

УДК 550.4:553.31

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ И ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ЖЕЛЕЗИСТЫХ
КВАРЦИТАХ, КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ И ОСАДОЧНЫХ
ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ (на примере Лебединского и Михайловского
железородных месторождений КМА)**

В.А. Шатров, Г.В. Войцеховский, А. Н. Зеленская

Воронежский государственный университет

На основании изучения распределения редкоземельных элементов и элементов-примесей авторы подтверждают ранее сделанные выводы об одновозрастности кор выветривания железистых кварцитов Михайловского и Лебединского карьеров, перекрытых разновозрастными (юрскими и девонскими) осадочными породами.

На территории Воронежской антеклизы и прилегающих к ней областях широко развиты древние коры выветривания (КВ) на различных кристаллических породах докембрийского и последокембрийского возраста. Коры выветривания образовались как на железистых кварцитах, так и на вмещающих железистые кварциты кристаллических породах – гнейсах, амфиболитах, гранитах, сиенитах, слюдяных сланцах. В связи с тем, что коры выветривания и связанные с ними продукты их перетолжения рассматриваются как потенциальные источники многих полезных ископаемых (бокситы, никель, золото и др.), минерально-петрографический состав, строение, генетические типы профиля КВ, особенности поведения петрогенных элементов для них разносторонне и детально рассмотрены в многочисленных публикациях. Особенно это касается бокситоносных кор выветривания [1-3 и др.]. В то же время характер распределения редкоземельных (REE) и элементов-примесей в корях выветривания (особенно в КВ по железистым кварцитам) изучен недостаточно, хотя эти элементы в виду своего инертного поведения (особенно REE, Ti, Zr, Nb и др.) [4-6 и др.] могут быть широко использованы для целей палеофациальных и палеоклиматических реконструкций условий образования как КВ, так и осадочных отложений в целом.

Изучение характера распределения REE в осадочных процессах получило развитие в работах Ю.А. Балашова [5 и др.]. В основу применения палеофациальных реконструкций положено представление о различных формах миграции редких земель. Сущность механизма дифференциации редких земель в осадочных процессах заключается в изменении состава и масс REE при их переносе пресными и морскими водами в растворенном и сорбированном состояниях, а также в составе обломочного комплекса. При изучении осадочных пород содержание REE нормируется к среднему содержанию редких земель в глинистых сланцах или к содержанию REE в глинах платформ [5, 7]. В процессе выполнения работы применяется нормирование к среднему содержанию REE в глинах платформ. Определение редкоземельных и малых элементов проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP MS) в лаборатории ИГЕМ РАН.

Разделение редких земель в осадочном процессе начинается в корях выветривания и продолжается на путях переноса. Одной из важнейших характеристик состава редких земель в осадочных бассейнах является состав размываемых пород суши. Источником поступления в зону гипергенеза тяжелых редких земель - HREE (Du, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и средних - MREE (Sm, Eu, Gd, Tb) выступают темноцветные минералы (оливин, пироксены, амфиболы) и ряд аксессуариев (циркон, гранат и др.). Легкие лантаноиды - LREE (La, Ce, Pr, Nd) поступают за счет разрушения полевых шпатов и аксессуарных минералов. Считается, что основная масса европия

концентрируется в плагиоклазах и поступает за счет их разрушения в зону гипергенеза. Таким образом, при выветривании базитов и гипербазитов идет поступление в зону гипергенеза преимущественно HREE и MREE, при выветривании гранитоидов и щелочных пород – LREE. Важными геохимическими параметрами для изучения осадочных пород являются отношения Eu/Eu^* и Ce/Ce^* . Для оценки селективного фракционирования европия и церия за счет изменения их валентного состояния используются сравнения реальной концентрации этих элементов с нормативными содержаниями Eu^* и Ce^* . Нормативные содержания рассчитываются по коэффициентам концентрации соседних лантаноидов (La и Nd - для Ce^* , Sm и Gd - для Eu^*) по сравнению со средним для REE в платформенных глинах (Ce^*) и силикатной фазой хондритов (Eu^*). Среднее содержание отношения Eu/Eu^* для осадочных пород фанерозоя - 0,61 – 0,72, для хондритов – 1,0 [5, 8-10]. Рост относительного содержания европия может рассматриваться показателем привноса в осадки глубинного мантийного материала как в виде обломков пород основного состава, так и виде флюидов в зонах повышенной проницаемости земной коры [5, 11, 12]. Величина содержания Ce/Ce^* является показателем климатических условий осадконакопления (в гумидных условиях возрастает содержание церия по фациальному профилю бассейна от берега, напротив, в аридных обстановках церий максимально удерживается в континентальных фациях, и по этой причине в составе REE осадков ощущается дефицит этого элемента) [5]. Еще одним индикатором климатических условий осадкообразования является величина отношения $\sum Ce / \sum Y$, где $\sum Ce$ (La - Cd), $\sum Y$ (Tb - Lu, Y), повышенная для отложений гумидного климата и уменьшающаяся от континентальных к морским фациям аридного климата, где $\sum Ce / \sum Y$ имеет гораздо меньшие значения [5]. Объяснением этого процесса является гораздо большая степень выветривания полевых шпатов, обогащенных цериевой группой REE в условиях гумидного климата по сравнению с условиями аридного климата.

При процессе диагенеза осадков рассмотренные выше закономерности распределения REE не нарушаются, за исключением поведения иттрия. При диагенезе происходит разрушение органического вещества и образование гуминовых кислот, с которыми иттрий образует более прочные соединения. Миграция органических кислот приводит к некоторому дефициту иттрия в осадочных породах.

Большинством авторов признается близость процессов осадкообразования и выветривания от архея до настоящего времени [5, 7 и др.]. Отмечается направление изменения относительного содержания европия в сторону роста Eu/Eu^* от неогена к архею. Причины этого явления еще недостаточно изучены. Предполагаются следующие точки зрения: изменение состава разрушаемых пород суши, изменение

состава вулканических пород, за счет биохемогенного фактора и т.д.

На данном этапе изучения поведения редкоземельных и элементов-примесей в процессах выветривания рассмотрены КВ по железистым кварцитам коробковской свиты курской серии нижнего протерозоя в пределах Лебединского и Михайловского карьеров КМА, перекрытые отложениями девонского и юрского возраста.

Один из разрезов коры выветривания железистых кварцитов (Михайловский железорудный карьер), перекрытый глинами батского яруса средней юры, изучен в северо-восточном борту карьера «Северный». В верхней части развиты переотложенные продукты железистой коры выветривания (железные осадочные руды) представленные цементированной конгломерато-брекчией (обр. VZ – 1). Обломки в основном изометричной, реже удлиненной формы, различно ориентированные, несортированные, угловато-окатанные и окатанные, размером от 1 мм до 2 – 3 см в поперечнике. Минеральный состав обломочной части - мартит, гетит, гидрогетит. Текстура беспорядочная, порода сильно кавернозная за счет разрушения рыхлых обломков гетита и гидрогетита. Цемент песчаниковидный, по составу железистый. Рентгеноструктурный анализ показывает наличие в породе сидерита, гетита, примесь кварца. Залегают железные осадочные руды в виде маломощных, невыдержанных по простиранию линз, мощностью от десятков сантиметров до 1 метра. Ниже залегают кора выветривания железистых кварцитов, представленная железистой породой желтовато-бурого цвета (обр. VZ – 2), которая может быть отнесена к III зоне КВ [3]. В породе отмечается реликтовая полосчатая текстура, тонкозернистая структура. Минеральный состав отложений - мартит, гетит, гидрогетит, распределение порообразующих минералов неравномерное: мартит встречается в виде пятен неправильной формы и слоев, ориентированных согласно полосчатой текстуре. В пустотах, ориентированных согласно трещиноватости, отмечаются прожилки и включения вторичных карбонатов (кальцита, сидерита). Рентгеноструктурный анализ показывает наличие в породе сидерита, гетита. Повсеместно отмечается примесь сульфидов (пирит, борнит, халькопирит), развитых преимущественно по плоскостям трещиноватости. Мощность зоны III КВ в разрезе невыдержанная, изменяется от 3 до 10 метров. Образования II зоны коры выветривания представлены богатой железной рудой темно-серого до стально-черного цвета, порошковидного облика, маркой, по составу преимущественно мартитовой. Порода большей частью однородна, отмечаются фрагменты более плотных разновидностей с от-

Таблица 1

Содержание (г/т) элементов примесей в железистых кварцитах курской серии нижнего протерозоя (Михайловский железорудный район)

№ пробы	VZ - 1	VZ - 2	VZ - 5	VZ - 8	VZ - 9	VZ - 10	VZ - 13	VZ - 15
Li	19	11	11	7,2	60	53	9,8	14
Be	0,49	0,22	0,52	0,43	1,8	1,9	0,65	0,73
B	1710	1510	87	3690	4620	200	3930	3490
P	310	228	791	68	40	120	-	48
Ca	6600	3060	697	228	1160	4080	863	5150
Sc	7	6,4	1,9	14	21	20	16	9,6
Ti	1560	1250	1970	150	502	2570	127	46
V	81	66	25	23	74	101	11	5,3
Cr	9,7	13	20	2,2	12	18	0,15	11
Mn	He учит.	257	76	84	He учит.	864	355	526
Co	3,3	0,95	1,1	0,36	2,6	4	5,5	1,6
Ni	4,2	4,6	5,5	-	1,6	3,3	8,9	4
Cu	21	30	29	13	9,8	89	14	22
Zn	730	64	79	-	4700	7210	-	58
Ga	5,8	6,3	3,8	1,8	5,5	9,1	2,7	2
Ge	2,6	1,1	10	4,9	2,7	1,6	2,5	5,1
As	12	56	3,3	150	101	9,1	241	3,2
Se	0,12	0,34	0,67	0,13	0,02	0,14	0,49	-
Br	9,1	1,8	18	7,9	8,2	13	9,8	10
Rb	0,49	2,8	0,29	6,7	7,7	4,4	6,4	3,8
Sr	31	37	159	63	88	82	63	6,3
Y	4,1	2	12	1,5	6,4	23	2	1,7
Zr	81	79	129	19	74	366	30	121
Nb	6,3	4,7	7,2	0,58	2	8	0,62	0,31
Mo	0,64	0,35	0,67	0,29	0,21	0,22	0,27	0,93
Ag	0,07	-	0,22	0,01	0,21	0,27	0,1	0,07
Cd	0,29	-	0,18	0,03	2	11	0,24	0,14
Sn	1,5	0,68	1,1	0,4	0,13	0,67	0,06	0,12
Sb	2	1,8	1,9	1,1	0,65	4	1,1	0,77
Te	0,07	0,1	0,03	0,02	0,02	0,06	0,06	0,04
J	1,8	1,5	1,8	1,3	1,7	1,9	1,1	0,82
Cs	0,04	1,1	0,18	2,8	2,1	0,05	1,2	0,34
Hf	2,4	2,4	3,6	0,55	1,7	12	0,84	3,4
Ta	0,8	0,93	0,88	0,45	0,68	2,9	1,3	0,42
W	1,3	1	6,8	0,59	0,8	0,47	0,85	0,96
Au	0,03	-	0,04	-	0,1	0,04	0,04	0,02
Hg	0,07	0,05	0,13	-	0,03	0,05	0,12	-
Tl	0,08	0,03	0,02	0,04	0,01	0,04	1,5	0,01
Pb	3	3,6	12	5,7	6,3	8,8	6,1	0,77
Bi	0,16	0,17	0,18	-	0,13	0,15	-	-
Th	0,69	0,99	3	0,5	2,6	5,6	0,38	0,13
U	1,3	0,98	4,6	0,63	3,3	2,6	0,55	0,12

четливой реликтовой полосчатой текстурой, ориентированной под углами от 45° до 70° к горизонту. В верхней части зоны II (обр. VZ – 5) рентгеноструктурный анализ показывает наличие доломита, незначительную примесь кварца, в средней части зоны (обр. VZ – 8) – гематита, каолинита, незначительную примесь кварца. Нижний контакт зоны II с зоной I в пределах изученного разреза не вскрыт, видимая мощность зоны II составляет 50 – 60 метров.

Анализ поведения элементов в приведенном разрезе коры выветривания и вышележащей осадочной железной руде позволяет сделать следующие выводы:

1. Железистые кварциты [13-16], продукты коры выветривания по ним и осадочные железные

руды характеризуются незначительными повышенными содержаниями элементов-примесей. В коре выветривания значительно повышены по сравнению с кларком [17] содержания В (до 37 раз), As (до 22 раз), Вi (до 18 раз), слабо повышены (до 10 раз) содержания Cd, Те, Ge (табл. 1).

2. Снизу вверх по разрезу КВ (зоны II и III) и в осадочных железных рудах растет содержание Li, Ca, Co, Ni, Zn, Cd, падает содержание Cs. Одновременно отмечается относительно инертное поведение Be, Cu, Ga, Se, Br, Rb, Y, Mo, Sn, Sb, Te, J, Ta, Tl, Pb. В приконтактной области зоны II и зоны III КВ (обр. VZ – 5) отмечается резкое возрастание содержания ряда элементов. Более чем в 10 раз возрастают содержания P, Ti, Cr, Nb, Ag, W, Au, Hg, Bi, Th; до 10 раз – Br, V, Zr, Hf, Th, U; одновременно понижается содержание Sc и значительно понижаются содержания As, B, Cs. При этом отмечается значительное изменение содержаний B, P, Ti, Ge, As, Br, Y, Zr, Ag, Cs, W, Au, Hg, Th, U по сравнению с вышележащими и нижележащими отложениями зоны II и зоны III КВ (табл. 1).

3. Распределение REE (II и III зоны коры выветривания, осадочные железные руды) носит унаследованный характер, характеризующаясь пологим распределением легких и тяжелых редких земель при пилообразном распределении средних REE (резко выраженный дефицит Gd при избытке Tb), в обр. VZ

– 1, VZ – 2, VZ – 8 (II и III зоны КВ, осадочная железная руда) отчетливо выражен европиевый максимум (рис. 1).

4. Происходит значительное увеличение суммы REE в обр. VZ – 5 (374,12 г/т), что превосходит значение $\sum REE$ в нижележащих отложениях II зоны КВ (17,48 г/т) и вышележащих отложениях III зоны КВ (14,92 г/т) отложениях, а также в осадочных железных рудах (24,23 г/т). Одновременно в обр. VZ – 5 отмечается высокие значения отношения La/Yb (34,35) и $\sum Ce/\sum Y$ (11,07) по сравнению с ниже- и вышележащими отложениями (табл. 2). Значение Eu/Eu* в области контакта II и III зон КВ (обр. VZ – 5), равное 1,47 значительно понижено по сравнению с нижележащими (Eu/Eu* = 7,96) и вышележащими (Eu/Eu* = 2,67) отложениями (табл. 2). Отношение Ce/Ce* в коре выветривания изменяется незначительно, от 0,83 до 1,15 (среднее – 1,0) (табл. 1), и соответствует гумидному типу климата [5, 18], то есть подтверждается возможность применения Ce/Ce* для палеоклиматических реконструкций условий образования осадочных отложений.

5. Значения коэффициентов концентрации (Кк) для редкоземельных элементов (табл. 3), позволяющих определять общие тенденции поведения (привнос, вынос) и специфические черты их геохимии, посчитаны на основании среднего содержания REE в железистых роговиках и кварцитах [19, 20].

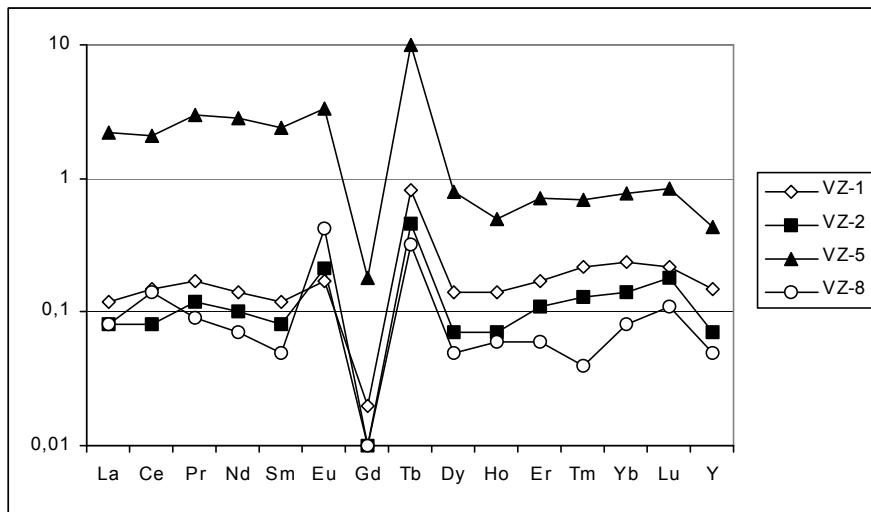


Рис. 1. Распределение REE в коре выветривания железистых кварцитов и осадочной железной руде, перекрытых отложениями юрского возраста (Михайловский железорудный карьер) (нормировано к глинам платформ).

Таблица 2
Содержание (г/т) и характерные соотношения REE в корях выветривания по железистым кварцитам курской серии нижнего протерозоя (Михайловский железорудный район)

№ пробы	VZ - 1	VZ - 2	VZ - 5	VZ - 8	VZ - 9	VZ - 10	VZ - 13	VZ - 15
La	42	2,9	79,0	2,7	12,0	26,0	1,8	1,0
Ce	9,8	5,2	14,0	9,7	22,0	63,0	3,2	1,6
Pr	1,2	0,84	21,0	0,66	3,2	8,1	0,53	0,16
Nd	4,7	3,3	93,0	2,3	13,0	34,0	2,0	0,71
Sm	0,81	0,53	16,0	0,36	2,5	7,9	0,37	0,1
Eu	0,21	0,26	4,1	0,52	1,3	2,1	0,64	0,09
Gd	0,13	0,08	1,1	0,05	0,31	1,2	0,08	0,03

Tb	0,81	0,46	10,0	0,32	2,4	8,2	0,44	0,15
Dy	0,74	0,32	4,1	0,28	1,9	5,7	0,38	0,25
Ho	0,18	0,09	0,63	0,08	0,37	1,2	0,09	0,06
Er	0,54	0,33	2,2	0,19	0,92	3,3	0,23	0,28
Tm	0,1	0,06	0,31	0,02	0,12	0,47	0,03	0,06
Yb	0,71	0,41	2,3	0,25	1,1	3,2	0,23	0,53
Lu	0,1	0,08	0,38	0,05	0,16	0,48	0,04	0,08
Y	4,1	2,0	12,0	1,5	6,4	23,0	2,0	107
ΣREE	24,23	14,92	374,12	17,48	61,12	164,85	10,06	5,1
La/Yb	5,92	7,07	34,35	10,08	10,91	8,13	7,83	1,89
Eu/Eu*	1,4	2,67	1,47	7,96	2,82	1,45	9,05	1,89
Ce/Ce*	1,15	0,89	0,83	1,13	0,89	1,07	0,83	4,45
ΣCe/ΣY	2,89	3,44	11,07	6,06	4,08	3,12	2,51	0,67

Обогащение содержания REE в осадочных железных рудах происходит преимущественно за счет легких лантаноидов. Во II и III зонах коры происходит вынос почти всех REE, за исключением Tb. Одновременно на контакте зон II и III происходит накопление всех лантаноидов, за исключением Gd.

Разрез коры выветривания девонского (живетского или доживетского возраста), перекрытый глинами верхнего девона, изучен в юго-восточном борту карьера «Южный» (Михайловский железорудный карьер). В верхней части разреза наблюдаются переотложенные коры выветривания (железные осадочные руды), представленные конгломерато-брекчией белого, желтого и серого цвета (обр. VZ – 9). Порода маркая, некрепкая, слабо пористая. Об-

ломки угловато-окатанные и окатанные, изометричной формы, размером от первых мм до 2 – 3 см, не сортированные, разноориентированные. Минеральный состав обломочной части преимущественно маргитовый, цемент гетит-гидрогетитовый, количество обломочного материала значительно превосходит содержание цемента. Рентгеноструктурный анализ показывает наличие сидерита, гематита, гетита. Мощность отложений невыдержана, изменяется от десятков сантиметров до 1 м. Ниже по разрезу залегают отложения зоны III KB, представленные породой грязно-желтого цвета (обр. VZ – 10 с приконтактной областью II и III зон KB), некрепкой, рыхлой, пористой, маркой, землистого облика. Реликтовые текстуры не наблюдаются. Минеральный состав

Таблица 3

Ряды подвижности REE в железистых кварцитах, коре выветривания по ним и осадочным железным рудам

№ обр.	Характеристика зоны	Ряды подвижности
VZ – 1	Осадочная железная руда	<u>La, Tb, Ce, Nd, Pr, Yb, Sm, Er, Ho, Dy, Y, Eu, Gd</u>
VZ – 2	Зона III KB	<u>Tb, La, Nd, Pr, Ce, Eu, Yb, Sm, Er, Dy, Ho, Y, Gd</u>
VZ – 5	Контакт зон III-II KB	<u>Tb, Nd, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Dy, Yb, Er, Ho, Y, Gd</u>
VZ – 8	Зона II KB	<u>Tb, Ce, Eu, La, Pr, Nd, Yb, Sm, Ho, Er, Dy, Y, Gd</u>
VZ – 9	Осадочная железная руда	<u>Tb, La, Ce, Nd, Pr, Eu, Sm, Dy, Yb, Er, Ho, Y, Gd</u>
VZ – 10	Зона III KB	<u>Tb, Ce, Pr, La, Sm, Nd, Eu, Dy, Yb, Ho, Er, Y, Gd</u>
VZ – 13	Зона II KB	<u>Tb, Eu, La, Pr, Nd, Ce, Yb, Dy, Ho, Sm, Sm, Y, Gd</u>
VZ – 15	Зона I KB	<u>Yb, Tb, Er, La, Ce, Y, Dy, Ho, Eu, Nd, Pr, Sm, Gd</u>
BE – 2	Осадочная железная руда	<u>Eu, Ce, Gd, La, Nd, Tb, Dy, Er, Sm, Yb, Pr, Ho, Y, Eu, Nd, Gd, Ce, Pr, Tb, La</u>
BE – 3	Зона III KB	<u>Sm, Dy, Ho, Er, Y, Yb</u>
BE – 5	Зона I KB	<u>Er, Yb, Eu, Dy, Ho, Gd, Tb, Nd, La, Pr, Ce, Sm, Y</u>
BE – 6	Железистый кварцит	<u>Yb, Er, Ho, Eu, Tb, Dy, Nd, Gd, La, Ce, Pr, Sm, Y</u>
BE – 8	Осадочная железная руда	<u>Ce, Yb, La, Nd, Gd, Eu, Pr, Sm, Ho, Dy, Tb, Eu, Y</u>
BE – 9	Зона III KB	<u>Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Eu, Pr, Er, La, Ce, Yb, Y, Ho, Nd, Ho, Yb, Er, Ce, Dy</u>
BE – 10	Зона I KB	<u>La, Sm, Gd, Pr, Tb, Eu, Y</u>
BE – 11	Железистый кварцит	<u>Yb, Ho, Eu, Dy, Er, Gd, Tb, La, Ce, Nd, Sm, Pr, Y</u>

Подчеркнута группа лантаноидов с коэффициентом концентрации больше 1 (Kк > 1)

породы преимущественно гетит-гидрогетитовый, отмечаются фрагментарные выделения маргита. Рентгеноструктурный анализ показывает наличие сидерита, гетита, каолинита, незначительную примесь кварца. Мощность зоны III невыдержанная, изменяется от 3 до 5 метров. Контакт с нижележащими отложениями II зоны KB неровный, ломанный. Продукты выветривания II зоны KB представлены богатыми железными рудами. Верхняя часть зоны (обр. VZ – 13) мощностью до 10 метров имеет преимущественно маргитовый состав руд. Рентгеноструктурный анализ показывает наличие гемати-

та, сидерита, незначительную примесь кварца. Текстура руд реликтовая, отчетливо полосчатая, полосчатость имеет субвертикальное направление. Структура тонкозернистая. Порода интенсивно трещиноватая (трещиноватость типа кливажа), совпадающая с направлением полосчатости. Отмечается сильная сульфидизация верхней части II зоны KB, развитая как вдоль полосчатости, так и в виде отдельных включений сульфидов, приуроченных к порам. За счет интенсивной пиритизации железная руда относится к некондиционным рудам. Ниже сульфидизированной породы руда маргитового состава, рыхлая,

марка, порошковидная, с отчетливо выраженной реликтовой полосчатой текстурой, имеющей суб-вертикальное направление. Железная руда неоднородна, отмечаются фрагменты более плотных разностей, являющихся включениями I зоны КВ (обр. VZ – 15), представленных плотными, крепкими железистыми кварцитами магнетит-гематитового состава от стально-черного до бурого цвета. Текстура магнетит-гематитовых кварцитов полосчатая, структура тонкозернистая. Рентгеноструктурный анализ железной руды показывает наличие кварца, магнетита, гематита, анкерита, сидерита. Видимая мощность II зоны в пределах изучаемого разреза составляет 15 – 20 метров.

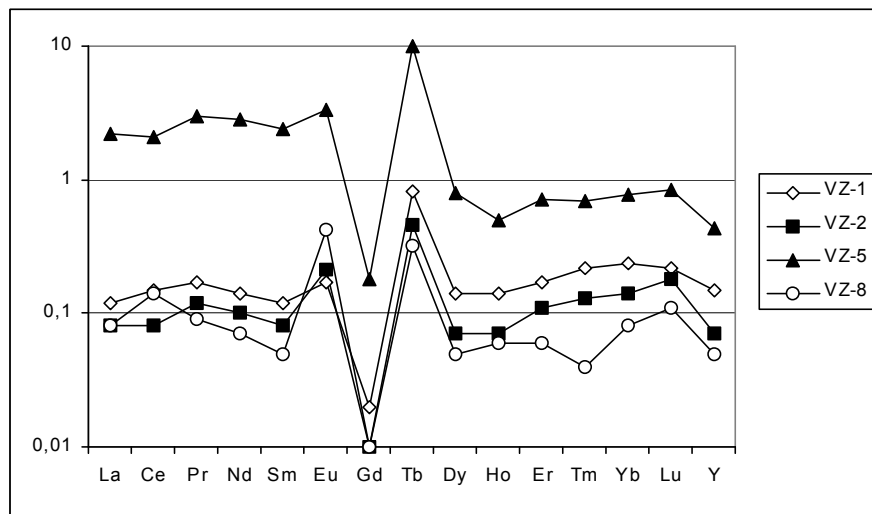
Анализ поведения элементов в разрезе девонской (живетской или доживетской) коры и вышележащей осадочной железной руде позволяет сделать следующие выводы:

1. Неизмененные железистые кварциты I зоны КВ (обр. VZ – 15) и кора выветривания по ним (II и III зоны КВ) характеризуются незначительными повышенными содержаниями элементов-примесей. По сравнению с кларком повышены содержания В (до 46 раз), Au (до 40 раз), Вi (до 18 раз) и слабо повышены (до 10 раз) Cd, Te, Ge (табл. 1).

2. Снизу вверх по разрезу (зоны I, II, III) и в

рост содержания Li, Ti, Sr, Zr, Cd, Ta, Au, Pb, Th, U, падает содержание Mo, относительно инертны Be, Sc, Co, Ni, Ga, Ge, Br, Rb, Y, Mo, Ag, Sb, Te, J, W (табл. 3). Отмечается резкое изменение содержаний элементов-примесей в образце VZ – 10 (верхняя приконтактовая часть зоны III), где более чем в 10 раз возрастают содержания Ti, V, Cr (в 100 раз), Zn (в 90 раз), Y, Zr, Nb, Cd (в 50 раз), Sn, Hf, Bi, Th; до 10 раз - P, Ca, Mn, Cu, Ta, U; одновременно происходит понижение более чем в 15 – 20 раз B, As, Cs, Tl. При этом содержания B, Ca, Ti, Cu, As, Y, Zr, Nb, Cd, Sn, Cs, Hf значительно отличаются от их концентраций в вышележащей осадочной железной рудой и нижележащих зонах II и I (табл. 1)

3. Распределение элементов REE в железистых кварцитах, продуктах коры выветривания и осадочных железных рудах имеет унаследованный характер, характеризуется пологим распределением легких и тяжелых REE (слабо выражен избыток HREE в железистом кварците) и пилообразным характером распределения средних REE (резко выраженный дефицит Gd при избытке Tb). В образцах VZ – 9, VZ – 13, VZ – 15 (осадочная железная руда, I и II зоны КВ) отчетливо выражен европиевый максимум (рис. 2).



вышележащей осадочной железной руде происходит

Рис. 2. Распределение REE в коре выветривания железистых кварцитов и осадочной железной руде, перекрытых отложениями девонского возраста (Михайловский железорудный карьер) (нормировано к глинам платформ).

4. Значительно увеличена $\sum REE$ (164,85 г/т) в обр. VZ – 10, превосходящая $\sum REE$ в образованиях II и I зон КВ (10,06 г/т и 5,1 г/т соответственно) и вышележащих осадочных железных рудах (61,22 г/т). Для обр. VZ – 10 характерны повышенные значения La/Yb (8, 13) и $\sum Ce/\sum Y$ (3,12) по сравнению с нижележащими отложениями (табл. 2), а также пониженное значение Eu/Eu* (Eu/Eu* = 1,45), по сравнению с нижележащими образованиями II и I зон КВ (Eu/Eu* = 9,05 и Eu/Eu* = 4,45 соответственно) и вышележащими осадочными железными рудами (Eu/Eu* = 2,82) (табл. 2). Отношение Ce/Ce* в обра-

зованиях I, II, III зон коры выветривания и осадочных железных рудах изменяется незначительно, от 0,67 до 1,07 (среднее – 0,87), и отвечает гумидному типу климата (табл. 2).

5. Значения коэффициентов концентрации (Кк) для редкоземельных элементов (табл. 3), показывают, что в осадочных железных рудах и зоне III КВ происходит обогащение содержания всех лантаноидов, за исключением Gd, и вынос всех REE, за исключением Tb и Eu, в зонах I и II КВ.

На основании аналогичного или близкого строения кор выветривания в двух приведенных

разрезах, перекрытых отложениями юрского и девонского возраста, анализе изучения поведение элементов-примесей и REE, следует признать коры выветривания одновозрастными – девонскими, доживетскими [3].

В юго-восточном борту Лебединского железорудного карьера изучен разрез коры выветривания железистых кварцитов, перекрытый глинами позднеюрского возраста. В верхней части развиты осадочные железные руды, залегающие в виде мало мощных линз, и представленные конгломератобрекчией буро-желтого цвета (обр. BE – 2). Обломки пород угловато-окатанной формы, размером от 1 до 5 см в поперечнике, изометричные и слабо удлиненные, различно ориентированные, несортированные. Обломки представлены в разной степени выветрелыми железистыми кварцитами и выветрелыми слюдяными сланцами. Количество обломков составляет около 50 % породы. Цемент базального типа, однородный, пелитоморфный, по составу гетит-гидрогетитовый. Мощность отложений изменяется от 0 до 0,2 – 0,3 м. Ниже по разрезу развиты охры, отнесенные к III зоне коры выветривания и представленные породой грязно зеленовато-желтого цвета (обр. BE – 3). Текстура отложений реликтовая полосчатая, структура пелитоморфная. Порода маркая, рыхлая, состоящая из оксидов и гидроксидов железа. Мощность III зоны KB незначительна, изменяется от 0 до 1 метра. Нижележащие образования зоны II, представленные богатыми железными рудами, в данном разрезе KB полностью выработаны. Отложения I зоны KB (зоны начального выветривания) представлены магнетит-железослюдковыми кварцитами (обр. BE – 5), имеющими разнополосчатую текстуру, мелкокристаллическую структуру. Железистые кварциты сильно трещиноваты, по трещинам наблюдаются многочисленные вторичные образования кальцита, пирита, марказита, халькопирита. Мощность зоны невыдержана, изменяется от нескольких десятков метров до 100 и более метров. Ниже залегают невыветрелые кварциты магнетит-железослюдкового состава (зона 0 KB) (обр. BE – 6).

На основании анализа поведения элементов примесей и REE в приведенном разрезе коры выветривания и осадочной железной руде возможно сделать следующие выводы:

1. Железистые кварциты, кора выветривания по ним (зоны I, III) и осадочные железные руды имеют унаследованный характер содержания элементов-примесей с незначительным превышением ряда элементов. До 10 раз повышены содержания Se, U, более чем в 10 раз: Ag (до 14 раз), Cd (12 – 33раза), Au (до 1,6 г/т), Bi (до 54 раз) (табл. 4).

2. Снизу вверх по разрезу наблюдается рост содержания Tl, U, V, при относительно инертном поведении Cu, Ge, Sr, Ag, Cd, Sn, Tl (табл. 4). Отме-

Таблица 4

Содержание элементов примесей (г/т) в железистых кварцитах курской серии нижнего протерозоя (Лебединский железорудный район)

№ пробы	BE - 1	BE - 2	BE - 5	BE - 6	BE - 7	BE - 9	BE - 10	BE - 11
Li	39	187	20	56	152	144	19	40
Be	5,3	4	0,08	0,15	1,2	11	0,32	1,3
Sc	1,4	9,8	-	-	2,6	6,3	-	0,03
Ti	270	1190	36	43	493	281	33	101
V	74	81	5,4	5,3	32	127	6,7	7,3
Cr	-	51	-	-	-	26	-	-
Co	8,8	17	0,21	0,26	1,4	7,2	0,68	0,64
Ni	31	114	-	-	1	17	1,3	-
Cu	20	83	35	73	26	148	45	27
Zn	24	107	26	21	16	61	20	38
Ga	5,4	11	0,43	0,64	7,4	3,5	1	0,87
Ge	1,1	0,84	2,1	2	0,32	0,86	1,8	2,3
As	4	91	2	2	1	4,3	3,3	203
Se	3	6,2	1,9	1	3,9	0,33	2,8	1,1
Rb	9,9	15	0,69	0,13	4,5	0,1	0,52	0,56
Sr	45	50	17	22	32	48	5,3	19
Y	18	23	2,4	2,7	5,5	24	2,5	3,9
Zr	21	97	0,33	2,8	38	26	1,6	3,2
Ag	1,4	1,3	0,81	1,1	0,67	-	16	1,4
Cd	0,75	0,75	0,38	1	0,43	0,47	0,66	3,2
Sn	3,1	7,9	11	7,6	2,6	1,9	6,8	3,1
J	5,4	5,8	-	-	0,91	4	-	-
Cs	2,7	8,5	0,38	0,1	1,4	0,04	0,13	0,21
Ba	376	5030	121	141	161	192	108	378
Hf	3,3	13	0,06	0,18	5,9	2,7	0,29	0,37
Ta	0,35	2,8	-	-	0,84	0,43	-	0,11
W	8,5	3,4	-	2,7	3	12	6,4	7,4
Au	1,6	0,36	1,1	0,71	0,84	1,8	1,5	1,2
Tl	0,8	0,66	0,61	0,33	0,4	1	0,09	2,9
Pb	2,8	12	40	-	-	39	-	25
Bi	0,54	-	0,3	0,09	0,95	1,8	0,2	0,67
Th	41	104	3,3	3,7	99	88	4,8	6
U	392	325	21	11	81	308	8	21

чается резкое изменение содержания ряда элементов в III зоне KB (обр. BE – 3). Более чем в 100 раз возрастают содержания Rb, Zr, Nb, Ba; более чем в 10 раз: Be (50 раз), Ti, V, Cr, Co, Ni, Ga, As, Cs, Hf, Th, U; до 10 раз – Li, Sc, Zn, Se, Y, J, Ta; одновременно понижается более чем в 10 раз содержание Au. При этом происходит значительное изменение содержания Li, Ti, Cr, Zn, As, Zr, Ba, Th, U по сравнению с осадочными железными рудами и нижележащими железистыми кварцитами и породами I зоны KB (табл. 4).

3. Особенности распределения REE в железистых кварцитах, коре выветривания по ним и осадочным железным рудам следующие: отмечается близость распределения REE в железистых кварцитах (зона 0) и зоне начального разложения (зоне I) (дефицит LREE, при избытке средних, и особенно тяжелых REE, с отчетливо проявленным европиевым максимумом); распределение REE в III зоне KB имеет пологий характер, слабо выражен избыток

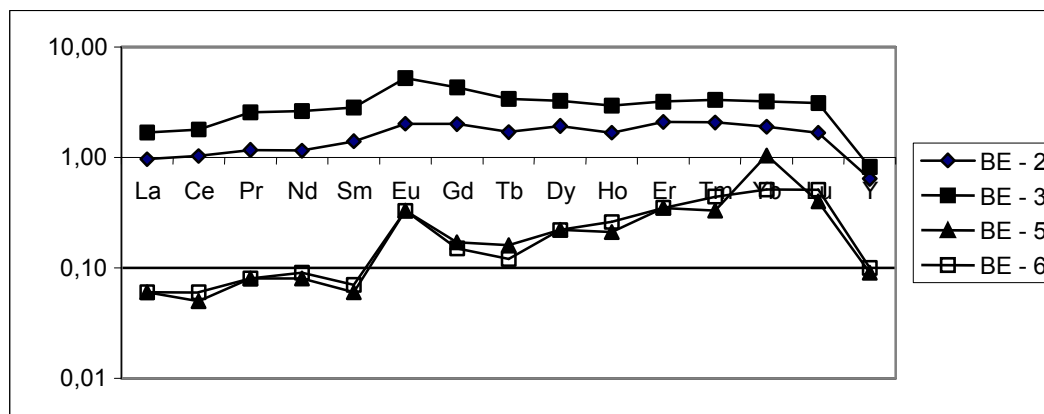
средних и тяжелых REE при небольшом дефиците легких (рис. 3); распределение REE в осадочных железных рудах близко к распределению в III зоне КВ, имеет небольшой избыток средних и тяжелых REE; на всех графиках отчетливо выражен дефицит иттрия.

4. Резкое увеличение суммы REE ($\Sigma REE = 405,9$ г/т) в III зоне КВ (обр. ВЕ - 2), что значительно превосходит ΣREE в железистых кварцитах ($\Sigma REE = 18,68$ г/т) и I зоне КВ ($\Sigma REE = 16,86$ г/т), а также в осадочных железных рудах ($\Sigma REE = 218,68$ г/т). В III зоне КВ повышено значение La/Yb (6,32) и $\Sigma Ce/\Sigma Y$ (7,25) по сравнению с нижележащими и нижележащими отложениями (табл. 5). Eu/Eu* понижается вверх по разрезу, изменяясь от 2,12 в железистых кварцитах, до 0,75 – осадочных железных рудах (табл. 5). Наблюдается близость значения Ce/Ce* (среднее – 0,88) (табл. 5) в железистых кварцитах, КВ по ним и осадочных железных рудах.

5. Значение Кк для редкоземельных элементов (табл. 3), показывает, что в осадочных железных рудах и III зоне коры выветривания происходит обогащение содержания всех лантаноидов, в I зоне КВ и железистых кварцитах накапливаются тяжелые REE при выносе преимущественно легких и средних.

Разрез девонской коры выветривания, пере-

в северном борту карьера Лебединского карьера. В верхней части разреза развиты осадочные железные руды, представленные брекчией и конгломератобрекчией зеленовато-желтого цвета (обр. ВЕ – 8). Обломки угловато-окатанные и окатанные, размером от первых миллиметров до 1 см в поперечнике, изометричной и слабо удлинённой формы, ориентированные в одном направлении, плохо сортированные. Петрографически обломки представлены железистыми кварцитами разной степени выветрелости, выветрелыми слюдяными сланцами. Количество обломков составляет 60 – 70 % породы. Цемент порового и базального типа, однородный, пелитоморфный, по составу гетит-гидрогетитовый. Залегают осадочные руды в виде маломощных линз (0,1 – 0,2 метра). Зона III коры выветривания представлена пестроокрашенными (желтые, зеленые, бурые цвета окраски) охрами (обр. ВЕ – 9), для которых характерна реликтовая полосчатая текстура, пелитоморфная структура. Порода маркая, рыхлая, состоит из оксидов и гидроксидов железа. Мощность зоны охр в разрезе незначительна, составляет - 0,2 – 0,3 м. Отложения II зоны КВ, представленные богатыми железными рудами, в пределах данного обнажения полностью выработаны. Породы I зоны КВ (зоны начального выветривания), представленные магнетит-железослюдковыми кварцитами (обр. ВЕ –



крытый глинами среднедевонского возраста, изучен 10), характеризуются разнополосчатой текстурой, **Рис. 3. Распределение REE в железистых кварцитах, коре выветривания железистых кварцитов и осадочных железных рудах, перекрытых отложениями юрского возраста (Лебединский карьер) (нормирование к глинам платформ)**

Таблица 5

Содержание (г/т) и характерные соотношения REE в корах выветривания по железистым кварцитам курской серии нижнего протерозоя (Лебединский железорудный район)

№ пробы	BE - 2	BE - 3	BE - 5	BE - 6	BE - 8	BE - 9	BE - 10	BE - 11
La	34	60	2	2,1	16	56	3,8	4,2
Ce	69	120	3,5	3,8	39	86	7,5	7,7
Pr	8,2	18	0,55	0,54	4	21	0,89	0,94
Nd	38	87	2,7	3,1	17	135	3,9	4,3
Sm	9,4	19	0,37	0,44	3,8	35	1,1	1,2
Eu	2,5	6,5	0,41	0,43	0,95	9,5	0,31	0,84
Gd	12	26	0,99	0,92	5	31	1,1	2,1
Tb	1,7	3,4	0,16	0,19	0,6	4,5	0,17	0,26
Dy	10	17	1,1	1,1	3,7	26	1,3	2,2
Ho	2,1	3,7	0,26	0,33	0,9	5,0	0,37	0,58
Er	6,5	9,9	1,1	1,1	3,1	14	0,91	1,4

Tm	0,93	1,5	0,15	0,2	0,47	2,0	0,17	0,32
Yb	5,6	9,5	0,99	1,5	3,4	2,7	1,1	1,8
Lu	0,75	1,4	0,18	0,23	0,46	0,43	0,2	0,28
Y	18	2,3	2,4	2,7	5,5	24	2,5	3,9
Σ REE	218,68	405,9	16,86	18,68	103,88	452,13	25,32	32,02
La/Yb	6,07	6,32	0,83	1,4	4,72	20,74	3,45	2,33
Eu/Eu*	0,75	0,94	2,06	2,12	0,7	0,9	0,89	1,69
Ce/Ce*	0,97	0,84	0,71	0,86	1,14	0,56	0,92	0,86
Σ Ce/ Σ Y	6,28	7,25	2,67	2,42	6,79	6,84	4,41	3,11

мелкокristаллической структурой. Кварциты сильно трещиноваты, по трещинам наблюдаются выделения вторичных минералов: кальцита, пирита, марказита, халькопирита. Мощность зоны невыдержанна, колеблется от 10 до 100 и более метров. Ниже залегают невыветрелые магнетит-железослюдковые кварциты (обр. BE – 11).

Анализ поведения редкоземельных элементов и элементов-примесей в разрезе девонской коры выветривания и вышележащей осадочной железной руде позволяет сделать следующие выводы:

1. Железистые кварциты (обр. BE – 11), KB по ним и осадочные железные руды характеризуются унаследованным характером содержания элементов-примесей с повышенными содержаниями As (до 30 раз), Ag (14 - 160 раз), Cd (15 - 106 раз), Bi (20 - 180 раз), U (2 - 96 раз) (табл. 4).

2. Снизу вверх по разрезу происходит рост содержания Li, Ti, Ga, Zr, Hf, Ta, Th; одновременно

характерно инертное поведение (табл. 4). Отмечается резкое изменение содержания ряда элементов в III зоне KB (обр. BE – 9). Более чем в 10 раз по сравнению с кларком растёт содержание Be, V, Cr, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Tl, Pb, Th, U; до 10 раз – Li, Sc, Ti, Cu, Ga, Sr, Mo, Sb, J, Hf, Ta, Bi, одновременно понижается содержание Se, Rb, Ag, Cd, Cs. При этом происходит значительное изменение концентраций Be, V, Cr, Co, Ni, Se, Rb, Y, Sb, J, Cs, Pb, Bi по сравнению с осадочными железными рудами и нижележащими отложениями I зоны KB и железистыми кварцитами (табл. 4).

3. Особенности характера распределения REE в разрезе следующие: отмечается близость распределения REE в железистых кварцитах (зона 0) и в зоне I KB, имеющих дефицит LREE при избытке средних и тяжелых REE, в неизменных кварцитах отчетливо наблюдается европейский максимум; распределение REE в III зоне KB (обр. BE – 9) имеет

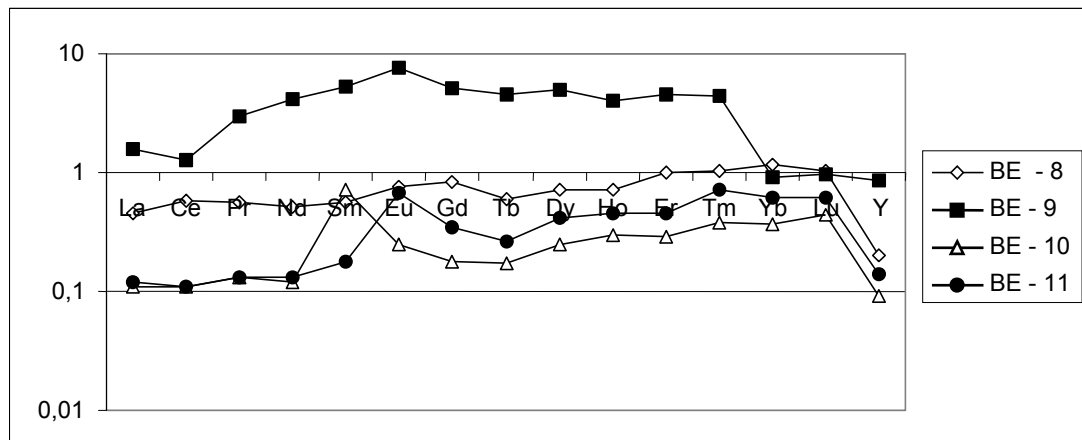


Рис. 4. Распределение REE в железистых кварцитах, коре выветривания железистых кварцитов и осадочных железных рудах, перекрытых отложениями девонского возраста (Лебединский карьер) (нормирование к глинам платформ).

них и тяжелых REE, отмечается высокое значение Σ REE по сравнению с железистыми кварцитами и осадочными железными рудами; в осадочных железных рудах (обр. BE – 6) REE имеют пологий характер распределения при слабо выраженном избытке тяжелых REE и небольшом дефиците легких и средних; на всех графиках отчетливо выражен дефицит иттрия (рис. 4).

4. В III зоне KB (обр. BE – 9) отмечается резкое увеличение Σ REE, равное 452,13 г/т, что значительно превосходит значение Σ REE в нижележащих (25,32 г/т и 32,02 г/т) и вышележащих (103,88 г/т)

отложениях. Для зоны III коры выветривания повышены значение La/Yb (20,74) и Σ Ce/ Σ Y (6,84) (табл. 5). Eu/Eu* понижается вверх по разрезу, изменяясь от 1,69 (обр. BE – 11) в невыветрелых кварцитах до 0,7 в осадочных железных рудах (табл. 5). Значение Ce/Ce* по разрезу изменяется незначительно, от 0,88 до 1,14 (среднее – 0,88), что соответствует гумидному типу климата (табл. 5).

5. Значение Kк для редкоземельных элементов (табл. 3), показывает, что в осадочных железных рудах, III зоне KB и в неизменных железистых кварцитах происходит обогащение содержания всех лан-

таноидов за исключением иттрия. В I зоне KB происходит преимущественный вынос средних REE при накоплении легких и тяжелых лантаноидов.

На основании аналогичного строения кор выветривания в двух приведенных разрезах, перекрытых разновозрастными отложениями юрского и девонского возраста, анализе изучения поведение химических элементов изученные коры выветривания являются разновозрастными и являются девонскими (доживетскими) [3].

В заключение можно сделать следующие выводы

1. В целом характер распределения редкоземельных элементов в железистых кварцитах и корах выветривания по ним носит унаследованный характер. Отмеченная при изучении поведения REE в KB магматических пород тенденция в щелочную стадию развития накапливать легкие REE, а в кислую – средние и тяжелые REE [5], в железистых кварцитах проявлена слабо, хотя отношение $\sum Ce/\sum Y$ в целом растет снизу вверх по разрезу увеличиваясь в 2 – 3 раза (табл. 2, 5).

2. Отмечается резкое различие поведения REE и элементов-примесей в различных зонах коры выветривания (или на границах зон): границы между зонами II – III в пределах Михайловского железорудного карьера, и зонами I и III в пределах Лебединского железорудного карьера. Данное различие в распределении REE в корах выветривания двух изучаемых участков требует дальнейшего изучения. Для лантаноидов отмечается резкое возрастание в 15 – 20 раз $\sum REE$ по сравнению с нижележащими и вышележащими отложениями, а также заметное возрастание La/Yb и $\sum Ce/\sum Y$. Данная закономерность поведения $\sum REE$ и $\sum Ce/\sum Y$ ранее при изучении кор выветривания на железистых кварцитах не отмечалась [21], хотя и характерна для кор выветривания магматических и метаморфических пород [5]. При переходе к более высоким стадиям выветривания понижается значение Eu/Eu^* , а также изменяется содержание ряда малых элементов, что объясняется изменением подвижности Eu^{3+} , Eu^{2+} и элементов-примесей при стадийности корообразования [22, 23]. При последующем размыве верхней зоны коры выветривания (осадочные железные руды) отмечается снижение $\sum REE$ и содержания большинства химических элементов.

3. Изучение поведения редкоземельных и элементов-примесей в корах выветривания железистых кварцитов уточняет особенности процессов корообразования, позволяя более детально обосновать зональность KB, проводить возрастные корреляции кор выветривания.

Авторы выражают благодарность профессору Сиротину Виктору Ивановичу за советы и критические замечания, сделанные в ходе написания статьи.

Работа выполнена при поддержке федеральной программы «Интеграция», проект КО-335.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитина А.П. Древняя кора выветривания кристаллического фундамента Воронежской антеклизы и ее бокситоносность. – М., 1968. –160 с.
2. Савко А.Д. Фанерозойские коры выветривания и связанные с ними отложения Воронежской антеклизы, их неметаллические полезные ископаемые: Автореф. дисс. ... д. геол.-мин. н. -М., 1984. -32 с.
3. Сиротин В.И. Закономерности визейского бокситообразования: Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. н. - Воронеж, 1988.- 45 с.
4. Изучение опорных геохимических разрезов. Методические рекомендации. – Л., 1986. -57 с.
5. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. – М., 1976. -267 с.
6. Металлогения рядов геодинамических обстановок раннего докембрия. –М., 1999. – 399 с.
7. Конди К. Архейские зеленокаменные пояса. – М., 1983. – 390 с.
8. Балашов Ю.А., Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Туранская Н.В. Влияние климатических и фациальных условий на разделение РЗЭ в осадочном процессе // Геохимия. – 1964. - № 10. – С. 995–1014.
9. Балашов Ю.А. Изотопно-геохимическая эволюция мантии и земли. – М., 1985. – 224 с.
10. Ронов А.Б., Мигдисов А.А. Количественные закономерности строения и состава осадочных толщ Восточно-Европейской платформы и Русской плиты и их место в ряду древних платформ мира // Литология и полезные ископаемые. - 1996. - №5. - С. 451-475.
11. Щипакина И.Г. Распределение редкоземельных элементов в метатерригенных породах кейвской серии Кольского полуострова // Геохимия. - 1994. - № 1. - С. 149 – 155.
12. Зеленская А.Н., Шатров В.А., Войцеховский Г.В. Редкоземельные и малые элементы как индикаторы обстановок осадконакопления (на примере Воронежской антеклизы) // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. - 1999. - № 8. –С. 38–45.
13. Геология, гидрогеология и железные руды бассейна Курской магнитной аномалии. - М., 1969. - Т. 3. - 319 с.
14. Геология, гидрогеология и железные руды бассейна Курской магнитной аномалии.- М., 1970. - Т. 1, кн. 1. - 439 с.
15. Плаксенко Н.А. Главнейшие закономерности железорудного осадконакопления в докембрии. –Воронеж, 1966. –264 с.
16. Плаксенко Н.А., Коваль И.К. Элементы-примеси в железисто-кремнистых породах докембрия КМА. – Воронеж, 1981. – 216 с.
17. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555-571.
18. Зеленская А.Н., Шатров В.А., Сиротин В.И. Палеофациальные условия образования сланцев курской серии КМА (по результатам изучения распределения REE) // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геол. – 1999. - № 7. – С. 39 – 44.
19. Балашов Ю.А., Горяинов П.М. Редкоземельные элементы в докембрийской железорудной формации Примандровского района // Геохимия. - 1973. - № 3. – С.312 - 322.
20. Тугаринцев А.И., Балашов Ю.А., Гаврилова Л.К. Распределение редких земель в Криворожской серии нижнего протерозоя // Геохимия. – 1973. - №2. - С. 28 – 34.

21. Новиков В.М. Современные и древние коры выветривания и бокситы Азии: Автор. дисс... докт. геол.-мин. н. - М., 2000.- 56 с.
22. Перельман А.И., Головин Е.А., Батулин С.Г. и др. Гипергенные эпигенетические изменения в осадочных породах и их роль в рудообразовании // Геохимия осадочных пород и руд. – 1968. – С. 308–324.
23. Перельман А.И. Геохимия. – М., 1989. – 528 с.