

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ БОЛЬШЕТРОИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КМА

И. И. Никулин

ООО «Белгородская горнодобывающая компания» (г. Белгород)

Поступила в редакцию 24 января 2014 г.

Аннотация: проводится анализ данных состава редких и редкоземельных элементов в породах до-визейской коры выветривания, развитой по железистым кварцитам и филлитовидным сланцам Большетроицкого месторождения. Впервые на месторождении проведен ICP-MS анализ и выделены отличительные особенности железных и железо-алюминиевых руд. Кора выветривания представлена преимущественно ассоциациями с Sr, Zr и Ba.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, редкие элементы, богатые железные руды, выветрелые филлитовидные сланцы, кора выветривания, гематит, гётит, гидрогематит, бертьерин, шамозит, месторождение.

Abstract: by results of the analyze the data of rare and rare-earth elements in rocks before-vize (before carbonian era) weathering crust developed by ferruginous quartzites and Bolshetroitsky field. Power weathering crust reaches 300 m at the field for the first time held ICP-MS analysis and highlighted features of iron and iron-aluminum ores. Primarily associations with Sr, Zr and Ba represent weathering crust.

Key words: rare earth elements, trace elements, high-grade iron ore, weathered fillito-shales, weathering crust, hematite, goethite, hydrohematite, berthierine, chamosite, deposit.

Большетроицкое месторождение богатых железных руд, его стратиграфическое и литологическое положение считаются изученными [1; 2], а также раскрыта [3] и уточнена [4] минеральная типизация, неоднократно рассмотрены вопросы распределения редкоземельных элементов в коре выветривания курской серии КМА [5]. Детально изучены и проанализированы бемитовый и гиббситовый типы профилей коры выветривания юго-западной части КМА (Белгородский район), изучены бокситоносные коры выветривания в пределах Висловского месторождения [6]. Остается открытым вопрос распределения редкоземельных элементов в коре выветривания, представленной богатыми железными рудами, – зоне окисления «голов» кварцитов и филлитовидных сланцев.

Железорудная кора выветривания захоронена под палеоген-каменноугольным осадочным чехлом мощностью 425–510 м. В основании нижнекаменноугольных отложений почти повсеместно, особенно в понижениях древнего рельефа, прослеживаются перетолженные богатые железные руды мощностью от 0 до 20 м. Во многих случаях под ними залегают выветрелые надрудные сланцы kr_4 , частично преобразованные в бокситы и железоглиноземистые руды

мощностью до 60–70 м. Мощность большетроицкой коры варьирует от 80 м до 300 м на железистых кварцитах (рис. 1) и до 50–70 м – на сланцах, по которым местами образовывались бокситы.

На Западном участке Большетроицкого месторождения вещественный состав богатых руд систематически изучен от слабо измененных и редко маргитизированных кварцитов до перекрывающих залежь железорудных осадочных конгломерато-брекчий визейского времени.

На предмет исследования распределения РЗЭ использовался метод индуктивно связанной плазмы масс-спектропии (ICP-MS, спектрометр X-7 ThermoScientific (USA)) – 141 проба. Определение состава минералов в шлифах проводилось при помощи энерго-дисперсионного анализатора Inka-250 – 205 шлифов. Исследование керн (1053 разновеликих интервалов) железорудных образований проводилось спектрофотометрическим, атомно-абсорбционным и титриметрическим анализами на приборах Agilent 8567g; DL-22; СФ-26; С-302. При калибровке спектрометра использованы отраслевые и государственные стандартные образцы химического состава горных пород и рудных концентратов. Анализы выполнены по методикам НСАМ ВИМС, обеспечивающим получение результатов III категории точности количественного анализа по ОСТ РФ 41-08-205-99. Данная категория точности применяется для массового ана-

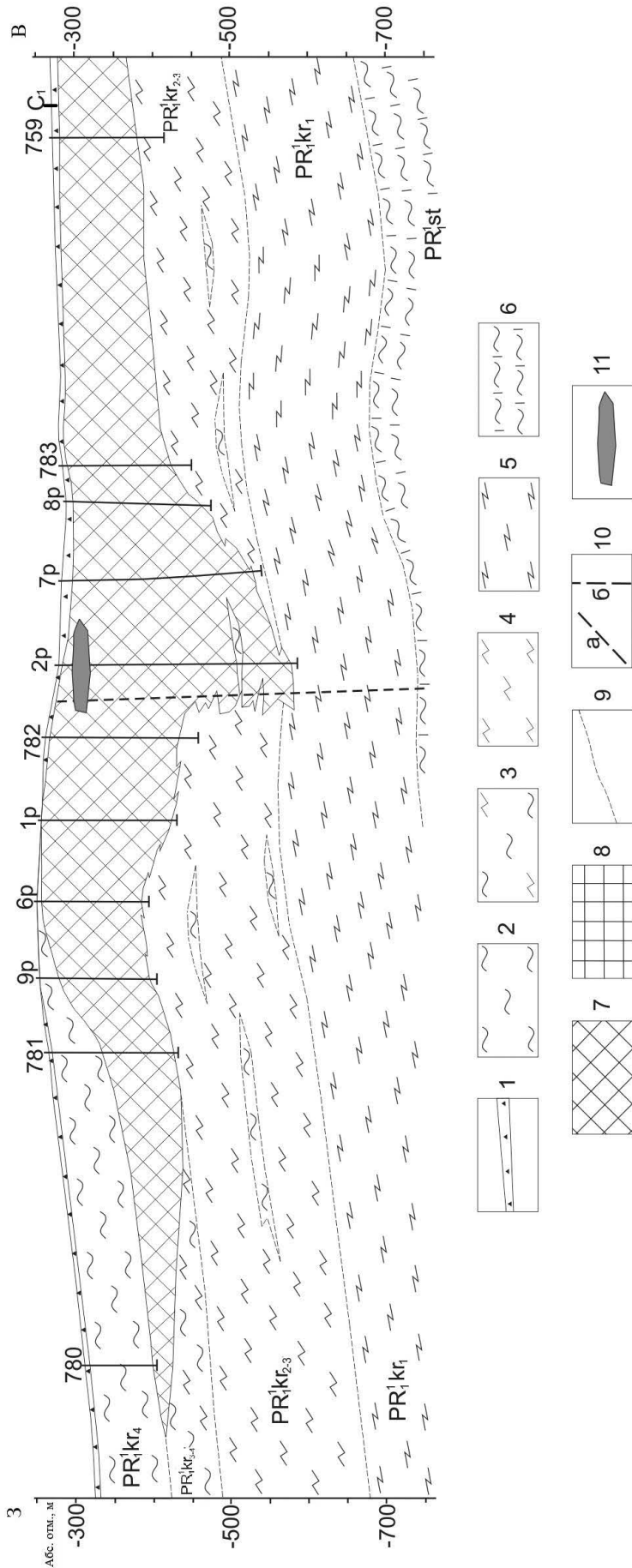


Рис. 1. Схематический геологический разрез коры выветривания Большетроицкого месторождения: 1 – базальный горизонт C_1 -отложений, рудные конгло-брекчии; 2 – выветрелые филлитовидные сланцы, бокситы, Fe-Al-породы PR_1kr_4 , прослой сланцев среди Fe-кварцитов $kr_{2,3}$; 3 – толща, переходная от сланцев к Fe-кварцитам; 4 – Fe-кварциты, $kr_{2,3}$; 5 – Fe-кварциты, kr_1 ; 6 – филлитовидные сланцы, PR_1st ; 7 – богатые Fe-руды в $kr_{2,3}$; 8 – богатые Fe-руды в kr_1 ; 9 – предполагаемые (условные) границы; 10 – предполагаемые разломы (a); ось зоны дробления (b); 11 – аномалия редких элементов. Расстояние между скважинами 25p и 30p – 800 м (пропуск около 500 м)

лиза проб минеральных веществ, контрольных анализов и при подсчете запасов МПИ. Потери при прокаливании определены гравиметрически при температуре 950 °С.

Локальный рентгено-спектральный анализ элементного состава (микронзонд) проводился с помощью системы OXFORD INS – 190 образцов. Локальность определения анализа составляла 2–5 мкм. Измерения осуществлялись в разных точках образца.

Вещественный состав железорудных образований коры выветривания месторождения изучен в интервале глубин по четырем геологоразведочным профилям (V-400, V, V+400, V+1200). Породы сложены гематитом, псевдоморфозой гематита по магнетиту (мартитом) и в меньшей степени магнетитом. Минералы, слагающие цемент скальных разновидностей железных руд, представлены сидеритом и доломитом, что объясняет видоизменение руд под влиянием последующих процессов (постгипергенного углекислотного метасоматоза с некоторым присутствием щелочей), сопровождающихся широким развитием в рудах карбонатов.

Минералами-примесями являются бертьерин, шамозит и кварц. Вторичные минералы в небольшом количестве представлены апатитом, кальцитом. В остальном железорудная зона окисления (кора выветривания), развитая по кварцитам, характеризуется крайней бедностью элементами-примесями.

По основным результатам валовых химических анализов для анализа методом ICP-MS выбраны восемь типов пород: 1) гидрогематитовый; 2) переходный гидрогематит-гётитовый; 3) лимонит-гётитовый; 4) карбонатно-мартит-гематитовый; 5) гематит-мартитовый; 6) магнетит-гематит-мартитовый сильноокисленных межрудных сланцев; 7) выветрелых филлитовидных сланцев; 8) силикатных бокситоносных выветрелых надрудных филлитовидных сланцев. Они характеризуются следующими химическими составами (табл. 1).

Гидрогематитовый тип пород представляет собой бардовые, рыхлые и полурыхлые разновидности железных руд, сложенные преимущественно гидрогематитом с незначительными примесями мартита, бертьерина и шамозита. Наличие редких и редкоземельных элементов имеет постоянное распределение (табл. 2). Выделяется As-Pb-Sr-Zr-Ba-ассоциация (рис. 2, а). В образцах с заметным количеством бертьерина количество циркония увеличивается до $0,23 \cdot 10^3$ ppm.

Переходный гидрогематит-гётитовый тип пород представляет собой рыхлые разновидности железных руд (от светло-коричневых до темно-коричневых), сложенные преимущественно гидрогематитом и гётитом с незначительными примесями мартита и

бертьерина. Наличие редких и редкоземельных элементов имеет незакономерное распределение. Выделяется Nb-Sr-Zr-Ba-ассоциация (рис. 2, б). В образцах с заметной примесью бертьерина содержание бария незначительно уменьшается и возрастает количество Zr до $0,28 \cdot 10^3$ ppm.

Лимонит-гётитовый тип пород представляет собой ярко-желтые рыхлые разновидности железных руд, сложенные преимущественно гётитом и гидрогётитом. Наличие редких и редкоземельных элементов имеет постоянную Nb-Y-Sr-Zr-Ba-ассоциацию (рис. 2, в).

Карбонатно-мартит-гематитовый тип пород представляет собой от светло-серых до светло-голубых хорошо сцементированных разновидностей железных руд, сложенных преимущественно гематитом на карбонатном цементе с примесью мартита. Наличие редких и редкоземельных элементов имеет постоянное распределение (см. табл. 2). Выделяется постоянная Nb-Sr-Zr-Ba-ассоциация с некоторыми вариациями содержания бария.

Гематит-мартитовый тип пород представляет собой полурыхлые-полускальные разновидности железных руд (от светло- до темно-синих), сложенных преимущественно мартитом со значительной примесью гематита. Наличие редких и редкоземельных элементов имеет постоянное распределение Nb-Sr-Zr-Ba-ассоциации с редким присутствием мышьяка до $0,01 \cdot 10^3$ ppm (см. табл. 2, рис. 2, д).

Магнетит-гематит-мартитовый тип пород сильноокисленных межрудных сланцев представляет собой полосчатые от светло- до темно-синих хорошо сцементированные разновидности железных руд, сложенные преимущественно мартитом с незначительной примесью гематита, магнетита и шамозита (типа хлорит). Наличие редких и редкоземельных элементов имеет неравнозначное соотношение с резким преобладанием стронция или бария (см. табл. 2, рис. 2, е). Наличие хлорита в образце ассоциируется с уменьшением количества бария до $0,075 \cdot 10^3$ ppm. Заметное увеличение содержания гематита влияет на уменьшение количества циркониевой составляющей.

Выветрелые филлитовидные сланцы (7-й тип) представляют собой волнистые нечетко-полосчатые от бледных до ярких окрасов хорошо сцементированные разновидности железоалюминиевых руд, сложенные преимущественно бёмитом и гиббситом с незначительной примесью гидрогематита и слоистых силикатов (бертьерин, каолинит). Наличие редких и редкоземельных элементов имеет постоянную Ba-Zr-Sr-ассоциацию (см. табл. 2, рис. 2, ж). Редко отмечаются повышенные содержания мышьяка и тория. Наличие гидрогематита в образце ассо-

Таблица 1
Химический состав основных литологических разновидностей пород, слагающих кору выветривания Большетроицкого месторождения

| Разновидность | Элементный состав, % | | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------|-----------|--------------------------------|------------------|------------------|------------|------------------|-----------|--------------------|-------------------------------|-----------------|-----------|--|
| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | MnO | Fe _{общ.} | P ₂ O ₅ | SO ₃ | | |
| Гидрогематитовая | Содержание | 0,05–0,32 | 0,05–0,93 | 1,15–32,47 | 2,66–29,72 | 0,03–0,8 | 0,11–2,8 | 0,02–1,07 | 0,01–0,03 | 58,84–94,62 | 0,05–0,25 | 0,01–0,14 | |
| | Среднее | 0,13 | 0,24 | 5,69 | 8,1 | 0,23 | 0,75 | 0,19 | 0,02 | 83,93 | 0,13 | 0,07 | |
| Переходная гидрогематит-гётитовая | Содержание | – | 0,05–0,23 | 3,39–17,7 | 1,16–3,18 | 0,03 | 0,37 | 0,02–0,38 | 0,01 | 75,28–92,52 | 0,11–0,28 | 0,05–0,07 | |
| | Среднее | – | 0,14 | 10,55 | 2,17 | 0,03 | 0,37 | 0,2 | 0,01 | 83,90 | 0,2 | 0,06 | |
| Лимонит-гётитовая | Содержание | 0,05–0,06 | 0,03–0,1 | 0,9–1,84 | 1,34–3,96 | 0,01–0,09 | 0,15–0,29 | 0,01–0,03 | 0,02 | 93,64–96,69 | 0,09–0,2 | 0,02–0,09 | |
| | Среднее | 0,05 | 0,06 | 1,45 | 2,46 | 0,06 | 0,23 | 0,02 | 0,02 | 94,62 | 0,14 | 0,06 | |
| Карбонатно-мартит-гематитовая | Содержание | 0,05 | 0,05–1,4 | 0,53–11,64 | 0,76–8,27 | 0,02–0,06 | 0,04–0,51 | 0,02–0,03 | 0,01–0,02 | 71,88–97,24 | 0,04–0,13 | 0,02–0,06 | |
| | Среднее | 0,05 | 0,39 | 3,12 | 3,08 | 0,05 | 0,22 | 0,02 | 0,01 | 91,45 | 0,09 | 0,05 | |
| Гематит-мартитовая | Содержание | 0,05 | 0,01–0,05 | 0,43–1,28 | 0,36–3,01 | 0,05–0,09 | 0,09–0,26 | 0,02 | 0,01–0,02 | 94,73–98,43 | 0,05–0,19 | 0,04–0,08 | |
| | Среднее | 0,05 | 0,03 | 0,76 | 1,26 | 0,07 | 0,18 | 0,02 | 0,01 | 97,03 | 0,12 | 0,06 | |
| Магнетит-гематит-мартитовая сильноокисленных межрудных сланцев | Содержание | 0,04–0,08 | 0,24–0,97 | 10,98–39,97 | 9,11–39,45 | 0,05–0,52 | 0,06–7,82 | 0,24–1,49 | до 0,24 | 14,11–67,12 | 0,06–0,13 | 0,02–0,03 | |
| | Среднее | 0,054 | 0,56 | 30,4 | 25,01 | 0,358 | 1,664 | 1,068 | 0,062 | 31,56 | 0,088 | 0,022 | |
| Выветрелых филлитовидных сланцев | Содержание | 0,05 | 0,06–0,57 | 0,4–49,51 | 2,06–41,69 | 0,05–0,18 | 0,08–3,37 | 0,02–2,01 | 0,01–0,08 | 38,51–93,83 | 0,04–0,17 | 0,03–0,18 | |
| | Среднее | 0,05 | 0,24 | 11,18 | 14,87 | 0,08 | 1,51 | 0,45 | 0,03 | 70,69 | 0,11 | 0,08 | |
| Силикатных бокситоносных выветрелых надрудных филлитовидных сланцев | Содержание | 0,14–0,71 | 0,29–1,21 | 29,81–33,59 | 37,52–46,51 | 5,29–11,04 | 0,04–1,14 | 0,76–2,56 | до 0,05 | 5,14–15,51 | 0,02–0,08 | 0,01–0,02 | |
| | Среднее | 0,35 | 0,89 | 31,47 | 42,78 | 7,8 | 0,33 | 1,49 | 0,02 | 10 | 0,05 | 0,02 | |

Таблица 2
Распределение редкоземельных элементов основных литологических разновидностей пород, слагающих кору выветривания Большетроицкого месторождения

| Разновидность | Элементный состав, ppm · 100 | | | | | | | | | | | |
|---|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|----------|-------------|-------------|--|--|
| | Rb | Sr | Zr | Ba | Y | As | U | Th | Nb | Pb | | |
| Гидрогематитовая | Содержание | до 0,017 | 0,014 | 0,014–0,326 | 0,076–0,338 | до 0,008 | – | – | до 0,018 | до 0,04 | | |
| | Среднее | 0,0063 | 0,126 | 0,0789 | 0,1509 | 0,0034 | – | – | 0,0031 | 0,0057 | | |
| Переходная гидрогематит-гётитовая | Содержание | – | 0,015–0,077 | 0,017–0,281 | 0,094–0,138 | 0,004–0,006 | – | – | 0,003–0,015 | до 0,012 | | |
| | Среднее | – | 0,046 | 0,149 | 0,116 | 0,005 | – | – | 0,009 | 0,006 | | |
| Лимонит-гётитовая | Содержание | до 0,01 | 0,006–0,013 | 0,011–0,017 | 0,048–0,135 | до 0,007 | – | – | до 0,005 | до 0,007 | | |
| | Среднее | 0,00275 | 0,009 | 0,014 | 0,0727 | 0,004 | – | – | 0,003 | 0,00175 | | |
| Карбонатно-мартит-гематитовая | Содержание | до 0,01 | 0,007–0,013 | 0,01–0,036 | 0,05–0,171 | до 0,006 | – | – | до 0,004 | – | | |
| | Среднее | 0,004 | 0,01 | 0,0172 | 0,1042 | 0,0034 | – | – | 0,0018 | – | | |
| Гематит-мартитовая | Содержание | до 0,01 | до 0,01 | 0,007–0,014 | 0,08–0,106 | до 0,006 | – | – | до 0,004 | до 0,01 | | |
| | Среднее | 0,0035 | 0,0065 | 0,0105 | 0,0937 | 0,00375 | – | – | 0,00275 | 0,0025 | | |
| Магнетит-гематит-мартитовая сильноокисленных межрудных сланцев | Содержание | до 0,025 | 0,008–0,18 | 0,013–0,306 | 0,05–0,153 | до 0,021 | – | – | до 0,026 | до 0,025 | | |
| | Среднее | 0,01143 | 0,07857 | 0,0978 | 0,095 | 0,00371 | – | – | 0,004286 | 0,005 | | |
| Выветрелых филлитовидных сланцев | Содержание | 0,015–0,053 | 0,157–0,46 | 0,083–0,289 | 0,143–0,177 | до 0,019 | до 0,002 | до 0,043 | до 0,011 | до 0,022 | | |
| | Среднее | 0,031 | 0,2646 | 0,2142 | 0,158 | 0,0038 | 0,0004 | 0,0086 | 0,0022 | 0,0044 | | |
| Силикатных бокситоносных выветрелых надрудных филлитовидных сланцев | Содержание | 0,18–0,313 | 0,067–0,151 | 0,225–6,253 | 0,962–1,824 | 0,022–0,142 | до 0,055 | – | 0,019–0,097 | 0,015–0,055 | | |
| | Среднее | 0,22625 | 0,0995 | 1,8487 | 1,33275 | 0,05575 | 0,01375 | – | 0,0445 | 0,03425 | | |

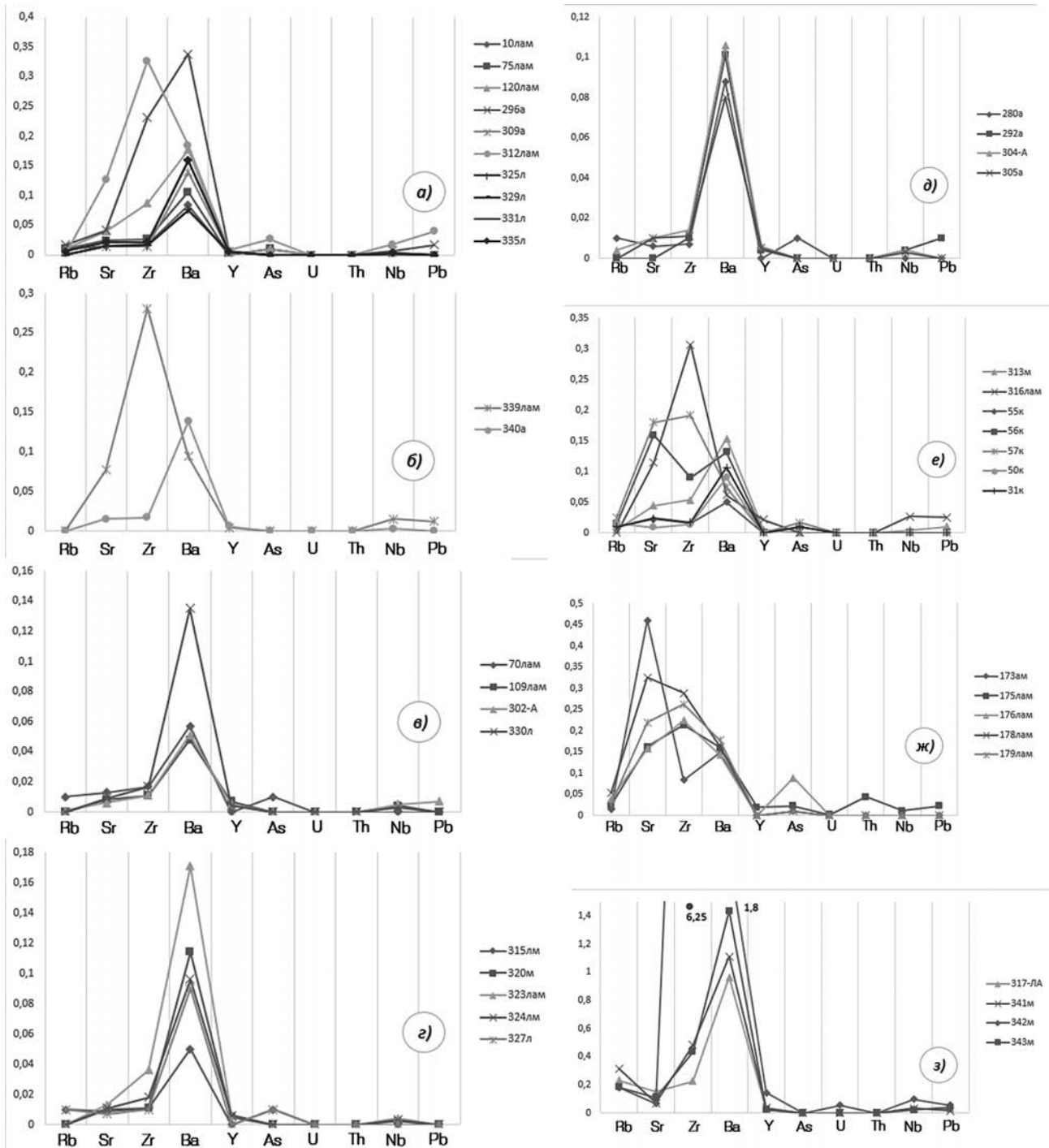


Рис. 2. РЗЭ-ассоциации в различных типах пород коры выветривания Большетроицкого месторождения, ppm · 1000: а) гидрогематитовая разновидность; б) переходная гидрогематит-гётитовая; в) лимонит-гётитовая; г) карбонат-мартит-гематитовая; д) гематит-мартитовая; е) магнетит-гематит-мартитовая сильноокисленных межрудных сланцев; ж) выветрелых филлитовидных сланцев и з) силикатных бокситоносных выветрелых надрудных филлитовидных сланцев

цируется с уменьшением количества циркония до $0,083 \cdot 10^3$ ppm.

Силикатные бокситоносные выветрелые надрудные филлитовидные сланцы (8-й тип) представляют собой массивные, редко волнисто-полосчатые от бледных до ярко-красноватых окрасов хорошо сце-

ментированные (реже рыхлые) разновидности бокситовых руд, сложенные преимущественно бёмитом и гиббситом с нередко значительной примесью слоистых силикатов (бертьерин, каолинит). Наличие редких и редкоземельных элементов имеет постоянную Zr-Ba-ассоциацию (см. табл. 2, рис. 2, з). Редко

отмечаются повышенные содержания мышьяка и тория. Наличие «алюминиевой пудры» в образце ассоциируется с увеличением количества циркония до $6,25 \cdot 10^3$ ppm.

Общая по всем образцам (141 образец) As-Zr-Va-аномалия прослеживается в приповерхностной части железорудной коры выветривания (под осадочными железосодержащими брекчиями и карбонатно-гематитовым панцирем) (см. рис. 1) и ассоциируется с зоной дробления и повышенной трещиноватости северо-западного простирания (рис. 3).

Рассмотренные породы Большетроицкого месторождения представляют собой типичные гипергенные

продукты коры выветривания железистых кварцитов и филлитовидных сланцев Воронежской антеклизы [7–10]. В распределении РЗЭ отмечены только две зависимости: наличие зоны тектонического нарушения и присутствие в толще коры выветривания, сложенной богатыми железными рудами, прослоев сланцев и их выветрелых разностей. Степень выветрелости пород отмечается только заметным общим уменьшением количества редких и редкоземельных элементов. Такое положение дает некоторое основание для обозначения марититовых пород своего рода стерильными.

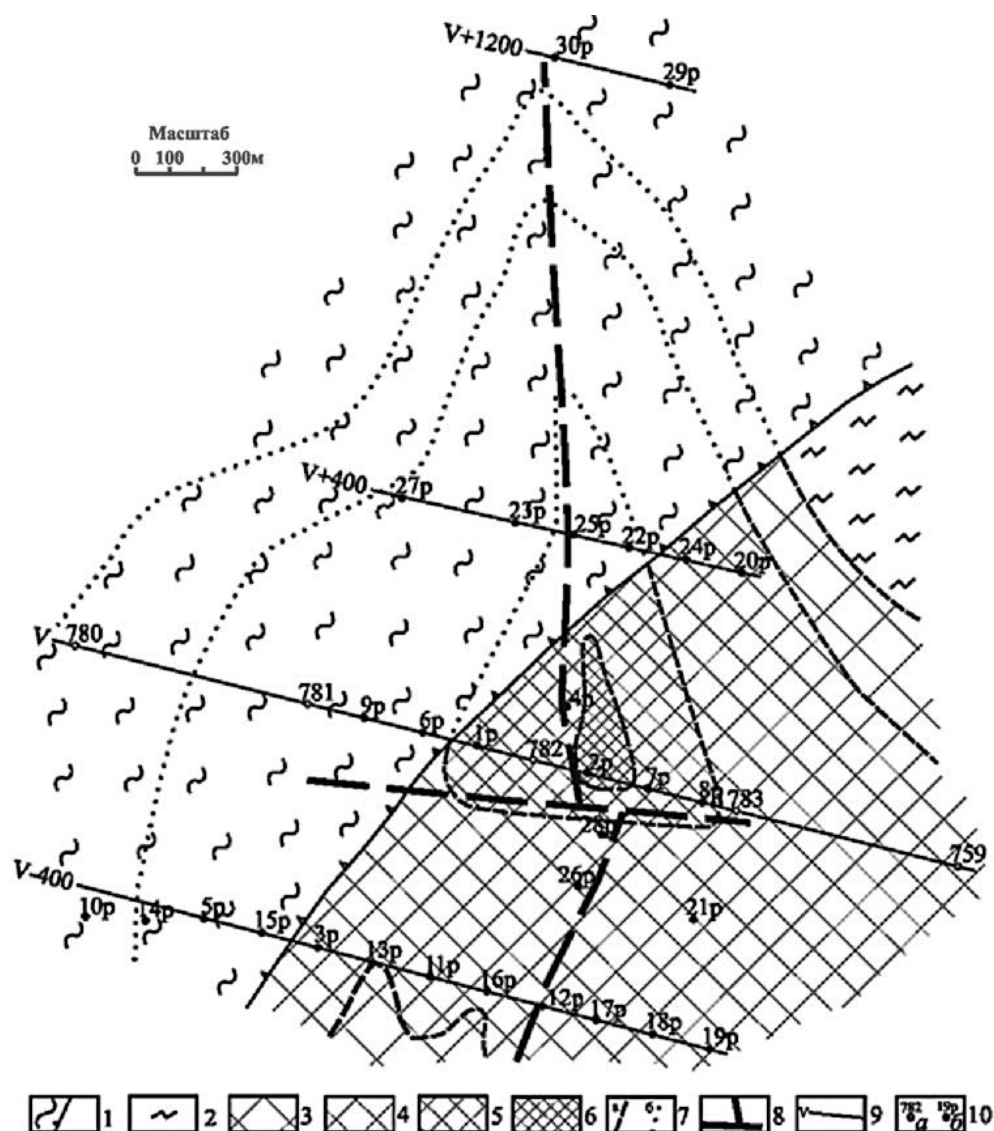


Рис. 3. Схема поверхности Большетроицкого месторождения под палеоген-каменноугольным осадочным чехлом: 1 – выветрелые надрудные сланцы верхней подсвиты коробковской свиты PR₄kr₄; 2 – железистые кварциты и филлитовидные сланцы kr₂₋₃; 3–6 – залежь богатых руд (мощность залежи: 3 – 0–50 м, 4 – 50–150 м, 5 – 150–250 м, 6 – 250–300 м); 7 – изопахиты мощности рудной залежи: а) под осадочным чехлом, б) под сланцами PR₄kr₄; 8 – оси зон дробления и повышенной трещиноватости; 9 – разведочные профили и их номера; 10 – буровые скважины поисково-оценочной (а), разведочной (б) стадий

Итак, основными редкими и редкоземельными элементами коры выветривания Большетроицкого месторождения являются: Sr, Zr и Ba с примесями As в богатых железных рудах, и U–Th – в выветрелых бокситоносных филлитовидных сланцах.

Вторичные минералы в богатых железных рудах (бертьерин, шамозит) вносят вариации в содержание Zr и Ba, в выветрелых породах, развитых по сланцам (гидрогематит, бертьерин), изменяется содержание Zr.

Генезис наличия U и Th в бокситоносных выветрелых породах, развитых по филлитовидным сланцам, до конца не выяснен и остается открытым для дальнейших исследований.

Результаты проведенных исследований имеют непосредственное практическое значение. Вопросы о распространении типов пород с повышенным радиационным фоном по площади и в разрезе коры выветривания Большетроицкого месторождения становятся актуальными при разработке больших запасов полезного ископаемого.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геология, гидрогеология и железные руды бассейна Курской магнитной аномалии (КМА) / [под ред. И. Н. Леоненко]. – М. : Недра, 1969. – Т. 3 : Железные руды. – 319 с.
2. Чайкин С. И. Структурные типы месторождений богатых железных руд Курской магнитной аномалии / С. И. Чайкин // Геология рудных месторождений. – 1986. – № 1. – С. 12–21.
3. Большетроицкое месторождение / Н. Клекль [и др.] // Геология, гидрогеология и железные руды бассейна Курской магнитной аномалии. – М. : Недра, 1969. – Т. 3 : Железные руды. – С. 181–191.
4. Никулин И. И. Характеристика минерального состава богатых железных руд Большетроицкого месторождения КМА / И. И. Никулин // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 2012. – № 1. – С. 144–154.
5. Редкие и редкоземельные элементы в корях выветривания курской серии КМА / В. И. Сиротин [и др.] // Литология и полезные ископаемые. – 2005. – № 3. – С. 250–266.
6. Белявцева Е. Е. Поведение редкоземельных элементов как один из индикаторов строения коры выветривания и состава бокситов (на примере Висловского месторождения КМА) / Е. Е. Белявцева, В. И. Сиротин // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 2009. – № 1. – С. 39–49.
7. Савко А. Д. Кора выветривания в геологической истории Восточно-Европейской платформы / А. Д. Савко, А. Д. Додатко. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1991. – 231 с.
8. Савко А. Д. Этапы формирования кор выветривания в верхнем протерозое и палеозое Воронежской антеклизы / А. Д. Савко, Н. П. Хожайнов // Литогенез в докембрии и фанерозое Воронежской антеклизы. – Воронеж, 1975. – С. 46–59.
9. Савко А. Д. Эпохи корообразования в истории Воронежской антеклизы / А. Д. Савко. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1979. – 119 с.
10. Сиротин В. И. Доверхневизейский бокситоносный перерыв. Сообщение 2. Структура и мощность, зрелость и возраст гипергенного покрова, фациальные типы кор выветривания / В. И. Сиротин // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. – 1997. – № 4. – С. 3–20.

ООО «Белгородская горнодобывающая компания» (г. Белгород)

Никулин И. И., главный геолог

E-mail: ivnikulin@rambler.ru

Тел.: 8-922-383-24-55

Belgorod Mining Company (Belgorod)

Nikulin I. I., Geologist Chief

E-mail: ivnikulin@rambler.ru

Tel.: 8-922-383-24-55