вариации составов гипергенных бастнезитов более значительны. Наряду с селективно цериевыми бастнезитами выделяются разности, обогащенные лантаноидами иттриевой и скандиевой групп. К ним относятся изученные Е.И. Семеновым [69] иттриевые бастнезиты, а также наиболее обогащенный промежуточными и тяжелыми лантаноидами иттриевый бастнезит Д.А. Минеева [44] — продукт гипергенного изменения гагаринита.

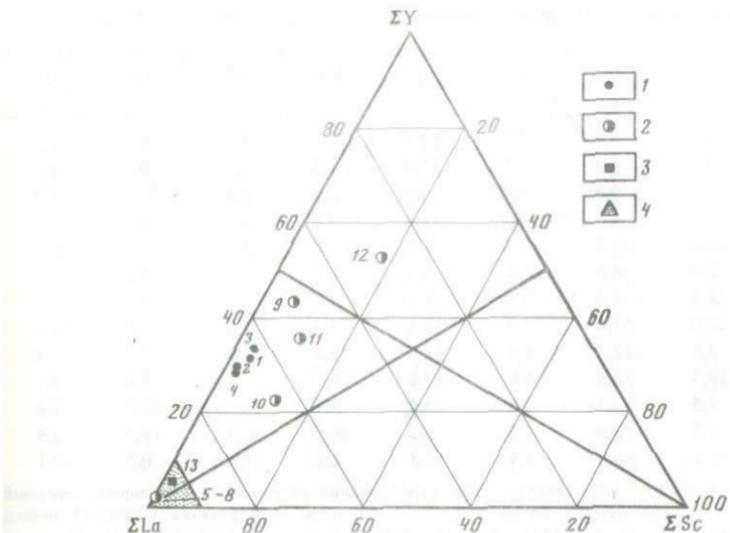


Рис. 25. Групповой состав лантаноидов в бастнезитах

1 — гипергенный Nd-бастнезит; 2 — гипергенный бастнезит (по литературным данным); 3 — средний состав бастнезитов по 25 анализам; 4 — поле обычных составов первичных бастнезитов
Номера точек на диаграмме соответствуют номерам анализов в табл. 3

В групповом составе лантаноидов изученного нами минерала в отличие от всех других известных бастнезитов (как гипергенных, так и первичных) почти полностью отсутствует церий, очень высоко содержание неодима (41—45%) и необычно высоко содержание европия (2,2—3,8%). Резкий дефицит церия объясняется, вероятно, переходом Ce^{3+} в Ce^{4+} в условиях окислительной среды. Эти особенности состава РЗЭ в изученном нами минерале позволяют выделить его в качестве самостоятельной разновидности — неодимового бастнезита.

Чёрчит является наиболее распространенным на месторождении РЗЭ-минералом. Находится он исключительно в коре выветривания, образованной по всем исходным породам.

Формы выделения чёрчита очень разнообразны. Выделяются шесть форм чёрчита (рис. 26). Чёрчты первых трех и пятой форм (рис. 26, а—в) имеют микро- или мелкозернистое строение, при раздавливании рассыпаются в порошок. Цвет зависит от примазок или включений гидроокислов железа и марганца — в основном он белый, бежевый с розоватым или желтоватым оттенком, и только чёрчит четвертой формы (рис. 26, г) полупрозрачен или вообще бесцветен. Шестая форма чёрчита имеет светло-коричневый цвет за счет гидроокислов железа. Гидроокислы железа, как правило, проникают внутрь ооидов, а гидроокислы марганца образуют только корки или примазки на зернах.

Излом чёрчита раковистый, блеск матовый, стеклянный, размер зерен не превышает 0,6 мм. Уд. масса 3,73, твердость по шкале Мооса 3. Микротвердость, определенная на приборе ПМТ-3 при нагрузке 15—

Таблица 63. Состав лантаноидов в бастнезитах (в%), ($\Sigma La = 100\%$)

Номера образцов	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
1	13,7	0,4	7,3	43,1	11,8	2,4	12,6	1,2
2	14,3	0,3	7,8	45,0	11,5	2,2	10,5	1,1
3	12,9	0,5	8,2	41,0	12,6	3,8	12,9	1,0
4	17,1	—	4,7	47,4	9,8	2,2	12,0	—
5	39,0	44,8	3,3	11,0	0,8	0,1	0,5	0,1
6	22,0	44,0	4,0	23,0	0,6	—	0,5	—
7	28,0	51,0	4,8	14,0	1,0	0,1	0,5	—
8	22,0	51,0	5,3	19,0	1,4	0,1	0,9	0,1
9	3,8	19,2	4,8	21,8	16,4	1,0	12,3	1,9
10	10,3	31,2	6,0	17,0	6,5	0,7	5,0	1,1
11	7,5	23,4	3,4	16,4	8,4	—	10,4	1,6
12	4,7	13,6	2,6	6,6	10,5	0,6	16,3	2,8
13	31,4	48,0	4,4	13,3	1,3	0,05	0,6	0,1

1—4 — гипергенный Nd-bastnезит из коры выветривания метаморфических пород. Северный Казахстан; 5—12 — гипергенные бастнезиты (5 — из коры выветривания щелочных пород, 6 — по паризиту, 7 — по кордилиту, 8 — по хуанхиту, 9 — по гадолиниту, 10, 11 — по Y-бритолиту, 12—Y-bastnезит по гагариниту); 13 — гипогенные бастнезиты (среднее по 25 анализам); 1—4 — материалы автора, 5—11 по [69], 12 по [44], 13 по [41].

	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	ΣLa	ΣY	ΣSc
	4,1	0,5	2,0	0,2	0,6	0,1	64,5	32,6	2,9
	4,2	0,7	1,7	0,2	0,4	0,1	67,4	30,2	2,4
	3,1	0,9	1,4	0,6	0,9	0,2	62,6	34,3	3,1
	3,1	0,6	2,5	0,1	0,5	—	69,2	27,7	3,1
	0,3	—	0,1	—	—	—	98,1	1,8	0,1
	0,1	—	—	—	—	—	98,8	1,2	—
	0,3	—	—	—	—	—	98,1	1,9	—
	0,2	—	—	—	—	—	97,3	2,7	—
	8,2	1,9	4,1	0,6	3,4	0,6	49,6	41,7	8,7
	8,0	1,7	5,7	0,9	5,0	0,9	64,5	23,0	12,5
	14,0	1,4	6,1	1,4	6,0	—	50,7	35,8	13,5
	20,6	3,7	10,6	0,9	5,8	0,7	27,5	54,5	18,0
	9,4	0,05	0,2	0,03	0,15	0,02	97,1	2,5	0,4

Таблица 64. Расчет рентгенограммы порошка водных фосфатов РЗЭ (Кундыбайское месторождение)

Чёрчит		Y-рабдофенит		Чёрчит		Y-рабдофенит	
I	d	I	d	I	d	I	d
2,5	6,12	2	8,47	1,5	1,452	1,5	2,03
2	4,41	5,25	7,44	1	1,307	1,5	1,946
3,5	3,49	1,5	4,66	1	1,269	1	1,904
10	3,02	1	4,40	1	1,251	2,5	1,839
7	2,82	10	4,16		2,5	1,804	
2	2,28	1	3,97		3	1,762	
7	2,15	1,5	3,68		2	1,630	
1	2,01	1	3,15		2	1,584	
3	1,920	8	2,98		1,5	1,550	
9	1,858	5	2,81		1,5	1,520	
2,5	1,745	5	2,60		1,5	1,483	
2,5	1,705	1	2,49		1	1,430	
2,5	1,672	1	2,41		2	1,366	
1,5	1,544	1	2,34		1	1,337	
1,5	1,485	1,5	2,15		1	1,315	

Условия съемки: $2R=57$, 3, λFe .

20 г в разноориентированных сечениях зерен составляет 75—107 кг/м² (среднее из 10 замеров — 89 кг/м²). Минерал двусостой, оптически положительный, $Ng = 1,650 \pm 0,002$, $Np = 1,620 \pm 0,002$, $Ng-Np = 0,03$. Дифференциальная кривая нагревания чёрчита имеет эндотермический эффект в интервале 225—335°С (рис. 27).

Чёрчит был исследован под электронным микроскопом просвечивающего типа марки "ТЕСЛА" БС-242 двумя методами: суспензии в воде и одноступенчатых угольных реплик. Чёрчитовые частицы в суспензии представлены удлиненными (0,5—10 мкм) кристаллами. Мелкие изометричные полупрозрачные чешуйки, вероятнее всего, состоят из глинисто-слюдистой массы (рис. 28). Одноступенчатые угольные реплики отделялись от зерен чёрчита путем его растворения в HF. Как видно на рис. 28, а, б, чёрчит представлен удлиненно-пластинчатыми кристаллами (0,5—12 мкм), ширина которых колеблется от 0,2 до 2,0 мкм; в поперечнике кристаллы имеют форму прямоугольника. На более крупных кристаллах хорошо видны пластинчатые поверхности и срастания их в радиально-лучистые агрегаты (рис. 28, в).

Расчет рентгенограммы порошка приведен в табл. 64. Разные по форме, цвету и составу лантаноидов чёрчиты дают характерные для этого минерала дебаеграммы, близкие к ксенотимовой (при прокаливании до 900°С).

В шлифах выделения чёрчита имеют округлую форму, окружены слюдами и гидроокислами железа; последние видны и в центре ооида (рис. 29).

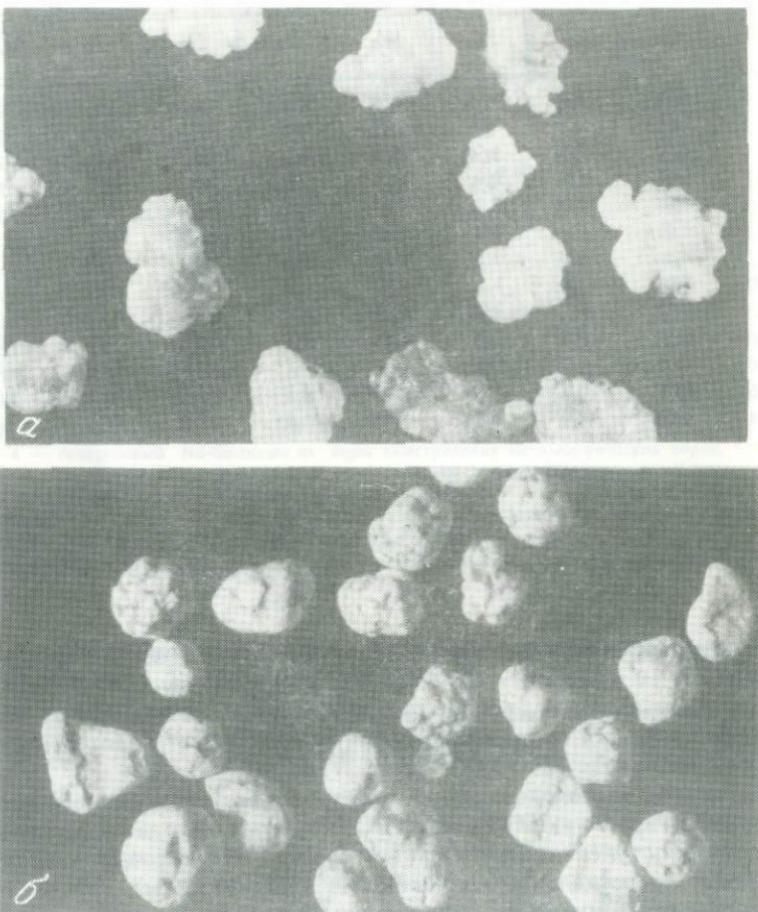


Рис. 26. Формы выделений чёрчита

a — агрегативно-почковато-уплощенная; *б* — округло-агрегативная со сглаженной поверхностью; *в* — остроугольная обломочная; *г* — округлая с ярко выраженным почками на поверхности; *д* — уплощенная с явно кристаллической структурой; *е* — пойчатая

Результаты химических анализов чёрчитов приведены в табл. 65. Колебания химического состава минерала незначительны, а содержания TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 обусловлены механическими примесями, что подтверждается при просмотре проб под бинокуляром и в шлифах под микроскопом. Кальций замещает редкие земли. Если исключить механические примеси, то содержания (%) ΣTR_2O_3 в чёрчите составляют 51—53, P_2O_5 — 31,8—33,0, H_2O — 14,7—18,1. По химическому составу изученные нами чёрчиты близки к чёрчитам из других регионов. В то же время по составу лантаноидов среди них могут быть достаточно четко выделены две разновидности — обычный чёрчит, близкий к чёрчитам из

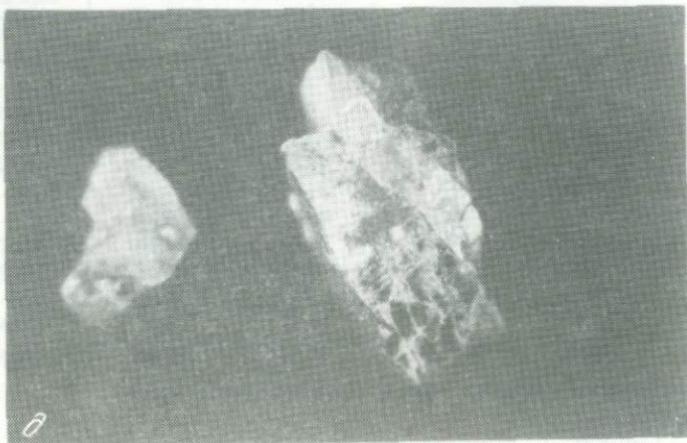
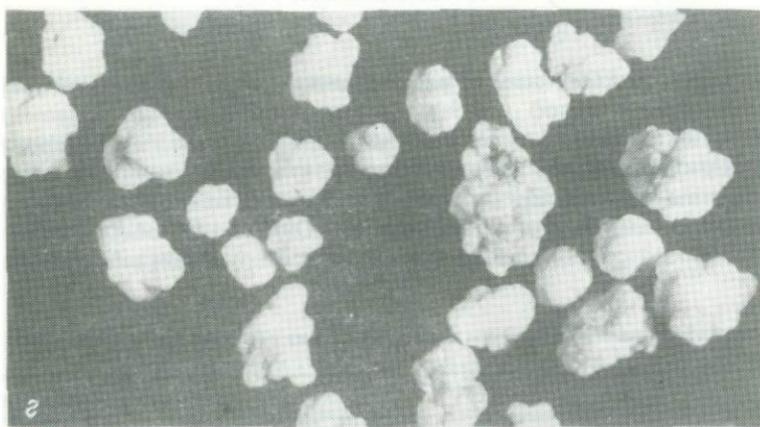
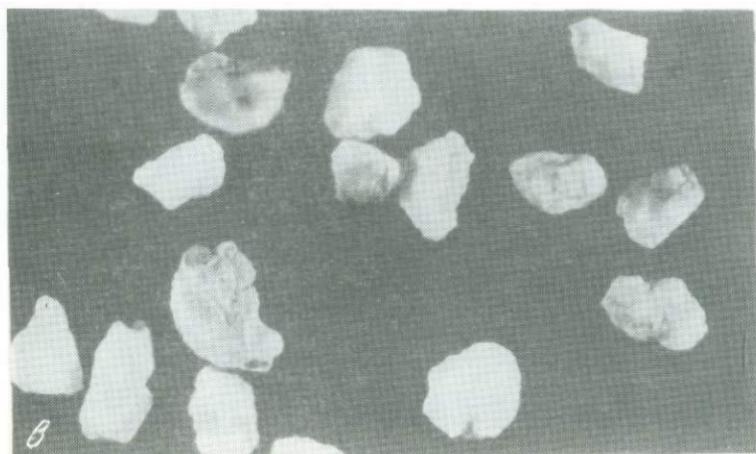


Рис. 26 (продолжение)

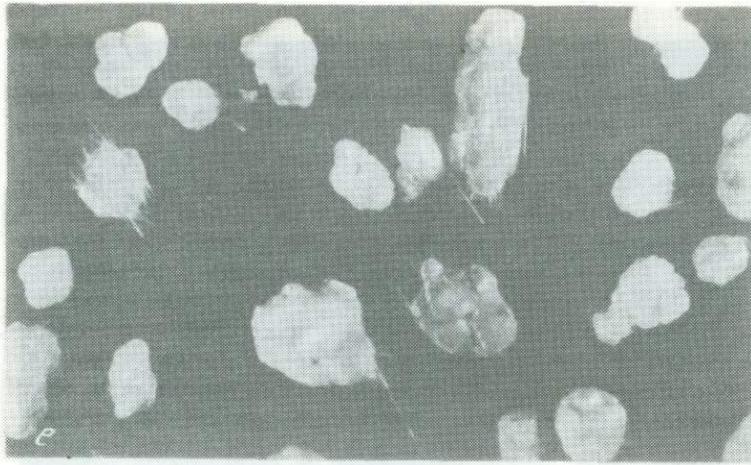


Рис. 26. (окончание)

других регионов, и новая разновидность — неодимовый чёрцит (Nd -чёрцит).

Обычный чёрцит имеет комплексный состав лантаноидов с преобладанием иттриевой группы и с низким относительным содержанием группы лантана. Среди индивидуальных лантаноидов максимумы содержаний чаще всего приходятся на Dy , Yb , Gd и Er (табл. 66). Колебания содержаний лантаноидов внутри групп незначительны. По

Таблица 65. Химические анализы фосфатов РЗЭ из различных месторождений (в %)

Оксиды	Чёрцит			Nd-чёрцит	Y-рабдофанит
	Кундыбайское				
	1	2	3	4	5
TiO_2	—	Сл.	—	0,14	—
SiO_2	3,75	3,3	4,79	4,03	4,86
Al_2O_3	0,81	—	—	—	1,97
Fe_2O_3	0,63	1,47	1,87	0,36	0,90
MgO	Следы	—	—	—	—
CaO	0,1	—	—	1,2	—
TR_2O_3	47,92*	49,80	47,42	57,0	47,57**
P_2O_5	30,0	31,0	29,61	35,18	27,87
П.п.п.	—	—	—	—	—
H_2O	16,48	14,0	15,95	2,0	15,54
Сумма	99,69	99,57	99,64	99,91	99,01

1—5 — материал автора; 6 — [60]; 7, 8 — [29]; 9 — [50]; 10 — [19]; 11 — [81].

* В том числе 27,0% Y_2O_3 .

** В том числе 4,78% Y_2O_3 .

среднему радиусу иона лантаноидов их состав в чёрчите эквивалентен тербию.

Литературные данные о составе лантаноидов в чёрчите крайне малочисленны. Чёрцит из коры выветривания одного из щелочных массивов Сибири [50] характеризуется иттриевым составом с диспрозиевым максимумом; аналогичный состав имеет чёрцит из Приморья [29]. Известно также, что чёрчты из Вирджинии (США) и Баварии (ФРГ) характеризуются иттербийевым и эрбийевым максимумами, тогда как чёрцит из Корнуолла (Англия) содержит много цериевых земель.

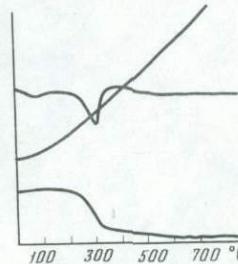


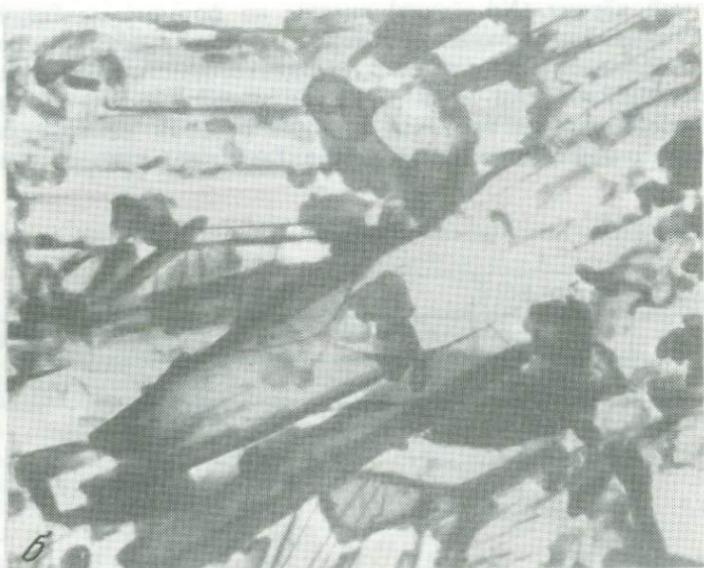
Рис. 27. Дифференциальные кривые нагревания чёрчита

Выделенный нами в качестве самостоятельной разновидности **неодимовый чёрцит** (Nd -чёрцит) внешне по формам выделения, по характеру кривой нагревания, а также по валовому химическому составу (см. табл. 65) близок к чёрчitu. Следует, однако, отметить более высокое содержание STR_2O_3 в Nd -чёрчите. Низкое содержание H_2O в минерале, очевидно, объясняется тем, что он был отобран из концентрата, просушенного при высокой температуре. Так же как и обычный чёрцит

Вейншенкит	Чёрцит					
	Средний Урал	Приморье		Сибирь	Бавария	Корнуолл
		6	7	8	9	10
—	—	—	—	—	—	—
—	5,87	—	—	2,48	—	1,43
—	5,82	6,33	0,49	—	—	1,55
—	2,27	2,43	0,89	—	—	—
—	0,7	0,75	—	—	—	—
—	0,54	0,58	1,09	—	—	—
51,12	44,6	47,77	47,99	52,9	50,41	—
33,16	25,52	27,33	33,35	31,1	31,1	—
—	—	—	—	0,23	—	—
16,0	15,4	17,77	15,69	15,96	15,29	—
100,28	100,72	102,36	101,98	100,19	99,78	—



a



b

Рис. 28. Электронно-микроскопический снимок чёрчита: *a,b* — удлиненно-пластинчатые кристаллы, *в* — радиально-лучистые агрегаты. Одноступенчатые угольные реплики. Увел. 7500

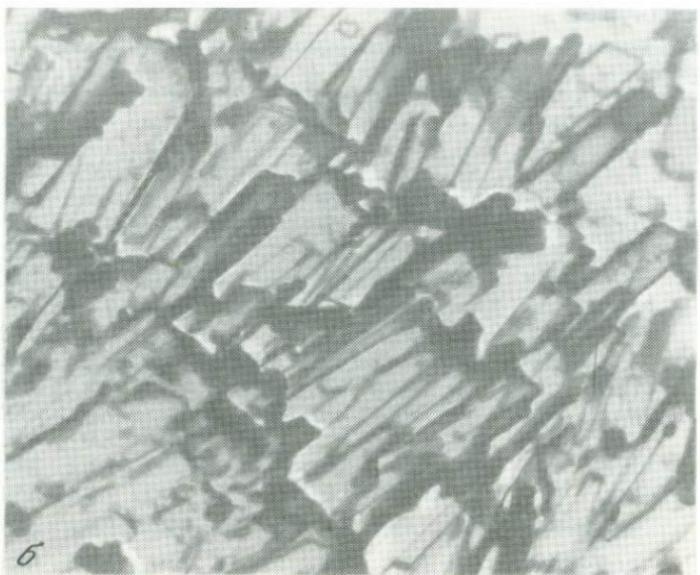


Рис. 28 (окончание)

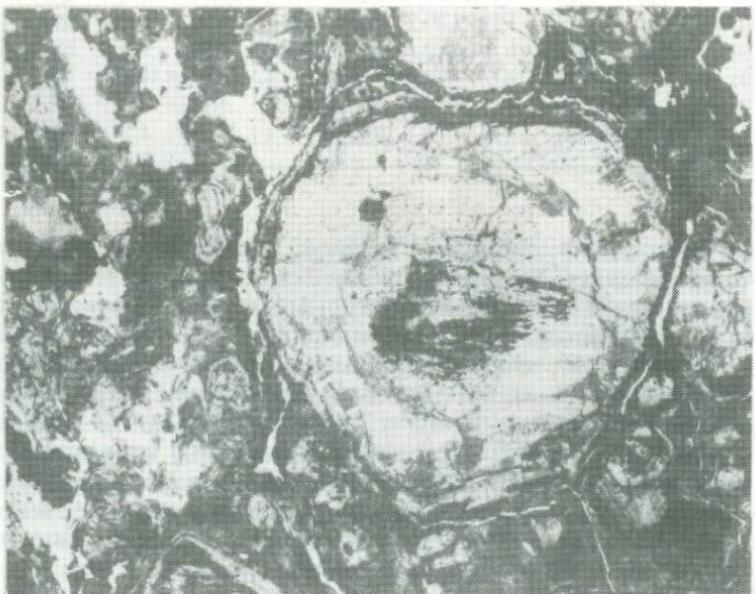


Рис. 29. Зерно чёрчита, окаймленное коркой гидроокислов железа, с анализатором.
Увел. 25

Таблица 66. Состав лантаноидов в редкоземельных фосфатах из коры выветривания (%)
($\Sigma \text{Ln} = 100\%$)

Номера проб	Минерал	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	
1	Чёрчит	3,4	4,3	—	2,6	3,4	2,0	16,4	
2		2,6	0,9	1,0	4,2	5,2	2,2	17,5	
3		0,9	1,2	0,9	5,0	7,4	2,1	21,8	
4		1,1	1,9	0,9	5,7	7,1	1,8	21,1	
5		3,0	3,2	1,2	4,2	6,0	1,8	15,3	
6		3,2	3,7	1,7	4,7	6,7	1,7	12,7	
7		3,1	3,2	1,1	3,5	5,7	1,8	17,0	
8		4,3	3,2	—	7,0	5,8	0,6	18,3	
9		2,9	6,7	—	3,8	8,7	1,9	21,3	
10		0,5	1,1	0,9	5,7	7,1	3,1	21,1	
11		0,6	1,3	0,9	5,3	6,6	2,9	20,7	
12		0,3	1,1	0,9	4,8	6,3	2,7	20,0	
13		0,5	1,1	0,9	5,7	7,5	2,9	21,1	
14		0,5	0,9	1,0	5,4	7,2	2,3	16,9	
15		0,6	1,0	1,1	5,4	7,2	2,5	17,0	
	Среднее	1,8	2,3	0,8	4,8	6,5	2,1	18,6	
16	Nd-чёрчит	6,1	18,1	—	6,1	3,6	1,8	9,0	
17		1,7	1,7	0,4	28,7	3,8	2,3	11,0	
18		7,1	16,7	1,2	7,6	4,3	2,0	14,1	
19		11,6	8,2	3,4	18,5	6,9	2,1	13,3	
20		7,2	6,4	3,8	14,0	8,6	2,8	16,8	
21		4,4	13,1	2,7	13,8	9,5	2,1	20,7	
22		5,2	13,0	—	15,4	10,1	3,2	7,1	
23		5,2	9,6	3,1	8,7	7,0	2,7	8,7	
	Среднее	6,1	10,8	1,8	14,1	6,7	2,3	12,5	

после прокаливания при 900°C в течение 40 мин, он дает рентгенограмму ксенотима. Однако Nd-чёрчит отличается от других, установленных нами водных РЗЭ-fosfataх некоторыми физическими свойствами, главным образом спектром лантаноидов. Размер зерен 0,01—0,5 мм, уд. масса 3,12—3,15, твердость по шкале Мооса 3,2. Микротвердость составляет 6,5—148 кг/мм² (среднее 110 кг/мм² по 7 замерам). Двойственный, положительный: $Ng = 1,638$; $Np = 1,612$; $Ng - Np = 0,026$, $cNg = 23—27^{\circ}$. Nd-чёрчит по форме выделений не отличается от обычного чёрчита. В иммерсии часто наблюдается радиально-лучистая структура зерен. Размер кристаллов, слагающих агрегаты, не превышает долей миллиметра. Судя по электронно-микроскопическому снимку минерала, кристаллы имеют пластинчатую форму (рис. 30).

В отличие от обычного чёрчита Nd-чёрчит характеризуется полным комплексным составом лантаноидов с примерно равным содержанием ΣLa , ΣY и ΣSc (см. табл. 66). По среднему эффективному радиусу лантаноидов он соответствует европию. Среди редких лантаноидов количественно преобладает неодим или (реже) церий.

Содержание иттрия в изученных чёрчитах было определено коли-

	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	ΣLa	ΣY	ΣSc	Средний r_{La}
	2,6	18,1	6,0	16,4	2,6	19,8	3,4	10,3	47,5	42,2	0,935
	3,0	18,4	5,8	15,4	3,0	17,5	3,3	8,7	52,1	39,2	0,935
	2,9	19,9	6,5	13,6	2,0	13,2	2,6	8,0	60,6	31,4	0,937
	2,7	19,5	6,6	13,3	2,0	13,3	3,0	9,6	58,8	31,6	0,942
	3,0	19,5	5,4	16,0	2,6	16,1	2,7	11,6	51,0	37,4	0,934
	2,8	20,5	5,4	15,6	2,6	16,6	3,0	13,3	49,5	37,2	0,935
	3,1	20,0	5,6	15,9	2,3	15,9	2,8	10,9	53,2	35,9	0,934
	2,5	18,3	5,1	15,2	2,5	13,9	3,0	14,6	50,8	34,6	0,937
	1,9	21,3	3,8	14,3	1,0	11,5	1,9	13,4	57,9	28,7	0,975
	2,6	20,1	5,0	12,5	3,1	13,8	3,4	8,2	59,0	32,8	0,933
	2,6	20,0	5,3	12,5	3,1	14,5	3,7	8,1	58,1	33,8	0,931
	2,6	20,6	5,4	13,0	3,5	15,2	3,6	7,1	57,6	35,3	0,928
	2,5	20,8	5,0	12,3	3,1	13,5	3,1	8,2	59,8	32,0	0,934
	2,7	20,6	5,4	15,4	3,8	14,5	3,4	7,8	55,1	37,1	0,928
	2,6	20,4	5,4	15,4	3,9	14,1	3,4	8,1	55,1	36,8	0,929
	2,6	19,8	5,4	14,5	2,8	14,9	3,0	9,8	55,0	35,0	0,935
	3,0	10,8	3,0	12,4	3,0	15,1	—	30,3	39,2	30,5	1,001
	2,4	14,0	4,1	13,5	1,9	12,4	2,0	32,6	37,6	29,8	0,957
	—	14,9	4,1	13,5	1,8	10,8	1,9	32,6	39,4	28,0	0,970
	2,1	12,0	3,3	9,5	1,1	6,9	1,1	41,7	39,7	18,6	1,006
	1,8	12,2	3,2	9,1	1,6	10,0	2,5	31,4	45,4	23,2	0,973
	2,7	14,3	3,5	6,0	1,2	5,2	0,8	34,0	52,8	13,2	0,983
	2,3	13,0	3,3	14,8	1,4	10,7	0,5	33,6	39,0	27,4	0,971
	2,8	16,5	5,6	13,9	1,7	13,0	1,5	26,6	43,2	30,2	0,958
	2,2	14,5	3,8	11,5	1,8	10,6	1,3	32,8	42,0	25,2	0,977

чесвенным спектральным методом (табл. 67). Содержание Y_2O_3 в сумме TR_2O_3 максимально в чёрчите и несколько меньше в Nd-чёрчите, так же как и отношения $\text{Y}/\Sigma \text{La}$. Некоторые сводные данные об изученных водных фосфатах РЗЭ приведены в табл. 68. Судя по данным табл. 67, в соответствии с ростом иттриевости от Nd-чёрчита к чёрчitu возрастает уд. масса, уменьшаются твердость и микротвердость, возрастают отношения $\text{Y}/\Sigma \text{Ln}$ и La/Ce . При сопоставлении составов водных фосфатов РЗЭ, имеющих структуру ксенотима, обращает на себя внимание то, что промежуточные между чёрчитом и Nd-чёрчитом разности с содержаниями лантаноидов группы лантана (ΣLa) 15—27% полностью отсутствуют (чёрчит 7,1—14,6%, Nd-чёрчит 26,6—41,7%). Из-за трудности визуального различия чёрчита и Nd-чёрчита при массовом минералогическом анализе содержание Nd-чёрчита в пробах не может быть точно определено. Однако, поскольку большая часть из детально исследованных нами монофракций (с определением состава РЗЭ, физических свойств) соответствует обычному чёрчиту, можно полагать, что и в рудах в целом этот минерал преобладает.

К гипергенным водным фосфатам РЗЭ в изученных корах

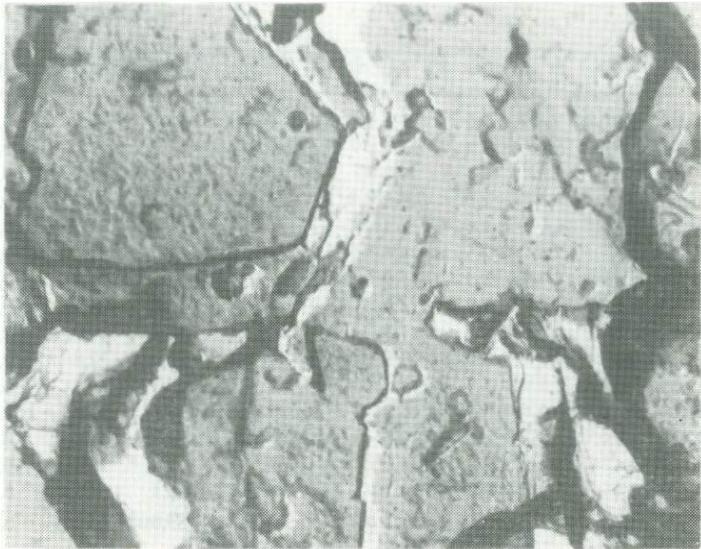


Рис. 30. Электронно-микроскопический снимок Nd-чёрчита; пластинчатые формы; одноступенчатая угольная реплика. Увел. 7500

выветривания, помимо чёрчита и Nd-чёрчита, относится также исследованная нами новая разновидность рабдофанита — **иттриевый рабдофанит** (Y-рабдофанит). Визуально он похож на чёрчит. Обычно представлен агрегатами светло-розового и светло-серого цвета. Уд. масса — 3,0, твердость — 3,5. Микротвердость колеблется в пределах 142—162 кг/мм² (среднее — 149 кг/мм² по 8 замерам). Двусный положительный, $Ng = 1,714 \pm 0,002$, $Np = 1,670 \pm 0,002$, $Ng-Np = 0,044$. В отличие от чёрчитов после прокаливания при 900°C Y-рабдофанит характеризуется дебаеграммой типа рабдофанита-брокита. Результаты химического анализа показали, что по содержанию основных компонентов Y-рабдофанит очень близок к чёрчиту, имеет такое же высокое содержание ΣTR_2O_3 — 47,57% (если исключить примеси SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , то содержание ΣTR_2O_3 равно 51,7%), но много меньшее содержание Y_2O_3 в сумме РЗЭ (4,78% против 27,0%) (см. табл. 65). Иттриевый рабдофанит отличается преобладанием элементов лантановой группы с отчетливым цериевым максимумом. Однако в отличие от известных по литературным данным рабдофанитов, которые являются селективно цериевыми минералами, он характеризуется необычно высокими относительными содержаниями лантаноидов скандиевой и, особенно, иттриевой групп (табл. 69). Максимальное содержание Y-рабдофанита в изученных пробах составляет приблизительно 0,6 кг/т, но обычно не превышает 0,04 кг/т.

Важной особенностью всех трех минералов является исключительно высокое содержание европия, превышающее содержание в известных до сих пор фосфатах РЗЭ, за исключением чёрчита из Приморья, где

Таблица 67. Содержание иттрия в чёрчитах

Минерал	$\Sigma \text{Y}_2\text{O}_3$ в $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ (%)	$\Sigma \text{Y} / \Sigma \text{Ln}$	Минерал	$\Sigma \text{Y}_2\text{O}_3$ в $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ (%)	$\Sigma \text{Y} / \Sigma \text{Ln}$
Чёрчит	57,3	1,34	Nd-чёрчит	52,0	1,1
"	56,75	1,31		39,1	0,64
Среднее	57,02	1,32	Среднее	50,5	1,07
Nd-чёрчит	56,0	1,3	Чёрчит [50]	50,0	1,00
	54,9	1,22			

Таблица 68. Сравнительная характеристика фосфатов РЗЭ из коры выветривания

Параметры	Nd-чёрчит	Чёрчит	Параметры	Nd-чёрчит	Чёрчит
Уд. масса	3,12—3,15	3,73	$\Sigma \text{Y} / \Sigma \text{Ln}$	1,01	1,32
Твердость по Моосу	3,2	3,0	La/Ce	0,56	0,78
Микротвердость, кг/мм ²	110	89	Состав ΣLn , %		
Ng	1,638	1,650	ΣLa	32,8	9,8
Np	1,617	1,620	ΣY	42,0	55,0
$Ng-Np$	0,026	0,030	ΣSc	25,2	35,2
$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$, %	57,0	48,38	Средний $r_i \Sigma \text{Ln}$, Å	0,977	0,935
$\Sigma \text{Y}_2\text{O}_3$ в $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$, отн. %	50,2	57,0			

определенено 2,7% Eu [29]. Среднее содержание европия в Nd-чёрчите составляет 2,4%, а в чёрчите — 2,0%, в Y-рабдофаните — 1,5%, максимальное — в Nd-чёрчите — 3,2%.

В разрезе коры выветривания гипергенные редкоземельные минералы чаще всего локализуются в низах охристо-гиббсит-каолинитовой и верхах каолинитовой зон, но обычно несколько ниже уровня максимального титан-магнетитового остаточного оруденения. Зоны с акцессорными минералами РЗЭ обычно субгоризонтальные, различных форм и размеров. Эти зоны не имеют четких геологических границ и оконтуриваются лишь по результатам опробования. Морфология этих зон очень сложная. В связи с этим нами, совместно с А.С. Грибковым (Лаборатория ядерно-физических методов анализа ИМГРЭ), были оценены возможности использования экспрессного рентгенорадиометрического метода определения редких земель непосредственно в полевых условиях для оперативного выделения интервалов редкоземельного оруденения в процессе поисково-разведочного бурения [56]. Методически эта задача решалась сопоставлением данных рентгенорадиометрического анализа с уже известными результатами минералогического анализа. На примере нескольких скважин было установлено, что зоны с весовыми содержаниями чёрчита отбиваются достаточно четко по результатам определения иттрия в пробах; при

Таблица 69. Состав лантаноидов в Y-рабдофаните из коры выветривания (в%),
($\Sigma La = 100\%$)

Номера проб	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
1	16,1	31,7	6,3	2,2	11,1	1,3	9,8	1,4
2	13,7	26,8	6,0	20,6	8,3	1,7	7,6	1,0
3	16,8	26,3	5,8	23,5	8,6	1,4	4,1	0,9
4	12,6	29,1	5,1	16,4	6,9	1,5	16,4	2,3
Среднее	14,5	28,5	5,8	15,7	8,7	1,5	9,5	1,4

низких содержаниях минерала прямое сопоставление рентгенорадиометрического и минералогического анализов затруднено.

Судя по приведенным материалам, среди изученных рудных редкоземельных минералов количественно преобладает чёрцит, но не исключено, что на отдельных участках месторождения возможно повышение содержания новых разновидностей редкоземельных фосфатов (Nd-чёрчита и Y-рабдофанита), а также Nd-бастнезита. Это может повлечь за собой изменение качества руд, в частности состава в них РЗЭ. Однако при массовом минералогическом опробовании из-за внешнего сходства гипергенных фосфатов их точная количественная оценка затруднена. В связи с этим использованный нами рентгенорадиометрический анализ может быть применен для экспрессной количественной оценки минералогического состава руд, так как отношения $Y/\Sigma La$ в изученных фосфатах РЗЭ различаются (см. табл. 68) [56].

Если гипергенный характер основных редкоземельных минералов и их образование при выветривании пород не вызывают сомнения, то вопрос о первичном источнике РЗЭ далеко еще не решен. Вполне вероятно, что этим источником могли быть непосредственно метаморфические породы (амфиболиты, гнейсы, сланцы) субстрата коры выветривания. Это подтверждают следующие данные: широкое распространение редкоземельной минерализации по площади, приуроченность этой минерализации к определенным уровням в разрезах коры выветривания, общий повышенный фон содержащий РЗЭ в главных типах пород субстрата, близость составов РЗЭ в гипергенных рудах и в исходных породах, преимущественная связь РЗЭ в исходных породах с легко изменяющимися при выветривании породообразующими минералами, что способствует подвижности РЗЭ и образованию гипергенных минералов; наличие в исходных породах значительного количества таких содержащих РЗЭ минералов, как апатит — до 14,2 кг/т (см. табл. 45), которые при выветривании могли быть источником не только РЗЭ, но и фосфора.

Однако, несмотря на то что в главных типах пород субстрата практически полностью отсутствуют минералы РЗЭ, не исключена возможность выявления на глубине зон с первичной редкоземельной минерализацией. Эти зоны могут быть связаны с участками развития дайково-жильных и метасоматически-измененных пород в субстрате

	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	ΣLa	ΣY	ΣSc	Средний r_{La}
	7,6	1,3	4,0	1,4	4,9	0,9	56,3	32,5	11,2	1,022
	6,1	1,1	3,2	0,5	2,9	0,6	67,1	25,8	7,1	1,032
	6,0	0,9	2,9	0,6	2,8	0,3	72,4	21,9	6,6	1,039
	4,6	0,6	2,4	0,3	1,6	0,2	63,2	32,3	4,5	1,029
	6,1	1,0	3,1	0,7	3,0	0,5	64,5	28,2	7,3	1,030

(полевошпатовые щелочные, биотитовые, эпидотовые и другие метасоматиты). Степень изученности этих пород в качестве одного из возможных источников РЗЭ для минералов коры выветривания пока недостаточна.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

Кора выветривания на Кундыбайском месторождении образуется в основном по метаморфическим породам с повышенным содержанием РЗЭ, а в их составе — иттрия и лантаноидов иттриевой группы. Наибольшая "иттриевость" характерна для амфиболитов. Собственно РЗЭ-минералы для метаморфических пород не характерны, РЗЭ в них связаны главным образом с породообразующими минералами, а также с апатитом и флюоритом, легко изменяющимися в условиях гипергенеза, что предопределяет высокую подвижность РЗЭ при выветривании.

При выветривании из пород выносится около 20% лантаноидов и 30% иттрия. Состав остающихся в коре выветривания РЗЭ изменяется в сторону относительного накопления легких лантаноидов, однако породы коры выветривания наследуют высокое содержание ΣY и ΣSc (в пределах 30—45%). В коре выветривания существенно меняется первичный баланс распределения РЗЭ по минералам: в основном они аккумулируются глинистой фракцией и гипергенными РЗЭ-минералами. Процесс выветривания приводит к дифференциации РЗЭ — к преимущественному накоплению легких лантаноидов в минералах глинистой фракции и к образованию гипергенных редкоземельных минералов с различающимися составами РЗЭ при преобладании минералов, обогащенных иттрием, а также промежуточными и тяжелыми лантаноидами.

Кундыбайское месторождение остаточных титановых руд характеризуется неизвестной раньше ассоциацией гипергенных минералов РЗЭ (чёрцит, Nd-чёрцит, Y-рабдофанит, Nd-бастнезит). По сравнению с известными [42, 49] главными промышленными типами редкоземельных руд (апатитовые и лопаритовые руды, ископаемый костный дегрит, бастнезитовые руды типа Маунтин-Пасс, гидротермальные фторкарбонатные руды) кундыбайские коры выветривания характеризуются наиболее иттриевым составом лантаноидов. Они обогащены такими лантаноидами, как гадолиний, тербий, диспрозий, голмий, в особенности характерна их обогащенность дефицитным европием.

ГЛАВА 6

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Обобщение полученных автором материалов о РЗЭ в корах выветривания позволяет сделать следующие выводы об условиях, способствующих концентрации или рассеиванию РЗЭ в процессе выветривания.

Одной из задач нашего исследования являлась оценка степени подвижности РЗЭ при выветривании. Специальных работ по этому вопросу раньше практически не было. Имеющиеся в литературе данные о содержаниях РЗЭ в исходных породах и в продуктах их выветривания в большинстве случаев получены полуколичественным спектральным методом и обычно относятся лишь к отдельным элементам (чаще всего — лантану, церию, иттрию). Поэтому эти данные не дают представления о суммарной подвижности всей группы РЗЭ, к тому же выводы по таким данным часто противоречивы. Следует отметить, что имеющиеся в литературе сведения не дают надежного представления о подвижности РЗЭ при выветривании также из-за малого количества использованных аналитических данных. Кроме того, при сравнении содержаний РЗЭ в исходных породах и в коре выветривания, как правило, не учитывалось изменение объемной массы породы при выветривании, что искажает действительную картину подвижности РЗЭ.

Одной из немногих работ, где оценка подвижности была сделана на количественной основе, является статья А.Б. Ронова и др. [63]. В ней авторы на основании изучения нескольких разрезов кор выветривания разных пород (Украина) приходят к выводу о накоплении РЗЭ при выветривании. В некоторых работах подвижность РЗЭ косвенно оценивалась по характеру гипергенных изменений редкоземельных и содержащих РЗЭ акцессорных минералов. Используя такие данные, Е.А. Зверева, Г.В. Писемский [22] и Ю.Л. Капустин [25] пришли к выводу о малой подвижности РЗЭ и даже о некотором их накоплении при выветривании карбонатитов и пород щелочно-ультраосновных массивов. Однако при таком методе оценки не учитывается подвижность РЗЭ, заключенных в породообразующих минералах, которые часто, как было показано нами выше, являются основными носителями редких земель в исходных породах.

Представления о малой подвижности и накоплении редких земель при выветривании, казалось бы, подтверждаются хорошо известными данными о том, что РЗЭ вместе с ниобием, tantalом, цирконием относятся к группе элементов-гидролизатов со средними значениями ионного потенциала (2—9), они легко гидролизуются в водных растворах с образованием малорастворимых гидроокисей. Например, произведения растворимостей и pH начала осаждения гидроокисей отдельных РЗЭ составляют соответственно $n \cdot 10^{-19}$ — $n \cdot 10^{-24}$ и 6,18—8,7, уменьшаясь при этом от лантана к лютецию. Произведения растворимостей солей РЗЭ (карбонаты, фосфаты и др.) также очень малы — от

$n \cdot 10^{-17}$ до $n \cdot 10^{-33}$ [65]. Учитывая эти свойства РЗЭ, можно было бы предположить, что при указанных значениях рН, которые характерны для обычных условий выветривания, РЗЭ должны быстро гидролизоваться, что резко ограничивает их миграционную способность. Однако это в ряде случаев противоречит полученным нами данным.

Оценка подвижности РЗЭ производилась нами на представительном фактическом материале по значениям коэффициента устойчивости с применением изообъемного метода (см. гл. 1). Сопоставление полученных нами данных (см. гл. 2—5) показывает, что при выветривании разных типов пород РЗЭ обладают различной степенью подвижности.

Максимальные значения коэффициента устойчивости РЗЭ (n — число использованных при расчетах анализов) характерны для кор выветривания биотитовых пироксенитов Барчинского массива — 0,92 ($n = 50$) и метаморфических пород Кундыбайского месторождения — 0,77 ($n = 657$). Меньшие значения K_y установлены для кор выветривания гранитов Средней Азии — 0,65 ($n = 78$) и мигматитов Великогадоминецкого месторождения — 0,52 ($n = 26$). Низкое значение K_y , равное 0,41 ($n = 9$), характерно для изученного автором разреза коры выветривания диоритов в Казахстане. К этому можно добавить, что для кор выветривания гранитов Джабык-Карагайского интрузива на Урале, по данным В.В. Буркова [11], K_y редких земель равен 0,41 ($n = 9$), а для кор выветривания метасоматически измененных гранитов Приазовья — всего 0,32 ($n = 23$).

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

Во-первых, для РЗЭ характерно колебание степени подвижности при выветривании в очень широких пределах. Коэффициент устойчивости РЗЭ изменяется от 0,32, до 0,92, отсюда следует, что при выветривании из породы выносится от 8 до 68% РЗЭ от их первоначального количества. Во-вторых, средние значения коэффициента устойчивости РЗЭ для всех изученных кор выветривания меньше 1,0. Т.е. применение изообъемного метода показывает, что абсолютного накопления РЗЭ при выветривании не происходит, а наоборот, преобладает тенденция к их выносу в тех или иных масштабах. Однако в отдельных зонах или участках, но не в коре в целом, отмечаются значения $K_y > 1,0$. Такие случаи могут быть объяснены либо неравномерностью распределения устойчивых минералов — концентратов РЗЭ в исходной породе, либо перераспределением РЗЭ в коре и образованием их локальных скоплений. В-третьих, наиболее интенсивный вынос РЗЭ происходит при образовании нижних зон профиля выветривания; в верхних зонах коэффициент устойчивости изменяется уже мало и часто даже в сторону незначительного роста (вероятно, из-за перераспределения в толще коры). Например, для зоны дезинтеграции коры выветривания гранитов Айтыма K_y РЗЭ равен 0,42, а для каолиновой зоны — 0,5, также для соответствующих зон коры выветривания гранитов Кырк-Булака — 0,82—0,85, для зоны дезинтеграции и гидрослюдисто-каолинитовой Великогадоминецкого месторождения — 0,5, а для каолинитовой зоны этого месторождения — 0,54. Аналогичная особенность динамики выноса малых элементов (никель, цинк, свинец, медь, хром и др.) была установлена Н.А. Лисицыной [33] при изучении кор выветривания основных пород.

Место РЗЭ в ряду подвижности породообразующих элементов показано автором на примере кор выветривания гранитов из Центральных Кызылкумов (в скобках — K_y): $\text{Na}(0,32) > \text{Fe}^{2+}(0,35) > \text{K}(0,59) > \text{PZ}(0,65) > \text{Ca}(0,66) > \text{Si}(0,69) > \text{Mn}(0,78) > \text{Mg}(0,90) > \text{Al}(1,01) > \text{Ti}(1,16) > \text{Fe}^{3+}(2,82)$. Установлено, что в рядах подвижности редких элементов в корах выветривания разных типов пород положение РЗЭ непостоянно. Например, для коры выветривания диоритов (Васильковка, Казахстан) характерен следующий ряд: $\text{Sr}(0,39) > \text{PZ}(0,41) > \text{Nb}(0,65) > \text{Rb}(0,68) > \text{Ta}(0,74) > \text{Li}(0,78) > \text{Zr}(0,95)$; для коры выветривания гранитов (Средняя Азия) — $\text{Sr}(0,42) > \text{PZ}(0,65) > \text{Sc}(0,73) > \text{Rb}(0,73) > \text{Zr}(0,76) > \text{Nb}(0,83) > \text{Li}(0,84)$; для коры выветривания биотитовых пироксенитов (Барчинский массив, Казахстан) — $\text{Sc}(0,55) > \text{Nb}(0,61) > \text{Sr}(0,73) > \text{PZ}(0,92) > \text{Li}(0,98) > \text{Rb}(1,5) > \text{Zr}(2,1)$ [11]. Степень подвижности РЗЭ при выветривании зависит от ряда факторов как первичного (особенности материнских пород), так и вторичного (особенности самого процесса выветривания) характера.

Выше уже отмечалась принадлежность РЗЭ к группе элементов-гидролизатов. Однако противоречащая этому высокая подвижность РЗЭ при выветривании, как мы считаем, во многом объясняется другой известной химической особенностью РЗЭ — их склонностью к образованию устойчивых и поэтому легко подвижных в водах комплексных соединений с различными неорганическими и органическими аддентами. Образование таких соединений значительно увеличивает pH гидролиза РЗЭ и, следовательно, приводит к повышению их миграционной способности.

Большая роль комплексных соединений в миграции РЗЭ признается сейчас не только для эндогенных [7, 5, 42], но и для гипергенных [2, 30] условий. Значительная роль щелочно-фторидных комплексов в переносе РЗЭ в высокотемпературных постмагматических растворах [7] экспериментально подтверждена Д.А. Минеевым [40, 43]. Миграция РЗЭ может происходить в виде комплексов типа $\text{Me}[\text{TR} \cdot \text{F}_4]$, $(\text{MeF})[\text{TR} \cdot \text{F}_4]_2$, $[\text{TR} \cdot \text{F}_4]$ и др. В определенных условиях возможно образование фторкарбонатных комплексов типа $\text{Ln}(\text{CO}_3)_q \cdot \text{F}^{3-(2-p)}_q$ [73]. С.Р. Крайновым [30] выполнено изучение РЗЭ в природных водах и показана особенно высокая миграционная способность редких земель в водах Ловозерского массива, которые имеют $\text{HCO}_3^-(\text{CO}_3)-\text{F}-\text{Na}$ состав и щелочную реакцию (pH от 6,6—7,0 в верхних горизонтах массива изменяется до 10—12 в нижних). Высокие содержания РЗЭ в этих водах С.Р. Крайнов объясняет образованием устойчивых комплексных соединений типа $[\text{TR} \cdot (\text{CO}_3)_n]^m$, а возможно, и $[\text{TR} \cdot (\text{CO}_3)_n \cdot (\text{F} \cdot \text{OH}_m)]^q$.

Таким образом, можно считать, что высокая миграционная способность РЗЭ в корах выветривания, для вод которых характерны CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , органика, а в определенных случаях также F^- и PO_4^{3-} , объясняется миграцией РЗЭ в составе комплексных соединений. Раньше нами было показано, что комплексообразование является одной из причин наблюдаемой в ряде случаев высокой подвижности при выветривании и других редких элементов-гидролизатов, например, ниobia, tantalа и бериллия [53, 54].

Помимо отмеченного влияния комплексообразования, степень

подвижности РЗЭ при выветривании в значительной степени определяется особенностями их баланса распределения по минералам материнской породы. Известно, что в магматических породах значительная часть РЗЭ связана с породообразующими минералами (слюды, полевые шпаты, пироксены и др.). По Ю.А. Балашову [2], эта часть особенно велика в ультраосновных и основных породах, и, например, в перidotитах составляет 97% от суммарного содержания в породе, в габбро — до 99%. Поскольку породообразующие минералы при выветривании легко изменяются (с образованием глинистых и других гипергенных минералов), то с возрастанием их доли в первичном балансе РЗЭ в принципе должна возрастать и подвижность РЗЭ при выветривании.

Действительно, хотя ожидать здесь прямой корреляции трудно, так как подвижность РЗЭ зависит и от других факторов, но определенная связь между подвижностью и их аккумуляцией породообразующими минералами наблюдается. Например, доля породообразующих минералов в балансе РЗЭ в гранитах у пос. Айтам составляет 65—89%, в мигматитах Великогадоминецкого месторождения — 71%. Коэффициент устойчивости РЗЭ в коре выветривания этих пород составляет 0,65 и 0,52 (вынос соответственно 35 и 48%). С другой стороны, в изученном нами диорите (Васильковское месторождение, Казахстан) доля породообразующих минералов в балансе РЗЭ еще выше — более 95%. Аналогичный характер баланса отмечен для гранитов из д. Астафьевка на Урале. В соответствии с этим и подвижность РЗЭ повышается, их коэффициент устойчивости в корах выветривания составляет 0,41, т.е. почти 60% РЗЭ исходного содержания выносится из породы.

В магматогенных породах РЗЭ содержатся, кроме породообразующих, также в ряде акцессорных минералов — собственно редкоземельных, а также в кальцийсодержащих. По данным В.В. Ляховича [36], на следующие минералы в среднем приходятся такие количества РЗЭ (в % от суммарного содержания РЗЭ в акцессорных минералах гранитоидов): монацит — 45,8, сфен — 27,0, ортит — 15,48, апатит — 3,72, ксенотим — 2,08, эпидот — 1,98, флюорит — 1,44, циркон — 1,08, tantalо-ниобаты — 0,82, гранат — 0,44, шеелит — 0,004. Таким образом, главными носителями РЗЭ среди акцессорных минералов в гранитах обычно являются монацит, ортит и сфен.

Наши данные по минеральному составу гранитоидов, биотитовых пироксенитов, метаморфических пород и их кор выветривания показывают, что среди главных акцессорных минералов-носителей РЗЭ при выветривании неустойчивы ксенотим, ортит, флюорит, в большинстве случаев — апатит и гранат. Наиболее устойчивыми к выветриванию минералами являются монацит, циркон, сфен. Поскольку устойчивость тех или иных акцессорных минералов различна, то и их доля в балансе РЗЭ при выветривании гранитов изменяется неодинаково (табл. 70).

Крайне неустойчивым в процессе выветривания минералом является кальцит. Как показано выше (см. гл. 4), с ним в биотитовых пироксенитах связано до 35% от суммарного содержания РЗЭ, но в коре

Таблица 70. Изменение доли отдельных минералов в балансе РЗЭ при выветривании гранитов (в % к их суммарному содержанию в акцессорных минералах), разрез у пос. Айтый

Минерал	Гранит	Кора выветривания	Минерал	Гранит	Кора выветривания
Монацит	52,9	85,9	Апатит	8,9	0,1
Ксенотим	35,3	13,8	Гранат	2,5	0
Циркон	0,4	0,2			

выветривания кальцит растворяется, что приводит к переходу РЗЭ в раствор.

Наиболее разнообразен видовой состав собственно РЗЭ-акцессорных минералов в щелочных породах. По Е.И. Семенову [69], большинство этих минералов, за немногим исключением (лопарит, эвксенит, самарскит и др.), являются неустойчивыми при выветривании. К таким минералам относятся гадолинит, ринколит, бербанкит, флюоцерит, беловит, бастнезит, церит, иттриалит, паризит и др. Интенсивные изменения собственных и РЗЭсодержащих минералов (перовскит, пирохлор, бербанкит, паризит, бастнезит, цирклит, флюорит) характерны и для выветривания карбонатитов. Концентрация значительной части РЗЭ в неустойчивых акцессорных (в том числе собственных) минералах способствует подвижности и перераспределению РЗЭ при выветривании щелочных пород и карбонатитов и благоприятствует образованию в их корах выветривания новых гипергенных минералов (лантанит, бастнезит, калькинсит, тенгерит, церианит и др.).

Таким образом, соотношение устойчивых и неустойчивых минералов в материнской породе является важным фактором, влияющим на подвижность РЗЭ при выветривании. С возрастанием роли устойчивых минералов подвижность РЗЭ при выветривании снижается. При обогащении такими минералами коренного источника создается возможность образования остаточных месторождений РЗЭ в корах выветривания [12]. Например, в латеритных корах выветривания гранитов в Сьерра-Леоне содержится до 9 кг/т монацита [82], аналогичные концентрации известны в корах выветривания оловянноносных гранитов в Индонезии [79].

РЗЭ, концентрирующиеся в пордообразующих слюдах, полевых шпатах, апатите, флюорите и в др. неустойчивых минералах, при образовании коры выветривания переходят в водные растворы, что создает предпосылки для миграции РЗЭ. При этом часть поступающих в раствор РЗЭ выносится за пределы коры выветривания. Масштабы выноса определяются по значению коэффициента устойчивости. Однако другая часть подвижных РЗЭ аккумулируется из растворов глинистыми и прочими тонкодисперсными минералами или идет на образование собственно редкоземельных гипергенных минералов.

Однако влияние соотношения устойчивых и неустойчивых минералов на подвижность РЗЭ в ряде случаев осложняется различным поведением ассоциации РЗЭ-содержащих минералов при выветривании. Например,

известна хорошая растворимость апатита при выветривании, что способствует переводу содержащихся в апатите РЗЭ в раствор и образованию легко мигрирующих фосфатных комплексных соединений. Это, например, отмечается при выветривании метаморфических пород Кундыбайского месторождения или биотитовых гранитов у пос. Айтый. Однако при выветривании биотитовых пироксенитов Барчинского массива растворимость апатита в присутствии ассоциирующего с ним кальцита резко понижается. Это способствует образованию остаточных концентраций апатита и фиксации в коре выветривания РЗЭ.

В качестве другого примера можно привести высокую подвижность РЗЭ при выветривании изучавшихся В.В. Бурковым (ИМГРЭ) метасоматически-измененных гранитов Приазовья и Северо-Западной Украины. Коэффициент устойчивости РЗЭ в коре выветривания этих пород составляет соответственно всего 0,32 и 0,36. Одной из причин такой высокой подвижности, очевидно, является присутствие среди РЗЭ-содержащих минералов материнских пород большого количества флюорита. Его растворение при выветривании приводило к обогащению растворов фтором, что способствовало образованию хорошо мигрирующих фторидных комплексных соединений РЗЭ [11].

Следует отметить, что устойчивость акцессорных минералов-носителей РЗЭ зависит от условий выветривания. Например, монацит обычно является весьма устойчивым минералом и относительно накапливается в корах выветривания, что является предпосылкой образования монацитсодержащих россыпей при размыве и переотложении кор. В то же время данные, полученные нами при изучении Великогадоминецкого месторождения первичных каолинов, показывают, что в условиях интенсивного выветривания теряется (судя по оценке коэффициентов устойчивости) в среднем 65% монацита и 47% циркона от их первоначального количества в материнской породе.

Несмотря на то что оценка коэффициента устойчивости в этом случае может быть несколько занижена (например, из-за малых размеров зерен этих минералов и их возможной частичной потери со шламами при подготовке проб к анализу), уменьшение количества монацита и циркона при выветривании в этом случае, очевидно, происходит на самом деле. Это подтверждается и тем, что нами статистически установлено уменьшение содержания $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ в монацитах снизу вверх по разрезу коры выветривания. Особенно показательно поведение монацита в северной и южной частях месторождения, где выветривание происходило в различных структурных условиях. Для северной части, в отличие от южной, характерен более интенсивный, промывной дренаж, что отразилось на росте мощностей коры выветривания и привело к формированию сокращенного профиля (в ряде скважин из разреза выпадают зоны дезинтеграции и гидрослюдисто-каолинитовая). В связи с этим в коре выветривания из северной части монацит более изменен — в нем содержится 46,75% $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ против 53,47 в монацитах из южной части месторождения.

Важным фактором, влияющим на подвижность РЗЭ при выветривании, является их аккумуляция образующимися при выветривании глинистыми и другими тонкодисперсными минералами.

По мнению Н.Ф. Челищева [75], аккумуляция металлов глинистыми минералами является типичным ионообменным процессом, который обычно рассматривается как способность твердой фазы обмениваться ионами с жидкими или газообразными электролитами без разрушения исходного ионита. В ионном обмене могут участвовать как изоморфные, так и сорбированные (физическая или молекулярная сорбция) ионы. При этом для глинистых минералов при ионном обмене особенно характерны сорбционные процессы.

Экспериментальные данные о соотношении сорбированных и прочно входящих в решетку глинистых минералов РЗЭ фактически отсутствуют. Исключением является работа Ю.А. Балашова и Ю.П. Гирина [3], которые, применив фракционный анализ (выщелачивание оксалатом аммония и 2%-ной HCl), попытались оценить баланс РЗЭ в нескольких образцах глин (не глинистых минералов!). В итоге они получили данные об относительном количестве редких земель в следующих фракциях: 1) дисперсный апатит, 2) РЗЭ сорбированные и слабо связанные в решетке глинистых минералов, 3) РЗЭ прочно фиксированные в решетке этих минералов и в акцессориях.

Однако эти данные не дают точного ответа на вопрос о соотношении сорбированных и прочно фиксированных (изоморфных) РЗЭ, так как доля последних оценена совместно с долей акцессориев, которая может быть и значительной. Возможно, что если исключить доли апатита и акцессориев из этого баланса, то доля сорбированных РЗЭ окажется весьма большой или даже преобладающей. Учитывая это, а также мнение Н.Ф. Челищева [75] о преобладании сорбционных процессов в ионообменных реакциях между глинистыми минералами и растворами, мы будем считать, что аккумуляция РЗЭ глинистыми минералами имеет в основном сорбционную природу.

То, что сорбция РЗЭ глинистыми минералами является одной из причин фиксации РЗЭ в корах выветривания, отмечалось и раньше, но специально особенности этого процесса не рассматривались. Обобщение полученных нами данных позволяет сделать следующие выводы. Расчеты распределения РЗЭ по компонентам коры выветривания показывают, что доля минералов глинистой фракции в балансе РЗЭ изменяется в широких пределах. В среднем для коры выветривания биотитовых пироксенитов (Барчинский массив) она составляет 12% от суммарного содержания РЗЭ, для коры метаморфических пород (Кундыбайское месторождение) — 58%, для коры выветривания гранитов (пос. Айтый) — 52%, а для коры выветривания мигматитов (Великогадоминецкое месторождение) является максимальной и составляет 69%.

Масштабы аккумуляции РЗЭ глинистыми минералами зависят от характера первичного баланса РЗЭ в материнской породе и, очевидно, в первую очередь от количества РЗЭ, приходящегося на долю породообразующих минералов. Например, в изученных нами биотитовых пироксенитах с породообразующими минералами (биотит, пироксен) связано около 11% РЗЭ, соответственно с этим на долю глинистой фракции приходится 12% РЗЭ от суммарного их количества в коре выветривания. В мигматитах Великогадоминецкого месторождения на

долю породообразующих минералов приходится 68% РЗЭ, а на долю глинистой фракции в коре выветривания — 69%.

Колебания доли глинистой фракции в балансе РЗЭ по отдельным пробам весьма значительны. Например, в Великогадоминецком месторождении они находятся в пределах 37—95%. Это во многом связано с неравномерностью распределения РЗЭ-содержащих акцессорных минералов. По одной из скважин нами был рассчитан коэффициент ранговой корреляции между долями глинистой фракции и акцессорных минералов в балансе РЗЭ. Оказалось, что эти параметры связаны обратной корреляционной связью ($\rho = -0,38$; $\rho_{\text{доп}} = 0,37$; $n = 29$). В случае накопления в коре выветривания остаточных или гипергенных РЗЭ-содержащих минералов доля глинистой фракции в балансе РЗЭ резко снижается как, например, в корах выветривания Барчинского массива, где основная часть РЗЭ связана с апатитом.

Абсолютное содержание РЗЭ в глинистых фракциях обычно больше, чем в валовой пробе коры выветривания. Отношения этих величин в среднем составляют: Великогадоминецкое месторождение — 1,08, Айтый — 1,21, Кундыбайское месторождение — 1,47 (последняя цифра относится к пробам с малым количеством новообразованных РЗЭ-минералов). В то же время в коре выветривания биотитовых пироксенитов, где основным носителем РЗЭ является апатит, это отношение равно всего 0,68. Четко прослеживается прямая связь между содержанием РЗЭ в глинистой фракции и количеством самой глинистой фракции в породе, т.е. аккумуляция РЗЭ глинистыми минералами возрастает с интенсивностью выветривания. Это доказывается определением коэффициентов ранговой корреляции между указанными компонентами (Барчинский массив: $\rho = +0,59$; $\rho_{\text{доп}} = 0,47$; $n = 18$; Великогадоминецкое месторождение: $\rho = +0,43$; $\rho_{\text{доп}} = 0,34$, $n = 34$).

В то же время показано, что сорбция РЗЭ глинистыми минералами происходит в основном уже на ранних стадиях выветривания. Например, в зоне дезинтеграции коры выветривания гранитов у пос. Айтый доля глинистой фракции в балансе РЗЭ составляет 49%; в каолинитовой зоне она возрастает незначительно — до 52%. В зоне дезинтеграции биотитовых пироксенитов Барчинского массива она составляет 8,6%, а в монтмориллонит-вермикулитовой зоне — 11,7%. Следовательно, можно сделать вывод о том, что сорбция РЗЭ образующимися глинистыми минералами происходит в основном сразу, *in situ*, без существенного переноса в толще коры, и о том, что при образовании нижних зон коры выветривания происходит не только наиболее интенсивный вынос РЗЭ, но и наиболее интенсивный захват РЗЭ глинистыми минералами.

Важным также является вопрос — зависят ли масштабы сорбции РЗЭ от свойств самого глинистого минерала, от его принадлежности к тому или иному виду? По Р.Е. Грину [16], ионообменная емкость разных глинистых минералов (при pH 7) в среднем характеризуется следующим рядом: монтмориллонит \Rightarrow вермикулит \Rightarrow галлуазит 4 H₂O \Rightarrow хлорит \Rightarrow иллит \Rightarrow сепиолит, аттапульгит, палыгорскит \Rightarrow каолинит \Rightarrow галлуазит 2 H₂O.

Ю.А. Балашов и Ю.П. Гирин [3] на основании упомянутых опытов с выщелачиванием пришли к выводу, что резерв подвижных РЗЭ

(сорбированных и находящихся в апатите) максимален в монтмориллонитовой глине, промежуточен в хлорит-гидрослюдистой и минимален в каолинитовой. Это, в общем, совпадает с теоретическими представлениями об ионообменной емкости разных глинистых минералов. Однако следует иметь в виду, что оценка сорбционной емкости собственно глинистых минералов несколько неопределенна из-за того, что в резерв подвижных РЗЭ включены и РЗЭ в апатите.

Нами на примере Великогадоминецкого месторождения установлено, что абсолютные содержания РЗЭ в глинистых фракциях (при их одинаковом минеральном составе — каолинит) в значительной степени определяются содержаниями РЗЭ в исходных материнских породах. Так, в глинистых фракциях из коры выветривания аплит-пегматоидных гранитов они равны в среднем 243 г/т, гнейсов — 168 г/т, мигматитов — 52 г/т. Таким же образом глинистые фракции из коры выветривания разных пород Кундыбая образуют следующий ряд по содержанию РЗЭ: из коры выветривания сланцев — 190 г/т, гнейсов — 180 г/т, амфиболитов — 70 г/т. Это соответствует ряду содержаний РЗЭ в исходных породах.

Зависимость содержания РЗЭ в глинистых минералах от характера субстрата коры выветривания следует также из рис. 31, при составлении которого были использованы как наши, так и литературные данные. На диаграмме видна почти линейная зависимость содержаний РЗЭ в глинистых минералах (независимо от их вида) от уровня исходных содержаний РЗЭ в породах субстрата коры выветривания.

Таким образом, различия в сорбционной емкости, безусловно, должны были бы сказываться на масштабах сорбции разными глинистыми минералами, но при условии их одновременного образования и сосуществования в коре выветривания. Однако такие идеальные условия вряд ли создаются. Для разных зон коры выветривания характерно образование разных глинистых минералов, а их сосуществование в пределах одной и той же зоны объясняется изменением ранее образованных минералов. При этом в процессе образования коры в растворе меняется содержание РЗЭ. В связи с этим различия в ионообменной емкости, очевидно, не могут иметь решающего значения. Основную роль играет содержание РЗЭ в растворе, взаимодействующем с глинистыми минералами и, вероятно, такие их свойства, как степень несовершенства структуры и степень дисперсности.

Редкие земли содержатся не только в остаточных акцессорных и новообразованных глинистых минералах. Они также обнаружены в ряде других минералов коры выветривания. К ним относятся образующиеся при выветривании гидроокисные минералы железа, марганца и, вероятно, алюминия. Например, среднее содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$, по нашим данным, составляет в лимонитах из коры выветривания биотитовых пироксенитов (Барчинский массив) — 0,78% ($n = 2$), из коры метаморфических пород (Кундыбайское месторождение) — 0,51% ($n = 6$). Е.И. Семеновым [68] в лимоните из коры выветривания сиенитов (Центральная Сибирь) установлено 0,2% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ ($n = 1$). Судя по материалам Ю.Л. Капустина [25], лимониты из коры выветривания карбонатитов содержат в среднем 0,33% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ ($n = 5$).

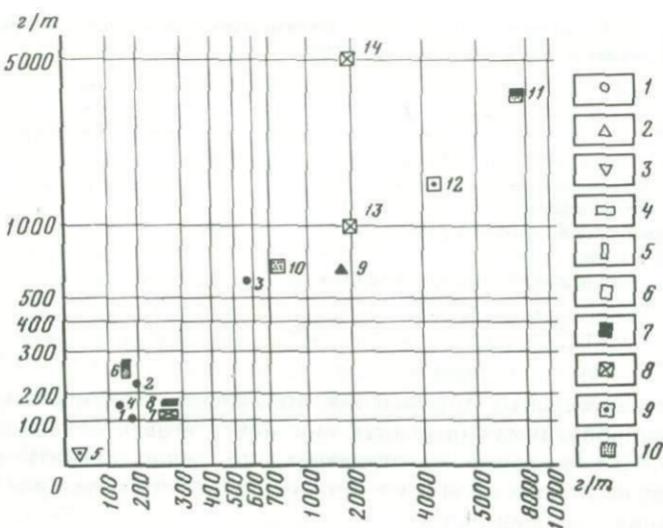


Рис. 31. Зависимость содержаний TR_2O_3 в глинистых фракциях (ось ординат) проб коры выветривания от уровня содержания TR_2O_3 в исходных породах (ось абсцисс); масштаб логарифмический

1—6 — породы: 1 — гранитоиды, 2 — сланцы, гнейсы, амфиболиты, 3 — серпентиниты, 4 — базальты, 5 — диориты, 6 — щелочно-ультраосновные породы; 7—10 — состав глинистой фракции коры выветривания этих пород: 7 — каолинит, 8 — галлазит, 9 — нонtronит, 10 — монтмориллонит

Цифрами на рисунке обозначены пробы коры выветривания: 1 — гранитов, Айтым, Средняя Азия; 2 — гранитов, Джабык-Карагайский интрузив, Урал; 3 — гранитов, Приморье; 4 — мигматитов, Великогадоминецкое месторождение, Украина; 5 — серпентинитов, Горностаевское месторождение, Казахстан; 6 — диоритов, Васильковское месторождение, Казахстан; 7 — базальтов, Приморье; 8 — базальтов, Приморье; 9 — метаморфических пород, Кундыбайское месторождение, Казахстан; 10 — биотитовых пироксенитов, Барчинский массив, Казахстан; 11 — карбонатитов, Украина; 12 — карбонатитов, Саяны; 13 — щелочных сиенитов, Сибирь; 14 — то же

Примечание. Цифры на рисунке: 1—10 по материалам автора, 11 — [12], 12 — [25]; 13, 14 — [68]

Сведений о РЗЭ в гидроокислах марганца мало. По нашим определениям, в пиролюзите из Барчинского массива содержится 1% $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ ($n = 1$). По Ю.Л. Капустину [25], в пиролюзите из коры выветривания карбонатитов (Саланлатва) содержится 0,09% La и 0,02% Y. В вернадите ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) из коры выветривания щелочных пород определено высокое содержание $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$ — 3,03% [68].

По данным ряда авторов, в бокситах, связанных с корами выветривания, часто наблюдается 0,00 n —0,0 n % $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$, но не ясно, связаны ли РЗЭ с глиноземными минералами или с акцессорными. Несен и вопрос о формах вхождения РЗЭ в гидроокислы железа и марганца. Вероятно, РЗЭ сорбируются ими, но возможно и соосаждение РЗЭ с образованием собственных гидроокислов и окислов. Об этом говорит находка Ю.Л. Капустиным [25] в рыхлых охристых лимонитовых массах из кор выветривания карбонатитов тонкодисперсного материала, по дебаограмме близкого гексагональной модификации La_2O_3 . По Ведову [91], при выветривании ортита из сиенитов в Морру-ду-Ферру на плато Покус-ди-Кальдас (Бразилия) образуется смесь $\text{La}(\text{OH})_3$, гидроокислов алюминия и железа, которые выделяются в виде

Таблица 71. Изменение группового состава лантаноидов при образовании кор выветривания на изученных месторождениях

Породы	ΣLa	ΣY	ΣSc
Кора выветривания гранитов, Средняя Азия	0,94	1,5	0,87
Кора выветривания мигматитов, Великогадоминецкое месторождение	0,95	1,43	3,0
Кора выветривания биотитовых пироксенитов, Барчинский массив	0,94	1,74	4,0
Кора выветривания амфиболитов, Кундыбайское месторождение	1,12	0,94	0,5

окристых дисперсных образований. Независимо от форм нахождения РЗЭ в гидроокисных минералах они могут играть большую роль в балансе РЗЭ в корах выветривания, но точно оценить ее количественно не удается из-за дисперсности, трудности выделения и оценки содержания этих минералов.

Итак, выветривание приводит к коренному изменению баланса РЗЭ в породе — к резкому снижению роли первичных породообразующих минералов (слюды, полевые шпаты и др.), как носителей РЗЭ при одновременном возрастании роли образующихся при выветривании глинистых, гидроокисных и других минералов. Наряду с этим в коре выветривания образуются гипергенные собственно редкоземельные минералы:

Об эволюции состава РЗЭ в процессе выветривания лучше судить не по содержаниям индивидуальных элементов в разных зонах профиля коры выветривания, а по изменениям группового состава лантаноидов.

Изменение группового состава лантаноидов при образовании кор выветривания показано в табл. 71, составленной по материалам глав 2—5. Относительное количество разных групп лантаноидов в исходной породе принято за 1,0. Сопоставление с составами лантаноидов коры выветривания (каолинитовая зона — Средняя Азия, Великогадоминецкое месторождение, Кундыбайское месторождение; вермикулит-монтмориллонитовая — Барчинский массив) показывает, что при выветривании гранитов, мигматитов и биотитовых пироксенитов незначительно снижается доля группы лантана при одновременном ощутимом обогащении продуктов выветривания лантаноидами иттриевой и (менее закономерно) скандиевой групп. При этом на примере кор выветривания гранитов из Средней Азии отмечен различный характер распределения групп лантаноидов в разных зонах коры: в зоне дезинтеграции относительное содержание ΣLa возрастает, а при образовании каолинитовой зоны — уменьшается; для лантаноидов ΣY характерно обратное соотношение. Одновременно с нами на примере нескольких разрезов украинских кор выветривания такое же изменение состава РЗЭ было отмечено А.Б. Роновым и др. [63].

Несколько иной характер имеет эволюция состава РЗЭ при выветривании амфиболитов Кундыбайского месторождения. В этом случае валовый состав РЗЭ в породе изменяется в сторону относительного

накопления легких лантаноидов, при снижении доли промежуточных и (незначительно) скандиевых. В то же время составы РЗЭ в образующихся при выветривании амфиболитов гипергенных минералах резко различаются — наряду с существенно цериевыми составами (в лимоните и др.) отмечаются иттриевые (чёрцит и др.).

Характерно, что наибольшим изменениям при выветривании подвержены относительные количества иттриевой и скандиевой групп, тогда как изменение доли легких лантаноидов (ΣLa) в изученных разрезах не превышает 10—12%. Наряду с этим отмечаются изменения соотношений между элементами группы лантана. Например, для кор выветривания гранитов Средней Азии по сравнению с исходными породами характерно небольшое, но четкое уменьшение отношения La/Ce (0,4 → 0,34). То же происходит при выветривании мигматитов (Великогадоминецкое месторождение) и амфиболитов (Кундыбайское месторождение), что указывает на лучшую фиксацию церия по сравнению с лантаном в коре. При выветривании биотитовых пироксенитов в группе ΣLa уменьшается количество La и Ce и возрастает количество Nd и Pr.

Характер дифференциации РЗЭ при выветривании зависит от сочетания ряда причин. Одной из них, по нашему мнению, является различная подвижность комплексных соединений индивидуальных РЗЭ [66]. Так как способность к комплексообразованию возрастает с ростом электроотрицательности элемента и с уменьшением производства растворимости его гидроокиси, то в общем случае среди отдельных РЗЭ она должна возрастать от лантана к лютесию [65, 77].

Экспериментально доказано, что устойчивость комплексных соединений индивидуальных РЗЭ зависит от pH природной среды. Так, с одной стороны, в щелочных и слабощелочных средах более устойчивы комплексы тяжелых РЗЭ с бикарбонатами и карбонатами натрия и калия, а также их фторидные и органические комплексы [43, 77, 69]. С другой стороны, данные аналитической химии наряду с результатами изучения карбонатитов показывают, что в кислых условиях более устойчивы и, следовательно, подвижны комплексные соединения легких РЗЭ.

Поскольку образование коры выветривания происходит в условиях изменяющегося режима pH (от щелочных значений в низах профиля к нейтральным и слабокислым в верхах), то можно предположить, что при миграции в составе комплексных соединений РЗЭ в водах коры выветривания создаются предпосылки для их дифференциации. При щелочных условиях образования зоны дезинтеграции более устойчивы в растворе и энергичнее мигрируют комплексные соединения лантаноидов иттриевой и скандиевой групп, а легкие лантаноиды относительно накапливаются. При кислых и оклонейтральных условиях, характерных, например, для каолинитовой зоны, наоборот, более подвижны легкие лантаноиды, это приводит к обогащению продуктов выветривания лантаноидами иттриевой и скандиевой групп.

На дифференциацию РЗЭ также влияют характер минералов-носителей РЗЭ и изменение их состава при выветривании. Понятно, что связь значительного количества РЗЭ в исходных породах с селективны-

ми по составу лантаноидов минералами влияет на суммарный состав РЗЭ коры выветривания. Например, накопление в коре выветривания монацита или сфена способствует относительному накоплению ΣLa , а накопление таких минералов, как циркон или гранат способствует накоплению ΣY и ΣSc . При этом надо учитывать, однако, что даже в обычно устойчивых минералах состав РЗЭ при выветривании может изменяться. Как было показано в гл. 3, в процессе выветривания монациты из Великогадоминецкого месторождения несколько обогащаются Nd, Sm, Eu и Tb и обедняются La и Ce.

Можно отметить, что в этом случае на степень изменения состава РЗЭ в монацитах влияют структурно-геоморфологические условия выветривания. Как было показано выше, относительное обогащение монацитов Nd—Tb в северной части месторождения (интенсивный дренаж, сокращенные профили выветривания) по сравнению с монацитами из южной части составляет 25%, а уменьшение доли La и Ce равно 6%. Такая же связь дифференциации РЗЭ с условиями выветривания в северной и южной частях Великогадоминецкого месторождения обнаруживается и при сопоставлении составов РЗЭ в валовых пробах продуктов выветривания мигматитов (каолинитовая зона). Так, содержание La и Ce в пробах каолинов из южной части месторождения составляет 92,7%, а Sm + Eu + Yb + Lu составляет 7,3% — в относительных процентах к $\Sigma(La-Lu) = 100$. В пробах каолинов из северной части месторождения относительное содержание La + Ce уменьшается до 87,6%, а Sm + Eu + Yb + Lu возрастает до 12,4%. Такая же зависимость следует из составов РЗЭ в глинистых фракциях из этих проб — южная часть месторождения: La + Ce = 90,9%, Sm + Eu + Yb + Lu = 9,1%, северная часть: La + Ce = 84,6%, Sm + Eu + Yb + Lu = 15,4%.

В гл. 4 показано изменение состава РЗЭ в апатите при выветривании биотитовых пироксенитов. Для апатита из пироксенита характерен групповой состав (в %): $\Sigma La = 91,1$; $\Sigma Y = 7,8$; $\Sigma Sc = 1,1$, тогда как апатиты из коры выветривания более "иттриевые" (в %): $\Sigma La = 85,8$; $\Sigma Y = 12,6$; $\Sigma Sc = 1,7$. Аналогичное увеличение "иттриевости" апатита при выветривании карбонатитов (Украина) следует из фактических данных, недавно опубликованных Е. Я. Марченко и др. [39]. По этим данным состав апатита из карбонатита (в %): $\Sigma La = 92,7$; $\Sigma Y = 6,4$; $\Sigma Sc = 0,9$, а из коры выветривания: $\Sigma La = 89,4$; $\Sigma Y = 10,0$; $\Sigma Sc = 0,6$.

В приведенных примерах гипергенные изменения минералов-носителей РЗЭ способствуют относительному обогащению коры выветривания промежуточными и тяжелыми РЗЭ. В других случаях изменение состава минералов может иметь противоположный характер. Например, Е. И. Семеновым [68] сопоставлены составы РЗЭ в первичных минералах редких земель и образующихся по ним гипергенных минералах (таленит \rightarrow тенгерит, гадолинит \rightarrow Y-bastnезит, bastnезит \rightarrow хуанхит, анкилит \rightarrow нордит, bastnезит \rightarrow паризит и др.). Установлено, что выветривание в этих случаях приводит к выносу иттриевых и накоплению цериевых земель. Следует отметить, что изучались минералы главным образом из нефелиновых и щелочных сиенитов. Воды в массивах этих пород обычно являются резко щелочными [30]; в таких условиях тяжелые РЗЭ наиболее подвижны.

Так как глинистые минералы являются одним из основных носителей РЗЭ в корах выветривания, то данные о составе РЗЭ в них особенно интересны. Обобщение полученных нами материалов приводит к таким выводам. Были изучены глинистые фракции разного минерального состава: каолинитовые и гидрослюдистые (кора гранитов и мигматитов), каолинитовые с примесью до 10% гётита (кора амфиболитов), монтмориллонит-вермикулитовые (кора биотитовых пироксенитов). Установлено, что глинистые фракции коры выветривания гранитов, мигматитов, и биотитовых пироксенитов незначительно, но постоянно обогащены промежуточными и (или) тяжелыми лантаноидами по сравнению с валовым составом РЗЭ в коре выветривания. Еще более четко эта закономерность устанавливается при сравнении составов РЗЭ в глинистых фракциях и неизмененных материнских породах (рис. 32). При этом среди индивидуальных лантаноидов в группе лантана относительное содержание Ce несколько уменьшается, а La возрастает или остается примерно тем же.

Несколько большая "иттриевость" глинистых фракций по сравнению с корой выветривания в целом и исходной породой, очевидно, находится в связи с изменениями составов РЗЭ (уменьшением их "иттриевости") в породообразующих минералах при их выветривании. Например, в неизмененных биотитах из гранитов у пос. Айтый отношение иттрия к легким лантаноидам ($Y/\Sigma La$) равно 0,18, а в каолинизированных 0,14. В неизмененных биотитах из коренных пород Великогадоминецкого месторождения отношение $Sm...Lu/La + Ce$ равно 0,72, а в измененных — 0,18 (зона дезинтеграции) и 0,29 (каолинитовая зона). Таким образом, в обоих случаях при изменении биотита происходит интенсивный вынос промежуточных и тяжелых лантаноидов, а также иттрия. Так как образование глинистых минералов по биотиту имеет характер метасоматического замещения, то можно допустить, что промежуточные и тяжелые лантаноиды, высвобождающиеся при разрушении биотита, интенсивнее, чем легкие, будут тут же, *in situ*, предпочтительнее аккумулироваться образующимся каолинитом.

Возможно, что в некоторых случаях увеличение доли ΣLa и уменьшение доли ΣY и ΣSc в измененных биотитах также определяются относительным накоплением (за счет выноса более подвижных компонентов) в биотите микровключений монацита, обнаруженных микрозондовым анализом.

Большое значение для оценки зависимости дифференциации РЗЭ от минералого-геохимического типа профиля выветривания (каолинитовый, латеритный и пр.) имеет вопрос о возможности избирательной сорбции РЗЭ разными глинистыми минералами. Немногочисленные сведения о сорбируемости индивидуальных РЗЭ имеют противоречивый характер. С одной стороны, согласно теоретическим предпосылкам, она уменьшается с увеличением порядкового номера элемента и с уменьшением его ионного радиуса, то есть от лантана к лютению. С другой стороны, эксперименты по сорбции РЗЭ глинистыми минералами [78] показали, что тяжелые РЗЭ сорбируются лучше, чем легкие: иллит $La < Ho \approx Dy < Yb$, каолинит $La < Ho \approx Dy \approx Yb$, монтмориллонит $La \approx Ho \approx Dy \approx Yb$. По данным Ю.А. Балашова и Ю.П. Гирина [3],

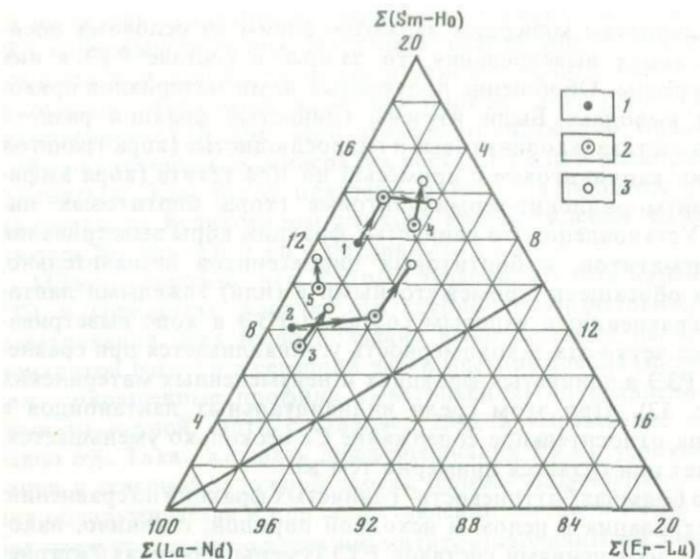


Рис. 32. Состав лантаноидов в пробах неизмененных пород, коры выветривания и глинистых фракций

1 — неизмененная порода; 2 — кора выветривания; 3 — глинистая фракция коры выветривания
Цифры на рисунке: 1 — Айтым, граниты; 2 — Великогадоминецкое месторождение, мигматиты;
3 — то же, аплит-пегматоидные граниты; 4 — то же, гнейсы; 5 — Барчинский массив, биотитовые
пироксениты

изучавшиеся ими каолинитовые глины избирательно обогащены Nd и Sm, хлоритгидрослюдистые — Sm, Gd, Dy, а монтмориллонитовые — Dy, Er и Yb.

Однако полученные нами данные показывают, что как каолинитовые глинистые фракции проб коры выветривания гранитов, мигматитов и гнейсов (Средняя Азия, Украина), так и монтмориллонит-вермикулитовые фракции из коры выветривания биотитовых пироксенитов (Казахстан) обнаруживают одинаковую тенденцию к относительному обогащению тяжелыми и, в особенности, промежуточными лантаноидами. В то же время обнаруживаются некоторые вариации в сорбции разных групп РЭЗ в зависимости от изменения режима pH. Например, в щелочных условиях неустойчивы комплексные соединения РЭЗ группы лантана. В связи с этим в нижних зонах коры легкие лантаноиды лучше сорбируются, чем элементы групп ΣY и ΣSc . В более кислых условиях при образовании каолинитовой зоны, наоборот, неустойчивы комплексы промежуточных и тяжелых лантаноидов, что приводит к их более предпочтительному накоплению в глинистых фракциях. Этот вывод хорошо согласуется с приведенными в гл. 2 данными о распределении разных групп лантаноидов по зонам коры выветривания гранитов.

В отличие от рассмотренных примеров глинистая фракция из проб каолинитовой и охристо-гиббсит-каолинитовой зон коры выветривания Кундыбайского месторождения несколько обогащена легкими ланта-

нондами по сравнению с суммарным составом РЗЭ в коре, а также в неизмененных выветриванием породах. Статистическим анализом также установлено, что снизу вверх по разрезу относительное содержание легких РЗЭ возрастает, в этом же направлении возрастает содержание гидроокислов железа. Объяснить такую специфику латеритного профиля, которым характеризуется кундыбайская кора выветривания, очевидно, можно именно присутствием в составе глинистой фракции гидроокислов железа, которые, как уже было сказано выше, селективно сорбируют легкие РЗЭ.

Возможно также, что в условиях латеритного выветривания, при широком проявлении процессов гидролиза и окисления, более интенсивно (по сравнению с другими изученными нами корами) проявляются свойства РЗЭ как элементов-гидролизатов. Не исключено, что в этих условиях возможно осаждение РЗЭ в виде гидроокисных соединений, при этом более легкая гидролизуемость цериевых РЗЭ приводит к их относительному накоплению в коре выветривания.

В целом, несмотря на отмеченное влияние условий выветривания, состав РЗЭ в образующихся минералах обнаруживает видимую связь с первичными составами РЗЭ в неизмененных породах. На примере Великогадоминецкого месторождения (см. гл. 3) установлено, что наиболее цериевый состав имеет кора выветривания аплит-пегматоидных гранитов, кора выветривания гнейсов занимает промежуточное положение, а мигматитов — наименее цериевая. Точно в таком же порядке изменяется и цериевость глинистых фракций из коры выветривания этих пород. Точно также на Кундыбайском месторождении цериевость как валовых проб, так и их глинистых фракций уменьшается от коры выветривания гнейсов к коре выветривания сланцев и амфиболитов.

На рис. 33 представлены составы РЗЭ в глинистых минералах из коры выветривания различных пород. Из диаграммы следует, что одинаковые глинистые минералы имеют широкий спектр состава лантаноидов, например, эти составы в каолинитах изменяются от селективно цериевого до промежуточного. В то же время разные глинистые минералы из разных (по характеру исходных пород) кор выветривания могут иметь очень близкий состав (цериевый состав РЗЭ в каолините, монтмориллоните, нонtronите и галлуазите). Во всех этих случаях состав РЗЭ в этих минералах отражает специфику состава редких земель в исходных породах.

Таким образом, можно сделать вывод, что не только содержание, но и состав РЗЭ в глинистых минералах определяются не столько минералогической принадлежностью последних, сколько исходным составом РЗЭ в породах субстрата коры выветривания. Различия в условиях выветривания, отражаемые в характере профиля коры, способствуют дифференциации РЗЭ при их сорбции глинистыми минералами, однако коренного изменения состава РЗЭ при этом не происходит.

Кроме накопления остаточных минералов и аккумуляции глинистыми, гидроокисными и другими новообразованными минералами коры выветривания, РЗЭ в ряде случаев образуют самостоятельные гипергенные минералы.

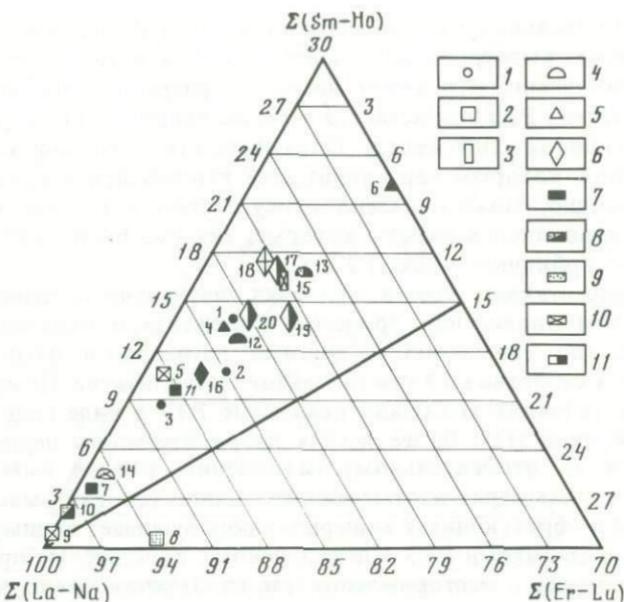


Рис. 33. Групповой состав РЗЭ в материнских породах (1—6) и в глинистых минералах из коры выветривания разных пород (7—11)

1 — граниты; 2 — щелочно-ультраосновные породы, карбонатиты; 3 — диориты; 4 — пегматиты; 5 — метаморфические породы; 6 — осадочные породы; 7 — каолинит; 8 — галлуазит; 9 — нонtronит; 10 — монтмориллонит; 11 — иллит, хлорит, гидрослюдь

Цифры на рисунке: 1 — граниты, Айтим, Средняя Азия; 2 — мигматиты, Великогадоминецкое месторождение, Украина; 3 — аплит-пегматоидные граниты, там же; 4 — гнейсы, там же; 5 — биотитовые пироксениты, Барчинский массив, Казахстан; 6 — амфиболиты, Кундыбайское месторождение, Казахстан; 7 — карбонатиты, Украина; 8 — карбонатиты, Сибирь; 9 — карбонатиты, Кольский полуостров; 10, 11 — щелочные сиениты, Сибирь; 12—14 — пегматиты, Кольский полуостров; 15 — диориты, Васильковка, Казахстан; 16—18 — глины, Украина и Дагестан; 19—20 — глины, Норвегия; (1—6, 15 — по материалам автора; 7 — по В.В. Буркову; 8, 9 — [25]; 10—14 — [68]; 16—18 — [3]; 19—20 — [89])

Анализ полученных автором материалов, а также данных об известных месторождениях РЗЭ в корах выветривания, позволяет сделать следующие выводы. Известные сейчас редкоземельные концентрации в корах выветривания относятся к двум типам: остаточные и собственно гипергенные.

Остаточные месторождения и рудопроявления представлены концентрациями редкоземельных минералов, устойчивых в условиях выветривания. Например, в латеритных корах выветривания гранитов в Сьерра-Леоне содержится до 9 кг/т монацита [82], высокие содержания монацита и ксенотима известны в корах выветривания оловянно-носных гранитов в Индонезии [79], пегматитов и монцонитов в США [88]. Самостоятельного промышленного значения эти концентрации, однако, не имеют.

В корах выветривания карбонатитов известны остаточные концентрации редких земель. К этому типу, видимо, относятся концентрации содержащих редкие земли пирохлоров из коры выветривания карбонатитов Мбея в Танганьике (до 6,9% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$), Нкумбва-Хилл в Север-

ной Родезии (до 2,04% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$). Борейро-ди-Араша в Бразилии (2,84% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$) и т.д. [27, 28].

Борейро-ди-Араша является одним из крупнейших в мире месторождений пирохлора, с ним связано более 40% запасов ниобия и не менее 60—70% добычи этого металла в капиталистических и развивающихся странах. Месторождение локализуется в пределах крупного массива щелочно-ультраосновных пород (пироксениты, якупирангиты, фойяиты и др.). В зоне контакта этих пород с вмещающими сланцами докембрийского возраста широко распространены карбонатиты с магнетитом, апатитом, пирохлором и флогопитом. В настоящее время коренные руды, связанные с карбонатитами, не разрабатываются. Промышленный интерес представляют коры выветривания, мощность которых достигает 100—120 м. Коры выветривания имеют латеритный характер.

Содержание пирохлора в корах выветривания повышается в несколько раз по сравнению с материнскими породами (за счет выщелачивания менее устойчивых минералов, главным образом кальцита), установлены высокие содержания апатита и магнетита. Предполагается, что коры выветривания на месторождении в значительной степени переотложены, причем это явилось дополнительным фактором концентрации в них пирохлора и других рудных минералов [25].

На месторождении Борейро-ди-Араша добывается до 10 тыс. т пирохлорового концентрата в год, который считается чисто ниобиевым сырьем. Несмотря на то, что пирохлоры обогащены, как это отмечалось выше, редкими землями, а также содержат 0,1% Ta_2O_5 , попутная добыча этих компонентов из пирохлоров не производится.

Остаточный монацит в корах выветривания карбонатитов встречается часто, но его крупные промышленные скопления пока неизвестны. Лишь в латеритных почвах на карбонатитах Кангакун-де-Хилл в Малави, образовавшихся, вероятно, в результате размыва латеритной коры выветривания, подсчитаны запасы монацита в 30 тыс. т при содержании $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ в почвах, равном 2%. В почвах монацит ассоциирует со стронцианитом. Разработана, но еще не внедрена технологическая схема извлечения этих минералов из почв, по которой возможно получение монацитового концентрата с 54% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ и стронцианитового — с 90% SrCO_3 [86].

В корах выветривания карбонатитов наряду с остаточными редкоземельными (и содержащими редкие земли) минералами обычно встречаются гипергенные бастнезит, лантанит, монацит и др. [25]. Особенно интересно образование гипергенного монацита. В значительных количествах он обнаружен в коре выветривания карбонатитов Мrima-Хилл в Кении [17]. В большинстве случаев на этом месторождении содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ в коре выветривания не превышает 4%, однако в одной из разведочных шахт содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ от поверхности и до глубины 29 м составляет в среднем 14%, а в интервале 4—22 м — даже 17,7%. Порода представляет собой рыхлую массу бурого цвета со спорадически развитыми более твердыми обособлениями, сложенными баритом, землистым скрытокристаллическим монацитом, бурым или белым мелоподобным горсейкситом, гётитом и псиломеланом.

Редкие земли связаны, главным образом, с землистым монацитом, который считается несомненно гипергенным, образовавшимся в итоге растворения первичных, неустойчивых в условиях коры выветривания фторкарбонатов редких земель и переотложения редкоземельных элементов в толще коры выветривания в виде новообразованного монацита. Характерно, что образование мучнистого гипергенного монацита отмечено также в коре выветривания карбонатитов Чадобецкого поднятия в Сибири, причем в этом случае предполагается, что монацит формировался за счет редких земель из барита и фосфора из выщелачивающегося при выветривании апатита [70].

Следует отметить, что характер редкометальной (и, в частности, редкоземельной) минерализации в корах выветривания ранних и поздних карбонатитов различается [25]. Ранние карбонатиты слагаются кальцитом, содержат магнетит, апатит, флогопит, форстерит, пироксен и акцессорные минералы — пирохлор, бадделеит, циркелит. В соответствии с этим для их кор выветривания характерно накопление устойчивых остаточных минералов ниobia и циркония, в ряде случаев содержащих изоморфную примесь редких земель. Поздние карбонатиты слагаются доломитом, анкеритом, сидеритом, содержат барит, сульфиды, стронцианит, карбонаты редких земель, бария и стронция. Коры выветривания наследуют редкоземельно-стронциево-бариевый характер оруденения и для них, в большей степени по сравнению с корами выветривания ранних карбонатитов, характерно образование гипергенных минералов РЗЭ.

Крупное редкоземельное месторождение Морру-ду-Ферру известно на плато Посус-ди-Калдас в Бразилии. Оно связано с корой выветривания, мощность которой составляет несколько десятков метров, а в некоторых случаях превышает 100 м. Зона распространения коры выветривания очень радиоактивна, что и привлекло к ней внимание геологов-разведчиков. Кора выветривания представлена кирпично-красной массой, в составе которой преобладает каолинит со значительной примесью лимонита, гематита и гиббсита. Данные о зональности коры выветривания в опубликованной литературе отсутствуют, но, судя по имеющимся описаниям, кора имеет явно латеритный профиль, выветривания.

Значительная мощность коры выветривания затрудняет определение характера материнских пород (первичных). Вероятнее всего ими являются сиенит-фонолитовые породы, с которыми связаны многочисленные жилы магнетитового состава. Во всяком случае на флангах месторождения подобные породы перекрыты лишь маломощным латеритным покровом.

В коре выветривания на месторождении Морру-ду-Ферру широко распространены ортит, бастнезит, церианит и торогуммит, но главная масса РЗЭ, по мнению Ведова [90, 91], связана с глиноподобным охристым минералом желтого и буро-коричневого цвета, который, однако, точно не диагностирован.

Ортит, вероятно, является первичным, остаточным минералом, переходящим в условиях выветривания в гипергенные бастнезит и

цирианит. В этом случае не исключено, что содержащий редкие земли глиноподобный минерал может оказаться не собственно глинистым минералом, сорбирующим редкие земли, а коллоидальным минералом типа вудъяврита $\text{TR}_m\text{Fe}_n\text{Al}_p\text{Si}_q(\text{O}, \text{OH})_r\cdot s\text{H}_2\text{O}$, на возможность образования которого при выветривании ортита указывал Е.И. Семенов [69].

Редкие земли в коре выветривания Морру-ду-Ферру характеризуются селективно цериевым составом (соотношение цериевых и иттриевых земель равно 20:1). Запасы и содержание редких земель в Морру-ду-Ферру оцениваются по-разному. По Дутра [83], здесь имеется 6,3 млн. т. руды с 1% ThO_2 и 10% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ (630 тыс. т $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$), по Ведову [90] — 1 млн. т руды с 1% ThO_2 и 0,5% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ (т.е. не более 32 тыс. т $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$). Однако по его же, но более поздним данным [91], зона богатых руд прослеживается на участке 500×130' м до глубины 15 м (и более), при этом содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ в этой же зоне колеблется от 1,5 до 21,13%; естественно, что с учетом этих данных оценка запасов редких земель в корах выветривания должна значительно возрасти.

Редкоземельная минерализация гипергенного типа известна также в связи с корой выветривания щелочных сиенитов в одном из районов Сибири [22, 69]. В этом районе кора выветривания образуется на породах сложного щелочного комплекса, представленного нефелиновыми сиенитами, пироксенитами, ийолитами, сиенит-порфирами. Центральная часть массива сложена карбонатизированными щелочными сиенитами, по их контакту выходят меланократовые эгирин-амфибол-нефелиновые породы. Среди щелочных пород имеются также флюорит-карбонатные жилы (поздние карбонатиты).

Мощность коры выветривания на массиве составляет 20—40 м (максимальная мощность отмечена над породами с многочисленными жилами карбонатитового состава). Возраст коры выветривания, вероятно, верхнемеловой. По Е.А. Зверевой и Г.В. Писемскому [22], в разрезе коры выветривания выделяются зоны дезинтеграции, слабоглинистых продуктов выветривания, структурных глин со слабо сохранившейся текстурой первичных пород. В двух нижних зонах среди глинистых минералов преобладает галлуазит, а в верхней зоне — ферригаллуазит, монтмориллонит, бейделлит с примесью галлуазита и каолинита. Отмечается обогащенность верхней зоны гидрогёйтитом, лимонитом и пиролюзитом.

Первичные редкоземельные и содержащие РЗЭ минералы в щелочных сиенитах представлены монацитом, ксенотитом, паризитом, бастнезитом, флюоритом, смирновитом. С карбонатитовыми жилами связаны анкерит, сидерит, флюорит, кальцит, паризит, бастнезит, апатит и барит.

В коре выветривания образуются гипергенные бастнезит и рабдофантит, выделяющиеся в виде желваков и окристых (из-за присутствия окислов железа) землистых масс. Эти минералы в ряде случаев образуют псевдоморфозы по первичному ксенотиту. По ксенотиту также развивается гипергенный чёрчит.

Помимо собственных минералов, $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ определена в галлуазите (0,1%), ферригаллуазите (0,5%), ярозите (до 3%), в вернадите, штаффелите, гояците и лимоните. В гидрогёйтите обнаружено около 0,5% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$, а в псиломелане — 1,16%.

Все редкоземельные минералы (за исключением ксенотима и чёрчита) имеют селективный цериевый состав РЗЭ. В глинистых и гидроокисных минералах состав РЗЭ также цериевый. В целом в коре выветривания РЗЭ имеют следующий состав (в отн. %): La 24, Ce 36, Pr 6, Sm 2, Eu 0,5, Gd 3, Tb 2, Dy 1,5, Ho 0,3, Er 0,3, Tu 0,1, Yb 1, Lu 0,1, Y 10 [22].

Распределение содержаний РЗЭ в толще коры выветривания неравномерное. В целом отмечается, что выветривание приводит к выносу значительной части РЗЭ, однако на некоторых участках отмечается концентрация гипергенных редкоземельных минералов, которые обычно сопровождаются выделениями лимонита.

Таким образом, судя по приведенным примерам, образующиеся при выветривании концентрации гипергенных минералов РЗЭ и в ряде случаев имеющие промышленное значение, представлены, в основном, фосфатами, водными фосфатами, карбонатами и, реже, окислами. К такому же выводу приводят и материалы по изученным нами корам выветривания. Например, в корах выветривания Кундыбайского месторождения редкоземельные минералы представлены водными фосфатами — чёрчитом, Nd-чёрчитом и Y-рабдофанитом, а также карбонатом — Nd-бастнезитом. Присутствие чёрчита в небольших количествах отмечено нами также в корах выветривания биотитовых пироксенитов (Барчинский массив), а также в первичных каолинах Великогадоминецкого месторождения, образовавшихся по мигматитам, аплит-пегматоидным гранитам и гнейсам. Для всех изучавшихся объектов характерно образование по монациту вторичного (гипергенного) рабдофанита.

Кроме того, для кор выветривания этих месторождений характерны повышенные содержания РЗЭ в гидроокислах железа и марганца, а в ряде случаев — в гипергенных фосфатах стронция (гояцит, сванбергит), а также в кальциевых фосфатах.

Масштабы гипергенной редкоземельной минерализации в значительной степени зависят от содержаний РЗЭ и их минералов в материнских, не измененных выветриванием породах. Крупные гипергенные месторождения РЗЭ известны в связи с корами выветривания щелочных пород и карбонатитов, т.е. пород с повышенными содержаниями РЗЭ и с разнообразными первичными редкоземельными минералами. Изученный нами новый тип редкоземельных концентраций Кундыбайского месторождения остаточных титановых руд также связан с корой выветривания метаморфических пород с повышенным фоном РЗЭ. В этих породах также имеются метасоматически измененные зоны и участки со скоплениями ортита.

Раньше было установлено, что связь с обогащенным коренным источником является главным фактором образования остаточных редкометальных (например, tantalо-ниобиевых) месторождений. Теперь очевидно, что этот фактор является если не решающим, то весьма благоприятным и для образования гипергенных редкоземельных месторождений.

Анализ имеющихся материалов показывает, что состав лантаноидов в гипергенных редкоземельных минералах в целом отражает состав РЗЭ в материнской породе коры выветривания. Например, изученные

Таблица 72. Групповой состав РЗЭ в амфиболите и редкоземельных минералах из его коры выветривания (в %)

Порода, минерал	ΣLa	ΣY	ΣSc	Порода, минерал	ΣLa	ΣY	ΣSc
Амфиболит	58,0	31,8	10,2	Nd-бастнезит	64,8	32,4	2,8
Nd-чёрцит	32,8	42,0	25,2	Y-рабдофанит	64,5	28,2	7,3
Чёрцит	9,8	55,0	35,0				

нами гипергенные минералы и коры выветривания Кундыбайского месторождения обогащены лантаноидами иттриевой группы и самим иттрием, что в общем, соответствует составу РЗЭ в исходных породах — амфиболитах, гнейсах и сланцах. В корах выветривания карбонатитов и щелочных пород, т.е. пород с цериевыми составами РЗЭ, и гипергенные минералы, как правило, имеют существенно цериевый состав лантаноидов.

Эта общая унаследованность составов РЗЭ в новообразованных минералах усложняется дифференциацией РЗЭ при выветривании. При этом эволюция составов лантаноидов может приводить к разным результатам. При выветривании пород с исходными составами РЗЭ, относительно обогащенными лантаноидами иттриевой и скандиевой групп (и иттрия), масштабы дифференциации лантаноидов наиболее ощутимы. Это создает условия для возникновения в коре выветривания минералов, которые сильно различаются по составу РЗЭ. Например, в коре выветривания Кундыбайского месторождения изученные нами (табл. 72) гипергенные минералы резко отличаются по составу как между собой, так и от исходной породы.

При выветривании изученных пород с селективно цериевыми составами дифференциация также приводит к образованию иттриевых минералов, но в крайне малых количествах (единичные знаки чёрчита в коре выветривания биотитовых пироксенитов и в каолинах Великогадоминецкого месторождения) из-за малых ресурсов промежуточных и тяжелых лантаноидов в исходных породах.

При выветривании щелочных пород и карбонатитов гипергенные изменения РЗЭ минералов обычно направлены в сторону дальнейшего возрастания их цериевости [68]. Вероятно, это может быть объяснено большей подвижностью иттриевых РЗЭ в щелочных водах из этих пород.

Характерной особенностью некоторых гипергенных минералов РЗЭ является их обогащенность европием. Например, в минералах из Кундыбайского месторождения нами установлены повышенные, не отмечавшиеся ранее для редкоземельных и содержащих редкие земли акцессорных минералов, относительные (в % к $\Sigma TR_2O_3 = 100$) содержания европия: в чёрчите в среднем 2%, в Nd-бастнезите — 2,2—3,8%.

Важными факторами, влияющими на образование редкоземельных минералов в коре выветривания, являются особенности первичного баланса РЗЭ в исходной породе. Например, основными минералами-носителями РЗЭ в биотитовых пироксенитах являются кальцит и апатит.

Устойчивость апатита в присутствии растворяющегося кальцита способствует фиксации РЗЭ в остаточном апатите и, таким образом, препятствует образованию собственно редкоземельных минералов. При выветривании метаморфических пород (Кундыбайское месторождение) апатит, наоборот, неустойчив. Высвобождающийся при этом фосфор способствует образованию фосфатов редких земель. При этом для Кундыбайского месторождения можно предположить, что образованию гипергенных фосфатов способствовала и дифференциация РЗЭ при выветривании: преимущественная аккумуляция глинистыми минералами и гидроокислами железа легких лантаноидов приводила к обогащению минералообразующего раствора более тяжелыми РЗЭ и к осаждению из него фосфатов иттриевого состава.

Таким образом, следующие геохимические условия способствуют рассеиванию или, наоборот, концентрации РЗЭ в процессе выветривания изучавшихся нами пород.

Поскольку процесс выветривания не приводит к абсолютному накоплению РЗЭ, то обязательным условием образования их остаточных месторождений является связь коры выветривания с обогащенными РЗЭ (повышенный фон, первичная собственно редкометальная минерализация) материнскими породами. Это же условие благоприятствует образованию гипергенных рудных концентраций РЗЭ в итоге перераспределения РЗЭ в толще коры. Масштабы гипергенной минерализации, составы РЗЭ в новообразованных в коре выветривания минералах (собственно редкоземельных, глинистых) в значительной степени отражают исходные составы РЗЭ в породах субстрата (с определенными поправками на дифференциацию РЗЭ при выветривании).

Подвижность РЗЭ при выветривании и, следовательно, масштабы их выноса из выветривающейся породы, возможность перераспределения в толще коры выветривания и возможность образования гипергенных редкоземельных минералов в значительной степени определяются характером баланса РЗЭ в материнской породе. Преимущественная аккумуляция в устойчивых акцессорных минералах благоприятствует образованию остаточных концентраций, а в изменяющихся пордообразующих и акцессорных минералах — подвижности РЗЭ и образованию их гипергенных минералов.

В некоторых случаях подвижность РЗЭ при выветривании зависит от характера ассоциаций содержащих РЗЭ минералов в материнских породах (совместное присутствие апатита и кальцита, присутствие флюорита и др.). Наличие в материнской породе легко изменяющихся в процессе выветривания карбонатов, фосфатов, фторидов способствует образованию комплексных соединений РЗЭ и повышает подвижность последних.

Сорбция РЗЭ образующимися при выветривании глинистыми минералами способствует фиксации и рассеиванию РЗЭ. Содержания и состав РЗЭ в глинистых минералах определяются не столько видовым составом последних и типом профиля выветривания, сколько уровнем содержания РЗЭ и их составом в исходных породах.

Различная подвижность комплексных соединений индивидуальных РЗЭ при разных значениях pH определяет возможность дифферен-

циации РЗЭ, масштабы которой максимальны при выветривании пород с промежуточными составами РЗЭ в исходной породе. Щелочные условия минералообразования способствуют фиксации в продуктах выветривания легких РЗЭ, кислые — промежуточных и тяжелых. Интенсивной дифференциации РЗЭ способствует преимущественное накопление в гидроокислах железа цериевых лантаноидов.

Образование сокращенного профиля (выветривание в условиях интенсивного водообмена) способствует выносу РЗЭ и усиливает их дифференциацию. Образование латеритного профиля выветривания приводит к наиболее резкой дифференциации РЗЭ — к накоплению легких лантаноидов с гидроокислами железа и к образованию самостоятельных гипергенных минералов РЗЭ, обогащенных промежуточными, тяжелыми лантаноидами, а также иттрием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные материалы показывают, что возможность образования рудных концентраций РЗЭ в корах выветривания определяется воздействием различных факторов — особенностями первичных материнских пород, с одной стороны, и конкретными условиями выветривания этих пород (характер образующегося профиля выветривания, интенсивность водообмена, изменение режима pH и пр.) — с другой.

Количественная оценка степени подвижности РЗЭ при выветривании разных типов материнских пород (биотитовые, аплит-пегматоидные граниты, гранодиориты, биотитовые пироксениты, гнейсы, сланцы, амфиболиты) показала, что миграционная способность РЗЭ изменяется в широких пределах. Однако в целом процесс выветривания приводит к выносу от 10 до 90% от первоначального количества РЗЭ в материнской породе. В связи с этим одним из главнейших условий образования гипергенных и, особенно, остаточных месторождений РЗЭ является связь кор выветривания с обогащенными РЗЭ материнскими породами. Характер материнской породы также в значительной степени определяет масштабы гипергенной и остаточной минерализации, а также суммарный состав РЗЭ-руд в корах выветривания.

Воздействие собственно экзогенных факторов влияет на подвижность РЗЭ при выветривании, приводит к относительному накоплению остаточных минералов, к фракционированию РЗЭ, а также к образованию гипергенных редкоземельных и содержащих РЗЭ минералов, к коренному изменению баланса распределения РЗЭ по минералам породы.

Одним из основных факторов, влияющих на подвижность РЗЭ и, следовательно, на масштабы их выноса и перераспределения, является соотношение устойчивых и неустойчивых минералов-носителей РЗЭ в материнской породе и их различное поведение при выветривании. Наличие среди минералов-носителей таких минералов, как флюорит, кальцит, апатит и др., способствует повышенной миграции РЗЭ в составе комплексных соединений.

Наиболее интенсивные вынос РЗЭ и их сорбция образующимися глинистыми минералами происходят при формировании нижних зон профиля выветривания. Сорбция РЗЭ глинистыми и другими тонко-дисперсными минералами способствует их фиксации и рассеиванию в коре выветривания. Минералы глинистых фракций являются одними из основных носителей РЗЭ в коре выветривания.

Характерной особенностью выветривания является дифференциация

РЗЭ. Масштабы дифференциации наиболее значительны при выветривании пород с исходными комплексными, а не селективными составами РЗЭ. Установлено, что дифференциация РЗЭ зависит от особенностей как минерального состава материнских пород, так и самого процесса выветривания (изменение режима рН, интенсивность водообмена и пр.). Направленность процесса дифференциации различна при образовании разных типов профилей выветривания. При образовании неполных гидрослюдисто-каолинитовых, каолинитовых, гидрослюдистомонтмориллонит-вермикулитовых профилей выветривания гранитов, гранодиоритов, мигматитов, гнейсов, биотитовых пироксенитов дифференциация выражается в снижении относительного количества элементов группы лантана и накоплении иттриевых и скандиевых лантаноидов. При образовании латеритного профиля выветривания метаморфических пород она приводит к относительному накоплению группы лантана в коре выветривания в целом при одновременном образовании гипергенных минералов с резко различающимися составами РЗЭ (при преобладании минералов, обогащенных иттриевыми, скандиевыми лантаноидами и иттрием).

Установлено, что при выветривании изменяется не только суммарный состав РЗЭ породы, но и состав отдельных минералов-носителей, в том числе и таких устойчивых, как монацит. При выветривании биотита происходит преимущественный вынос промежуточных и тяжелых лантаноидов, а образующиеся по биотиту глинистые минералы относительно обогащаются этими лантаноидами.

Содержание и состав РЗЭ в глинистых фракциях определяются главным образом уровнем содержаний и исходным составом РЗЭ в материнской породе. Это затушевывает эффект избирательной сорбции РЗЭ разными глинистыми минералами (гидрослюды, каолинит, монтмориллонит и др.).

На примере Великогадоминецкого месторождения установлено, что различные структурно-геоморфологические и гидрогеологические условия выветривания отражаются на подвижности, дифференциации РЗЭ и устойчивости их минералов-носителей.

Установленные геохимические закономерности поведения РЗЭ могут быть использованы в практике при прогнозировании и поисках редкоземельных остаточных и гипергенных месторождений, связанных с корами выветривания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллаходжаев А.А., Петров Н.П., Расулов Ш.К., Хамрабаев И.Х. Коры выветривания Узбекистана. — В кн.: Кора выветривания. М.: Изд-во АН СССР, 1963, вып. 6, с. 231—240.
2. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.
3. Балашов Ю.А., Гирич Ю.П. О резерве подвижных РЗЭ в осадочных породах. — Геохимия, 1969, N 7, с. 807—816.
4. Балашов Ю.А., Кудинов Ю.А. Отделение церия от РЗЭ при выветривании кальцита и паризита. — Тр. Минерал. музея АН СССР, 1966, вып. 19, с. 176—179.
5. Балашов Ю.А., Пожарницкая Л.К. Факторы, регулирующие поведение редкоземельных элементов в карбонатитовом процессе. — Геохимия, 1968, N 3, с. 285—303.
6. Балашов Ю.А., Дорфман М.Д., Туранская Н.В. Отделение церия от РЗЭ при выветривании эвдиалита. — Тр. Минерал. музея АН СССР, 1965, вып. 16, с. 205—208.
7. Бандуркин Г.И. О поведении редкоземельных элементов во фторсодержащих средах. — Геохимия, 1961, N 2, с. 143—149.
8. Бородин Л.С., Минеев Д.А. Новый метод исследования эволюции состава лантаноидов в породах и минералах. — Информ. сообщ. ВИЭМС, 1965, N 76. Сер. 5, с. 3—5.
9. Бугельский Ю.Ю., Формель-Корттина Ф. Некоторые особенности гидрохимии никелесосных кор выветривания Кубы. — В кн.: Кора выветривания. М.: Наука, 1970, вып. 2, с. 246—257.
10. Бурков В.В., Подпорина Е.К. Редкие земли в корах выветривания гранитоидов. — Докл. АН СССР, 1967, т. 177, N 3, с. 691—694.
11. Бурков В.В., Подпорина Е.К. Некоторые особенности геохимии редких элементов в корах выветривания. — Литол. и полез. ископаемые, 1971, N 4, с. 55—64.
12. Бурков В.В., Подпорина Е.К. Месторождения редких элементов в корах выветривания. — В кн.: Рудоносные коры выветривания, М.: Наука, 1974, с. 211—216.
13. Бурков В.В., Подпорина Е.К., Ерофеев-Шан В.А. Редкие элементы в биотитах из зоны гипергенеза. — Докл. АН СССР, 1973, т. 13, N 2, с. 441—444.
14. Возианова Т.Г., Сонкин Л.С. Каолины Великогадоминецкого месторождения. — Геол. журн., 1978, т. 38, N 5, с. 79—88.
15. Гинзбург И.И. Типы кор выветривания, формы их проявления и классификация. — В кн.: Кора выветривания. М.: Наука, 1963, вып. 6, с. 71—101.
16. Грим Р.Е. Минералогия глин. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. 454 с.
17. Динс Т. Геолого-экономическая характеристика карбонатитов Африки. — В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, 1969, с. 340—355.
18. Дорфман М.Д., Варшал Г.М. К вопросу о выветривании ринколита. — Тр. Минерал. музея АН СССР, 1964, вып. 15, с. 115—122.
19. Энза Дж.Д., Энза Э.С., Пэлач Ч., Бергман С., Фрондель К. Система минералогии. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, т. 2, с. 173—174.
20. Ефимов И.А., Косинцева Л.Г. Апатит, слюды, гидрослюды и вермикулит в массивах Красномайского ультраосновного щелочного комплекса (Северный Казахстан). — В кн.: Химическое и горнорудное сырье Казахстана. Алма-Ата: Наука, 1968, с. 49—69.
21. Занин Ю.Н. Геология фосфатоносных кор выветривания и связанных с ними месторождений фосфора. М.: Наука, 1969. 160 с.
22. Зверева Е.А., Писемский Г.В. Коры выветривания на массивах ультраосновных—щелочных пород и карбонатитов. М.: Недра, 1969, вып. 34. 203 с.
23. Казанский Ю.А. Об устойчивости реликтовых минералов в профиле каоли-

- новой коры выветривания. — Тр. СНИИГГиМС, 1961, вып. 14, с. 80—94.
24. Каледонский комплекс ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии/А.А. Кухаренко, М.П. Орлова, А.Г. Булах и др. М.: Недра, 1965. 772 с.
25. Капустин Ю.Л. Минералогия коры выветривания карбонатитов. М.: Недра, 1973. 198 с.
26. Келлер У.Д. Основы химического выветривания. — В кн.: Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 85—185.
27. Колотухина С.Е., Первухина А.Е., Рожанец А.В. Геология месторождений редких элементов Африки и их экономическое значение. М.: Наука, 1964. 304 с.
28. Колотухина С.Е., Григорьева Л.А., Клаповская Л.И. и др. Геология месторождений редких элементов Южной Америки. М.: Наука, 1968. 279 с.
29. Костерин А.В., Алешина К.Н., Кизюра В.Е. Чёрчит из Приморья. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1963, ч. 92, вып. 6, с. 720—722.
30. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах (в связи с геохимическими поисками месторождений). М.: Недра, 1973. 295 с.
31. Кузнецов В.Г., Даничев В.И., Князев В.С. Некоторые вопросы петрографии древней коры выветривания Зарабулак-Зиаэтдинских гор (Западный Узбекистан). — Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газовой пром-сти, вып. 25, 1959, с. 314—327.
32. Лисицына Н.А. К методике изучения кор выветривания. — Литол. и полез. ископаемые, 1966, № 1, с. 3—18.
33. Лисицына Н.А. Вынос химических элементов при выветривании основных пород. М.: Наука, 1973. 235 с. (Труды ГИН АН СССР, вып. 231).
34. Логинова Л.Г., Малашкина М.М. Определение редкоземельных элементов в минеральном сырье методом спектрального анализа. — В кн.: Редкоземельные месторождения, их генезис и методы исследований. М.: Недра, 1972, с. 265—277.
35. Ляхович В.В. Аксессорные минералы в гранитоидах Советского Союза. М.: Наука, 1967. 448 с.
36. Ляхович В.В. Аксессорные минералы (их генезис, состав, классификация и индикаторные признаки). М.: Наука, 1968. 276 с.
37. Ляхович В.В. Редкие элементы в породообразующих минералах гранитов. М.: Недра, 1972. 200 с.
38. Ляхович В.В., Туровский С.Д. Методика изучения аксессорных минералов изверженных пород. — В кн.: Аксессорные минералы изверженных пород. М.: Недра, 1968, с. 5—10.
39. Марченко Е.Я., Коньков Г.Г., Сторчак П.Н., Лавицкий Э.М., Лейе Я.Б. О поведении апатита в коре выветривания карбонатитов. — Докл. АН СССР, 1976, т. 30, № 6, с. 1417—1420.
40. Минеев Д.А. Исследование свойств и возможностей тройной диаграммы $\Sigma\text{Ce} - \Sigma\text{Y}_1 - \Sigma\text{Y}_2$. — Геохимия, 1965, № 12, с. 1423—1438.
41. Минеев Д.А. Лантаноиды в минералах. М.: Недра, 1969. 184 с.
42. Минеев Д.А. Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений. М.: Наука, 1974. 238 с.
43. Минеев Д.А., Диков Ю.П., Соболев Б.П., Боруцкая В.Л. Разделение редкоземельных элементов в надкритических условиях. — Геохимия, 1966, № 4, с. 468—470.
44. Минеев Д.А., Лаврищева Т.И., Быкова А.В. Иттриевый бастнезит — продукт изменения гагаринита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, ч. 99, вып. 3, с. 320—332.
45. Минеев Д.А., Макарочкин Б.А., Жабин А.Г. К изучению поведения лантаноидов в процессах изменения редкоземельных минералов. — Геохимия, 1962, № 7, с. 590—597.
46. Никитин К.К. Классификация кор выветривания и связанных с ними месторождений полезных ископаемых. — В кн.: Кора выветривания. М.: Наука, 1968, вып. 10, с. 30—51.
47. Никитина А.П., Витовская И.В., Никитин К.К. Минералого-геохимические закономерности формирования профилей и полезных ископаемых коры выветривания. М.: Наука, 1971. 91 с.
48. Няззов А.Р. Титаноносная кора выветривания Шевченковского рудного поля и ее промышленные перспективы. — В кн.: Вопросы геологии коры выветривания Казахстана. Алма-Ата, 1972, вып. 1, с. 86—89.
49. Новые хибинские апатитовые месторождения/Под ред. Е.А. Каменева, Д.А. Минеева. М.: Наука, 1982. 182 с.
50. Нонешникова В.И. Чёрчит из Красноярского края. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1960, ч. 89, вып. 2, с. 221—227.
51. Перельман А.И. Древняя кора выветривания Средней Азии. — Докл. АН СССР, 1955, т. 103, № 5, с. 867—869.
52. Петров В.П. Основы учения о древних корах выветривания. М.: Недра, 1967. 344 с.

53. Подпорина Е.К. Тантал и ниобий в корах выветривания некоторых гранитоидов Средней Азии. — Докл. АН СССР, 1968, т. 181, N 2, с. 454—457.
54. Подпорина Е.К. К геохимии бериллия в корах выветривания гранитоидов. — В кн.: Геохимические исследования. М.: ИМГРЭ, 1970, вып. 1, с. 47—51.
55. Подпорина Е.К., Данилова К.Н. Акцессорные минералы в корах выветривания гранитоидов Кызылкумов и Энграбулакских гор. — В кн.: Акцессорные минералы магматических и метаморфических пород. М.: Наука, 1982, с. 125—134.
56. Подпорина Е.К., Зайцев Е.И., Грибков А.С. Использование рентгенорадиометрического метода для поисков и оценки редкометального оруденения в корах выветривания. — В кн.: Методы прогнозирования и оценки экзогенных редкометальных месторождений. М.: ИМГРЭ, 1979, с. 27—35.
57. Подпорина Е.К., Ляпунов С.М., Сонкин Л.С. Изучение фракционирования редких земель в процессе выветривания с помощью нейтронно-активационного анализа. — В кн.: Минералого-геохимические исследования с применением ядерно-физических методов. М.: ИМГРЭ, 1980, с. 41—46.
58. Подпорина Е.К., Ниязов А.Р., Брылин М.Д. Новый тип редкоземельных месторождений в корах выветривания. — В кн.: Экзогенные месторождения редких элементов. М.: ИМГРЭ, 1980, с. 21—26.
59. Подсчет запасов месторождений полезных ископаемых/В.И. Смирнов, А.П. Прокофьев, В.М. Боруздин и др. М.: Госгеолтехиздат, 1960. 672 с.
60. Покровский П.А., Тормосова Г.Ф., Коленко Л.И. Вейншнекит со Среднего Урала. — Докл. АН СССР, 1955, т. 162, N 1, с. 173—175.
61. Расулов Ш.К. О древней коре выветривания Карнабского интрузивного массива (Зияздинские горы). — В кн.: Геология и полезные ископаемые Узбекистана, Ташкент, 1964, с. 130—137.
62. Рахимова Н.С. Каолинитовые породы Центральных и Юго-Западных Кызылкумов. — Узб. геол. журн., 1959, N 2, с. 79—85.
63. Ронов А.Б., Балашов Ю.А., Мигдисов А.А. Геохимия редкоземельных элементов в осадочном цикле. — Геохимия, 1967, N 1, с. 3—19.
64. Рубанов И.В. Некоторые данные о нижнемезозойской коре выветривания Узбекистана. — В кн.: Материалы по геологии, минералогии и использованию глин. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 120—130.
65. Рябчиков Д.И., Корчемная Е.К., Сенявин М.М., Скляренко Ю.С. Монацитные комплексы редкоземельных элементов. — Докл. АН СССР, 1961, т. 138, с. 397—398.
66. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
67. Салтыкова В.С., Кухарчик М.В. Анализ минералов редких элементов. — В кн.: Методы полного химического анализа сложных редкокометальных минералов. М.: Наука, 1972, с. 1—14.
68. Семенов Е.И. Редкие элементы в гидроокислах алюминия, железа, кремния и марганца из коры выветривания и гидротермалитов щелочных массивов. — Тр. ИМГРЭ, 1963, вып. 17, с. 15—32.
69. Семенов Е.И. Минералогия редких элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 412 с.
70. Слукин А.Д. К геохимии редких земель в коре выветривания и бокситах. — В кн.: Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания. Минск, 1969, с. 159—162.
71. Статистические методы при геохимических поисках месторождений/Под ред. Д.А. Минеева. М.: ИМГРЭ, 1973. 101 с.
72. Ткачук Л.Г., Сонкин Л.С. Каолины Глуховецко-Турбовского района Украинского щита и перспективы их использования. Киев, 1981. 156 с.
73. Фридман Я.Д., Долгашева И.В. О фторкарбонатах редкоземельных элементов. — Неорг. химия, 1964, т. 9, вып. 3, с. 120—128.
74. Хомяков А.П., Семенов Е.И. Гидротермальные месторождения фторкарбонатов редких земель. М.: Наука, 1971. 135 с.
75. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 202 с.
76. Яковенко В.Л. Результаты геологоразведочных работ на вермикулит на месторождениях Красномайской зоны в Северном Казахстане. — В кн.: Исследования и применение вермикулита. Л.: Наука, 1969, с. 49—53.
77. Яцымирский К.Б., Костромина И.А., Щека З.А. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наук. думка, 1966. 493 с.
78. Aagaard P. Rare-earth elements adsorption on clay minerals. — Bull. Groupe franç. argiles, 1974, vol. 26, N 2, p. 193—199.

79. Bodenhausen J. The mineral assemblage of some residual monazite- and xenotime-rich cassiterite deposits of Banka (Indonesia). — Proc. Knkl. nederl. akad. wetensch. B, 1954, vol. 57, p. 322—328.
80. Burger D. Relative weatherability of calcium-containing minerals. — Canad. J. Sci., 1969, vol. 49, N 1, p. 21—28.
81. Claringbull G.F., Hey M.N. A reexamination of churcite. — Miner. Mag., 1953, vol. 30, N 223, p. 211—214.
82. Davidson C.F. The economic geology of thorium. — Mining Mag., 1956, vol. 94, N 4, p. 197—208.
83. Dutra E.B. Relatório da Diretoria, 1954. Rio de Janeiro, 1958. 47 p.
84. Haskin L.A., Helmke P.A., Paster T.R., Allen R.O. Rare earths in meteoritic, terrestrial and lunar matter. — In: Activation analysis in geochemistry and cosmochemistry. Oslo: Universitetsforl., 1971, p. 201—218.
85. Huang W.H., Kiang W.C. Laboratory dissolution of plagioclase feldspars in water and organic acids at room temperature. — Amer. Miner., 1972, vol. 57, N 11, p. 1849—1850.
86. Garson M.S. Carbonatites in Southern Malawi. Zomba, 1965. 120 p. (Geol. Surv. Malawi. Bull.; N 15).
87. Graham W.A. Experiments on the origin of the phosphate deposits. — Econ. Geol., 1925, vol. 20, N 4, p. 214—218.
88. Overstreet W.C. The geologic occurrence of monazite. Wash., 1967. 517 p. (Geol. Surv. Amer. Prof. Pap.; N 530).
89. Roaldset E. Rare-earth elements in Quaternary clays of the Numedal area, southern Norway. — Lithos, 1973, vol. 6, N 4, p. 349—372.
90. Wedow H. Lateritization of allanite in the Morro de Ferro rare-earth and thorium deposit, Poços de Caldas Plateau, Brasil. Wash., 1962. 293 p. (Geol. Surv. Amer. Spec. Pap.; N 68).
91. Wedow H. The Morro de Ferro de thorium and rare-earth ore deposit. Poços de Caldas district, Brazil. — Geol. Surv. Amer. Bull., 1967, N 1185-D, p. 1—34.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1	
Объекты исследования и методика работы	6
Глава 2	
Коры выветривания монацит- и ксенотимсодержащих гранитов Средней Азии	13
Глава 3	
Кора выветривания гранитов, мигматитов и гнейсов Великогадоминецкого месторождения первичных каолинов	30
Глава 4	
Апатит-вермикулитовое месторождение в коре выветривания биотитовых пироксенитов Барчинского массива	48
Глава 5	
Кундыбайское месторождение в корах выветривания метаморфических пород	63
Глава 6	
Геохимические условия образования концентраций редкоземельных элементов в процессе выветривания	96
Заключение	120
Литература	122

**Евгения Кузьминична Подпорина
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ**

*Утверждено к печати
Институтом минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов*

Редактор Н.И. Тарасова

Редактор издательства Т.Б. Гришина

Художник А.А. Кущенко

Художественный редактор Л.В. Кабатова

Технический редактор А.Л. Шелудченко

Корректор В.Н. Пчелкина

*Набор выполнен в издательстве
на электронной фотонаборной системе*

ИБ N 29201

Подписано к печати 17.04.85. Т — 00853

Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная N 1

Гарнитура Таймс. Печать офсетная

Усл.печ.л. 8,0, Усл.кр.-отт. 8,2

Уч.-изд.л. 9,0. Тираж 600 экз. Тип. зак. 227

Цена 1р. 40к.

Ордена Трудового Красного Знамени

издательство "Наука"

117864 ГСП-7, Москва В—485,

Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени

1-я типография издательства "Наука"

199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

**В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКА»
ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ**

**Сердюченко Д.П. Биогенно-эвапоритовые рудные месторождения
и породы докембрия 20 л. Зр. 60к.**

На основе многолетних полевых и камеральных работ автора и критического анализа отечественной и зарубежной литературы даётся характеристика наиболее важных месторождений докембрия — железорудных, флогопитовых, апатитовых и турмалин—людвигитовых, лазуритовых и марганцевых. Рассмотрены парагенезисы минералов и характерные изоморфные замещения. Дано обоснование метаэвапоритового образования руд и пород и показана важная генетическая роль органического вещества.

Для геологов, минералогов, геохимиков

Заказы выполняются полностью.

**Мозгова Н.Н. Нестехиометрия и гомологические ряды сульфосолей
20 л. Зр.**

Охарактеризованы особенности состава и строения разных групп сульфосолей — показана их нестехиометрическая природа. Установлены закономерные взаимосвязи состава и строения многих сульфосолей; сообщаются результаты всестороннего исследования электрофизических свойств ряда природных сульфосолей и показана перспективность поиска среди них материалов с практически важными свойствами. Обсуждаются общие вопросы систематики и номенклатуры минералов с учетом их нестехиометрии.

Для геологов, геохимиков, минералогов

Заказы выполняются полностью.

Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазинов "Книга — почтой" "Академкнига":

480091 Алма-Ата, 91, ул. Фурманова, 91/97; 370005 Баку, 5, ул. Джапаридзе, 13; 320093 Днепропетровск, проспект Ю. Гагарина, 24; 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95; 252030 Киев, ул. Пирогова, 4; 277012 Кишинев, проспект Ленина, 148; 443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2; 197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7; 220012 Минск, Ленинский проспект, 72; 117192 Москва, В-192, Мичуринский проспект, 12; 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22; 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137; 700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6; 450059 Уфа, 59, ул. Р. Зорге, 10; 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42; 310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87.

1 р. 40 к.

4357

