

УДК 549.766.3; 546.65; 550.424

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ШЕРЛОВОГОРСКОГО ОЛОВО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАБАЙКАЛЬСКИЙ КРАЙ)

Эпова Екатерина Сергеевна¹,
apikur1@yandex.ru

Русаль Ольга Сергеевна¹,
sergutsкая@mail.ru

Еремин Олег Вячеславович¹,
yeroleg@yandex.ru

¹ Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
Россия, 672002, г. Чита, ул. Недорезова, 16а, а/я 1032.

Актуальность исследования обусловлена недостаточной изученностью закономерностей поведения редкоземельных элементов в зоне гипергенеза сульфидных месторождений. Процессы окисления сульфидов приводят к образованию высокореакционных кислотных вод и активной миграции металлов, в том числе редкоземельных. Формирование вторичных минералов на различных типах геохимических барьеров является промежуточным этапом в процессах переноса редкоземельных элементов.

Цель исследования: установление роли новообразованных минеральных ассоциаций в миграции и распределении редкоземельных элементов в условиях зоны гипергенеза.

Объект: минералы группы роцента Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения.

Методы. Минеральный состав твёрдофазных проб определялся рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3 на $\text{Cu K}\alpha$ -излучении методом порошка. Химический состав минералов определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer Optima 5300DV (США) и масс-спектрометрии на спектрометре Perkin Elmer NexION 300D (США). Общая и сульфатная сера определялась методом инфракрасной абсорбции на газоанализаторе LECO CS230 SHNS.

Результаты. По данным проведённых анализов определено, что коренные породы, руды и гипергенные минералы в значительной степени обогащены редкоземельными элементами иттриевой подгруппы, превышающими кларки для земной коры в несколько раз. Для поверхностных вод месторождения характерны концентрации лантаноидов на порядки выше, чем средние значения для пресных поверхностных вод. Выявлено, что новообразованные минералы являются концентраторами редкоземельных элементов и источником их вторичной миграции в растворенной форме в зоне гипергенеза. Металлоносные воды на территории месторождения с высокими содержаниями этой группы элементов могут представлять практический интерес для их добычи.

Ключевые слова:

Редкоземельные элементы, гипергенные минералы, техногенные водоемы, нормированные диаграммы распределения.

Введение

Возросший интерес к редкоземельным элементам (РЗЭ) в последнее время побудил ученых исследовать их поведение и особенности фракционирования в различных геохимических средах. Эта группа химических элементов изучена недостаточно, в частности, их влияние на окружающую среду и живые организмы [1, 2]. Лантаноиды представляют интерес как стратегическое сырье для промышленности, их используют в производстве постоянных магнитов и сплавов, в оптике, керамике, микроволновой, космической, лазерной технике, медицине, сельском хозяйстве и др. [2–5].

Целью работы является исследование распределения РЗЭ в зоне гипергенеза Шерловогорского олово-полиметаллического месторождения и оценка роли новообразованных минералов в этих процессах.

Месторождение находится в восточной части Забайкальского края в Борзинском районе, недалеко от пгт. Шерловая Гора, в пределах юго-восточных отрогов Адун-Челонского хребта и западной части Харанорской депрессии (рис. 1).

Шерловогорское месторождение связано с юрским магматическим комплексом, представленным гранитами, онгонитами, липаритами и другими породами кислого состава [6]. На месторождении выделяются две минеральные ассоциации: ранняя турмалин-сульфидная и сульфидная. Турмалин-сульфидная ассоциация локализуется в зоне меридионального разлома и представлена кварцем, турмалином, топазом, флюоритом, касситеритом, арсенопиритом и пиритом. Повышенное содержание касситерита приурочено к флюидно-эксплозивным брекчиям, развитым в интрузии кварцевых порфиров на участке «сопка Большая». Обломки и цемент брекчий представлены в основном кварцевыми порфирами. Часто цемент брекчий имеет кварцево-турмалиновый состав. В составе обломков встречаются граниты, гранит-порфиры, диориты. В восточной части участка «сопка Большая» наблюдается наложение полиметаллической минерализации на оловянную [6].

Рудные минералы представлены арсенопиритом, халькопиритом, сфалеритом, пиритом, реже марказитом, пирротинном, галенитом, ильменитом

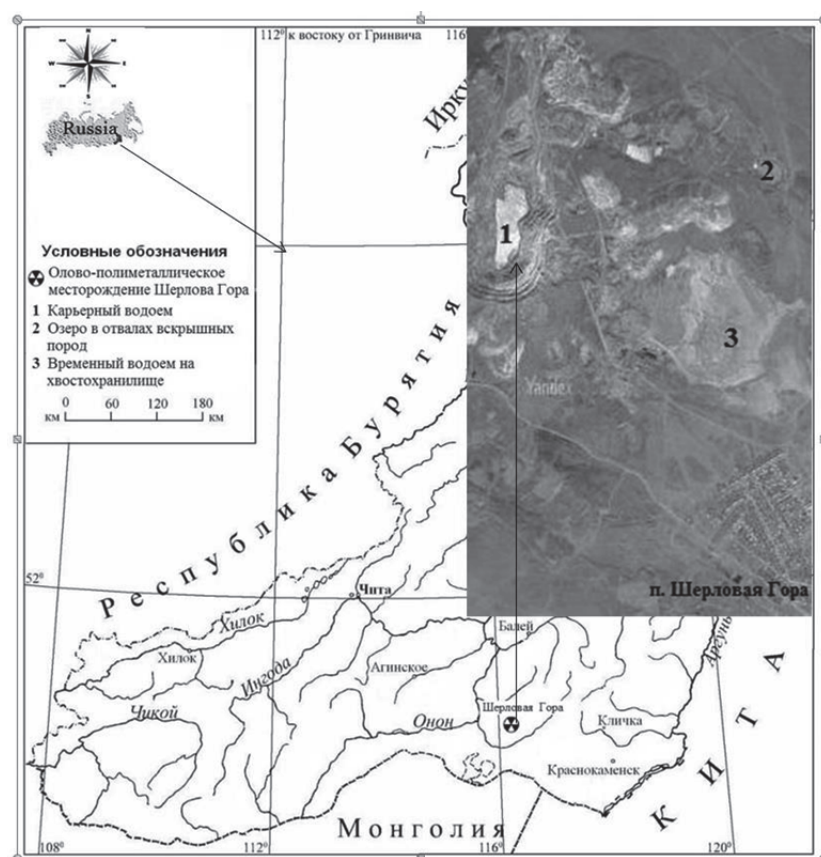


Рис. 1. Карта-схема местонахождения объекта исследования

Fig. 1. Schematic map of the research object

и касситеритом. Из нерудных минералов встречаются кварц, хлорит, турмалин, полевые шпаты, кальцит и др. Месторождение отрабатывалось открытым способом до 1993 г. После прекращения разработки карьер был затоплен.

В настоящее время в процессе химического выветривания происходит разложение основных сульфидных минералов. Образование серной кислоты и сульфата железа способствует повышению кислотности поверхностных вод, что приводит к активной миграции таких металлов, как Cu, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Al, Mg, и образованию большого разнообразия вторичных минералов [7–10]. В зоне окисления горнорудного ландшафта широко представлены минералы классов сульфатов, гидроксо-сульфатов, арсенатов и гидроксоарсенатов [7]. Вторичные окисленные минералы формируются в виде выцветов и корочек на освещённых поверхностях (рис. 2, А) и массивных кластеров в тенистых местах (рис. 2, В). Основная масса окисленных минералов представлена гидратированными сульфатами двухвалентных металлов: Zn, Mg, Cu, Fe, Mn, Co, Ni, среди которых широко распространен изовалентный изоморфизм катионов [8, 9]. Эти минералы хорошо растворимы и полностью смываются дождевой водой в водоёмы на территории горнорудного района. Ассоциации новообразованных

минералов содержат большое количество примесных элементов, в том числе и редкоземельных.

Материалы и методы

Пробы основных типов пород отбирались по периметру карьера [11]. Их химический состав определялся методом ICP-AES в аналитическом центре Геологического института СО РАН (г. Улан-Удэ).

Отбор проб новообразованных минералов проводился в летнее время в период отсутствия атмосферных осадков на северо-восточном участке карьера. Образцы для анализа отделялись под биноклем. Минеральный состав новообразованных фаз определялся рентгеноструктурным методом в Институте земной коры СО РАН (аналитик З.Ф. Ущаповская) на дифрактометре ДРОН-3 на Cu K α -излучении методом порошка, пробы истерты в этиловом спирте до состояния пудры.

Химический состав минералов определялся в аккредитованной лаборатории ЗАО «СЖС Восток лимитед» методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer Optima 5300DV (США) и масс-спектрометрии на спектрометре Perkin Elmer NeXION 300D (США). Ошибка измерения всех РЗЭ не более 5 % относительно стандартного отклонения. Общая и сульфатная сера определялась методом



Рис. 2. Выцветы солей по периферии временного водоема на хвостохранилище (А) и конгломераты новообразованных гипергенных минералов в затененных частях карьера (В)

Fig. 2. Salts efflorescence at the periphery of the temporary pond at the tailings dump (A) and conglomerates of the newly formed hypergene minerals in the shaded parts of the quarry (B)

инфракрасной абсорбции на газоанализаторе LECO CS230 SHNS.

Результаты и обсуждения

Исследованные гипергенные минералы представлены классами сульфатов группы роценита: 4-водным сульфатом цинка (бойлеит), магния (старкеит) и железа (роценит), в примеси присутствует пиккеренит и галотрихит (рис. 3). Среднее содержание в образцах (%): цинка – 10,12, магния – 3,2, железа – 7,55, алюминия – 2,58, никель – 0,6, марганец – 1,47, медь – 0,19, серы – 16,51.

Содержание лантаноидов в разных типах пород, гипергенных минеральных ассоциациях и водных пробах месторождения представлено в табл. 1, 2. В среднем массовая доля РЗЭ в составе проб новообразованных минералов составляет 0,03 %, к группе легких отнесены элементы La–Eu, к группе тяжелых РЗЭ – Gd–Y.

Гипергенные минералы существенно обогащены цинком, магнием, кальцием, алюминием и марганцем, водой сульфатной цинково-магниево-кальциевой, уровень pH колеблется в пределах 2,2–3,1 единиц.

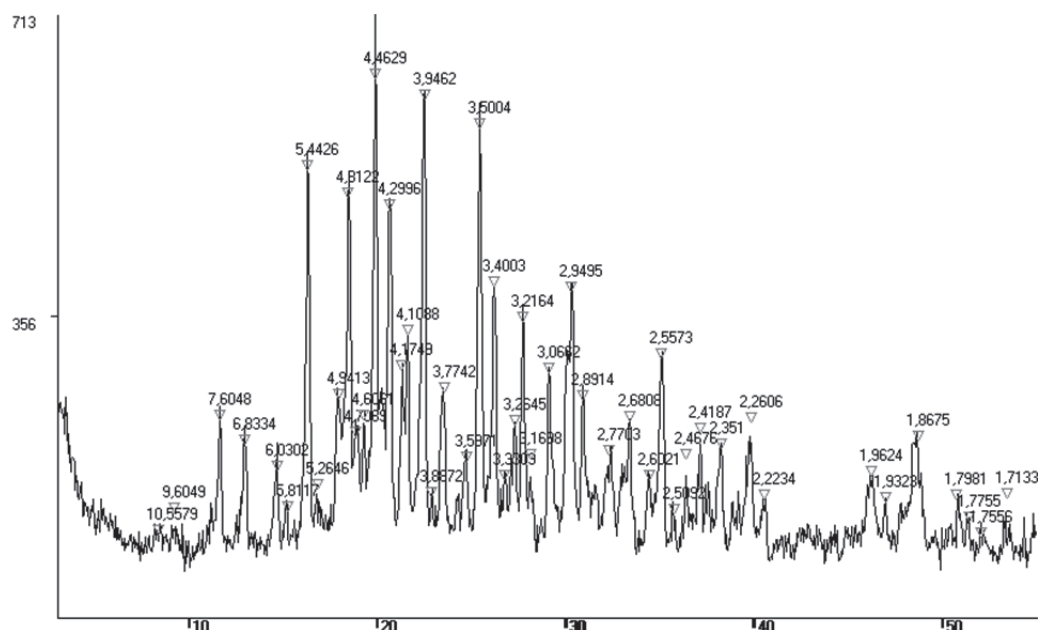


Рис. 3. Дифрактограмма образца ШГ-12-02. Фазовый состав: старкеит $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, близок бойлеит $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, галотрихит $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, близок пиккеренит $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Fig. 3. Diffractogramme of the sample SHG-12-02. Phase composition: starkeyite $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a close boyleite $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, halotrichite $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, a close pickeringite $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1. Содержание РЗЭ в породах [11] и гипергенных минералах месторождения (г/т)

Table 1. Content of rare earth elements (REE) in rocks [11] and hypergene minerals of the deposit (ppm)

Элемент Element	Диориты Diorites	Кварцево-турмалиновые метасоматиты Quartz-tourmaline metasomatites	Кварцевые порфиры Quartz porphyries	Кварцевые порфиры с рудной минерализацией Quartz porphyry with ore mineralization	Гипергенные минералы Hypergene minerals	Кларк земной коры [12] Clarke the Earth's crust [12]
La	5,25	7,20	2,68	13,65	14,940	30
Ce	10,65	14,65	3,65	27,35	47,986	60
Pr	1,50	5,50	1,55	3,00	7,057	8,2
Nd	5,96	8,63	2,50	11,55	30,757	28
Sm	1,50	3,20	4,35	0,40	11,685	6
Eu	0,58	0,14	0,08	0,89	1,405	1,2
Gd	2,48	6,53	2,30	8,40	17,275	5,4
Tb	0,35	1,45	0,56	1,65	3,316	0,9
Dy	2,60	10,50	4,08	9,95	21,203	3
Ho	0,56	2,48	0,98	2,13	4,206	1,2
Er	1,68	8,15	3,05	5,83	11,530	2,8
Tm	0,25	1,24	0,50	0,67	2,439	0,48
Yb	1,45	8,80	3,35	5,35	9,406	3
Lu	0,24	1,35	0,49	0,73	1,292	0,5
Y	16,75	83,05	30,95	59,40	110,035	33
LREE	25,44	39,32	14,80	65,24	113,03	133,4
HREE	26,35	123,54	46,25	85,70	180,70	50,28
ΣREE	51,78	162,86	61,05	150,94	294,53	183,68

Для анализа геохимических характеристик распределения РЗЭ используют нормировку их содержания в образцах к стандартам горных пород – хондритам, сланцам, глинам Русской платформы, к кларку земной коры [15, 16].

Данные табл. 1 нормировались по отношению к кларку земной коры по [12] для рудоносных пород и новообразованных минералов (рис. 4).

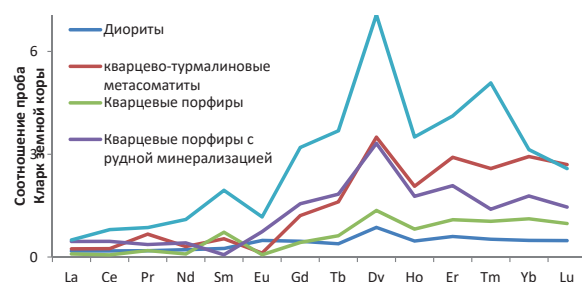


Рис. 4. Диаграмма распределения РЗЭ в рудоносных породах и гипергенных минералах при нормировании на кларки земной коры [12]

Fig. 4. Diagram of REE distribution in ore-bearing rocks and hypergene minerals in the normalization to the the clark of Earth's crust [12]

Из рис. 4 видно, что для всех образцов проб содержания тяжёлых лантаноидов больше, чем лёгких. Основными источниками РЗЭ являются рудоносные породы, содержащие флюорит, вольфрамит и апатит. Максимальные концентрации РЗЭ в

новообразованных минералах показывают, что они могут быть промежуточными аккумуляторами РЗЭ и вторичными источниками их миграции в зоне гипергенеза.

Таблица 2. Содержание РЗЭ в водоемах Шерловогорского месторождения, мкг/л

Table 2. REE contents in the reservoirs of Sherlovogorsk deposit (ppb)

Элемент Element	Вода карьерного водоема Water of quarry pond		Водоём в отвалах вскрышных пород 2014 г. Reservoir in the overburden dump, 2014	Водоём на хвостохранилище, 2014 г. Reservoir in the tailing dump, 2014	Базовые уровни оз. Байкал [13] Baseline levels of the lake Baikal [13]	Среднее содержание в поверхностных водах [14] Average content in surface water [14]
	2014	2015				
La	53,4	74,6	4,69	281	0,05	0,05
Ce	136	184	13,9	960	0,08	0,08
Pr	20,8	26,5	2,76	178	0,007	0,007
Nd	97	120	13,6	846	0,004	0,04
Sm	41,8	49,7	6,16	398	0,008	0,008
Eu	3,02	3,69	0,24	13,6	0,004	0,001
Gd	59,1	76,8	1,59	505	0,008	0,008
Tb	11,9	15,8	1,59	94	0,001	0,001
Dy	83	103	10,5	590	0,005	0,005
Ho	16,2	21	1,99	110	0,001	0,001
Er	47,8	58,9	5,7	317	0,004	0,004
Tm	6,41	8,06	0,74	40,9	0,001	0,001
Yb	40,2	48,8	4,29	256	0,004	0,004
Lu	5,82	6,63	0,43	37	0,002	0,001
Y	563	608	74,6	5080	0,7	0,7
LREE	352,02	458,49	41,35	2676,6	0,153	0,186
HREE	833,43	946,99	101,43	7029,9	0,726	0,725
ΣREE	1185,45	1405,48	142,78	9706,5	0,879	0,911

Гипергенные минералы и поверхностные воды месторождения характеризуются существенным превышением содержаний, в особенности иттриевой подгруппы, по отношению к кларкам земной коры и фоновым содержаниям пресных поверхностных вод. Так, для группы тяжелых лантаноидов в этих минералах превышение составляет 6,6 раз, в водоемах от 222 до 14387 раз – для группы легких РЗЭ, от 139,9 до 9696,4 раз – для тяжелых.

Для водных объектов Шерловогорского месторождения нормирование проводилось по базовым уровням оз. Байкал (рис. 5) [13].

Для опробованных водоёмов месторождения заметно подобие в диаграммах распределения РЗЭ (рис. 5). На их основе можно предположить, что максимальное содержание растворимых форм лантаноидов и иттрия характерны для наиболее реакционных метеорных сульфатно-кислых дренажных вод, потоки которых сформировали временный водоём на хвостохранилище. Диаграммы 1, 2 (рис. 5) показывают незначительные годовые коле-

бания концентраций РЗЭ в карьерном озере, которые определяются климатическими факторами. Минимальным содержанием лантаноидов характеризуется водоём в отвалах вскрышных пород. Содержание водорастворимых форм РЗЭ определяется многими факторами, в частности их способностью к комплексообразованию с неорганическими и органическими лигандами [17]. Для 3-х валентных РЗЭ эта способность возрастает с уменьшением ионного радиуса катионов от легких к тяжелым лантаноидам. По данным [18, 19] в кислых сульфатных водах РЗЭ находятся в растворенном виде – LnSO_4^+ или Ln^{3+} , $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$.

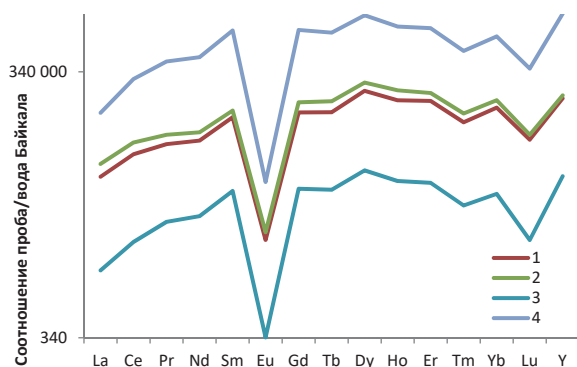


Рис. 5. Диаграмма распределения РЗЭ в водоемах Шерловгорского месторождения при нормировании на базовые уровни оз. Байкал [13]. 1, 2 – вода карьерного водоема, 2014 и 2015 гг. соответственно; 3 – водоём в отвалах вскрышных пород; 4 – водоём на хвостохранилище

Fig. 5. Diagram of REE distribution in the waters of Sherlovogorskoe deposit in normalization on the baseline levels of the Baikal lake [13]. 1, 2 is the water of quarry pond, 2014 and 2015, respectively; 3 is the reservoir in the overburden dump; 4 is the pond at the tailings dump

Корреляционный анализ состава гипергенных минеральных ассоциаций указывает на тесную связь РЗЭ с литием и алюминием, что указывает на возможность существования этих элементов в одном водорастворимом комплексе, так как собственно фаз с РЗЭ по данным рентгеноструктурного анализа обнаружено не было среди отобранных минеральных агрегатов группы роценита.

В среднем гипергенные минеральные ассоциации содержат почти на порядок большее количество лантаноидов и иттрия, чем коренные породы

и руды. Следовательно, можно предположить, что эти минералы выступают концентраторами и вторичными источниками миграции РЗЭ в зоне гипергенеза в растворимой форме.

А.В. Касаткиным в зоне окисления Шерловгорского месторождения были диагностированы минералы-концентраторы редкоземельных элементов, широко представленные арсенатами группы миксита: сплошные тонкие корочки мелких сферолитов бирюзового цвета минерала агардита ($\text{Ca}_{0.07}\text{Y}_{0.48}\text{La}_{0.03}\text{Ce}_{0.09}\text{Nd}_{0.13}\text{Er}_{0.06}\text{Bi}_{0.07}\text{Cu}_{5.67}\text{Zn}_{0.23}\text{As}_3\text{O}_{11.58}(\text{OH})_{6.42} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), радиально-лучистые тонковолокнистые насыщенно-бирюзовые кристаллы плюмбоагардита ($\text{Ca}_{0.06}\text{Pb}_{0.43}\text{Al}_{0.03}\text{Y}_{0.41}\text{Ce}_{5.92}\text{As}_3\text{O}_{11.14}(\text{OH})_{6.86} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и порошковые корочки бледно-голубого цвета, корочки мелких сферолитов и тонковолокнистые агрегаты игольчатых кристаллов гоудейита ($\text{Pb}_{0.19}\text{Al}_{0.48}\text{Y}_{0.28}\text{Ce}_{0.03}\text{Nd}_{0.07}\text{Cu}_{5.76}\text{Zn}_{0.21}\text{As}_3\text{O}_{11.92}(\text{OH})_{6.08} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [7]. Эти минеральные фазы устойчивые в зоне гипергенеза, в большинстве образцов присутствует Y (0,97–5,1 %) и Nd (0,25–1,97 %), La, Ce, Pr и Er присутствуют в ограниченном числе проб и в малом количестве.

По нашим оценкам в воде карьерного озера содержится более двух тонн лантаноидов и иттрия [11], для добычи которых можно разработать рентабельные технологии их получения [20].

Выводы

1. Содержание РЗЭ в минералах группы роценита Шерловгорского олово-полиметаллического месторождения превышает кларки земной коры в несколько раз, а в водоёмах месторождения выше концентраций поверхностных вод на порядки, что указывает на концентрирование РЗЭ преимущественно в растворимой форме.
2. Для исследованных типов пород, сульфатов группы роценита и поверхностных вод месторождения характерно преобладание тяжелых лантаноидов и иттрия.
3. Высокие содержания РЗЭ в водоемах месторождения могут рассматриваться как перспективное жидкое минеральное сырье для их добычи.

Работа выполнена по гос. заданию № 0386–2015–0006 (IX.137.1.2.) «Геохимия редких и редкоземельных элементов в природных и геотехногенных ландшафтах и гидро-геохимических системах».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms / V. Gonzalez, D.A.L. Vignati, M. Pons, E. Montarges-Pelletier, C. Bojic, L. Giamberini // Environmental Pollution. – 2015. – V. 199. – P. 139–147.
2. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements – Knowledge gaps and research prospects / G. Pagano, M. Guida, F. Tommasi, R. Oral // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2015. – V. 115. – P. 40–48.
3. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review / K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T.V. Gerven, Y. Pontikes // Journal of Cleaner Production. – 2015. – V. 99. – P. 17–38.
4. Moller P., Knappe A., Dulski P. Seasonal variations of rare earths and yttrium distribution in the lowland Havel River, Germany, by agricultural fertilization and effluents of sewage treatment plants // Applied Geochemistry. – 2014. – V. 41. – P. 62–72.
5. Крюков В.А., Зубкова С.А. Реиндустриализация без своих РЗМ? // ЭКО. – 2016. – № 8 (506). – С. 5–24.
6. Гайворонский Б.А. Шерловгорское месторождение // Месторождения Забайкалья. – М.: Геоинформарк, 1993. – Т. 1. – Кн. 1. – С. 130–133.

7. Касаткин А.В., Клопотов К.И., Плашил Я. Гипергенные минералы Шерловой Горы // Минералогический альманах: Шерловая Гора. – 2014. – Т. 19. – Вып. 2. – С. 94–137.
8. Сергутская О.С. Современные сульфаты магния, цинка и меди в карьере Шерловгорского месторождения (Забайкальского края) // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: Материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – С. 275–278.
9. Юргенсон Г.А., Русаль О.С. Железистый ганнингит как продукт современного минералообразования в карьере Шерловгорского олово-полиметаллического месторождения (Юго-Восточное Забайкалье) // Литосфера. – 2014. – № 5. – С. 129–135.
10. Особенности химического состава новообразованных минералов Шерловгорского олово-полиметаллического месторождения / О.В. Еремин, О.С. Русаль, Е.С. Эпова, Г.А. Юргенсон // Минералогия техногенеза. – 2015. – № 16. – С. 204–208.
11. Еремин О.В., Абрамов Б.Н. Распределение лантаноидов и иттрия в породах и карьерных водах Шерловгорского олово-полиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье) // Вода: химия и экология. – 2016. – № 1. – С. 18–23.
12. Taylor S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1964. – V. 28. – P. 1273–1285.
13. Ветров В.А., Кузнецова А.И., Складорова О.А. Базовые уровни химических элементов в воде озера Байкал // География и природные ресурсы. – 2013. – № 3. – С. 41–45.
14. Корж В.Д. Геохимия элементного состава гидросферы. – М.: Наука, 1991. – 234 с.
15. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане // Литология и полезные ископаемые. – 2004. – № 4. – С. 339–358.
16. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited / G. Bayon, S. Toucanne, C. Skonieczny, L. André, S. Bermell, S. Cheron, B. Dennielou, J. Etoubleau, N. Freslon, T. Gauchery, Y. Germain, S.J. Jorry, G. Ménot, L. Monin, E. Ponzevera, M.-L. Rouget, K. Tachikawa, J.A. Barrat // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. – V. 170. – P. 17–38.
17. Lanthanoid behaviour in an acidic landscape / M.A. Astrom, M. Nystrand, J.P. Gustafsson, P. Osterholm, L. Nordmyr, J.K. Reynolds, P. Peltola // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2010. – V. 74. – P. 829–845.
18. Вах Е.А., Вах А.С., Харитонов Н.А. Содержание редкоземельных элементов в водах зоны гипергенеза сульфидных руд Березитового месторождения (Верхнее Приамурье) // Тихоокеанская геология. – 2013. – Т. 32. – № 1. – С. 105–115.
19. Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): a proxy for fluid–rock interaction and ancient mining pollution / R. Pérez-López, J. Delgado, J.M. Nieto, B. Márquez-García // *Chemical Geology*. – 2010. – V. 276. – P. 29–40.
20. Использование цеолитовых пород в извлечении металлов из рудничных вод / О.В. Еремин, Е.С. Эпова, Р.А. Филенко, О.С. Русаль, В.А. Бычинский // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2017. – № 5. – С. 131–140.

Поступила 30.03.2018 г.

Информация об авторах

Эпова Е.С., кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

Русаль О.С., младший научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

Еремин О.В., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории геохимии и рудогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

UDC 549.766.3; 546.65; 550.424

RARE EARTH ELEMENTS IN THE HYPERGENE ZONE OF THE SHERLOVOGORSK TIN-POLYMETALLIC DEPOSIT (TRANSBAYKAL REGION)

Ekaterina S. Epova¹,
apikur1@yandex.ru

Olga S. Rusal¹,
sergutsкая@mail.ru

Oleg V. Eremin¹,
yeroleg@yandex.ru

¹ Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS,
16a, Nedorezov Street, Chita, 672014, Russia.

The relevance of the research is caused by insufficient knowledge about behavior of rare earth elements in hypergene zone of sulfide deposits. Sulfide oxidation leads to formation of highly reactive acid waters and active migration of metals, including rare earth elements. Formation of secondary minerals on different types of geochemical barriers is an intermediate stage in rare earth elements transport.

The main aim of the research is the establishment of the role of new mineral formation associations in migration and distribution of rare earth elements in the conditions of hypergene zone.

Object of the research is mineral of rozenite group of the Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit.

Methods. Mineral composition of solid samples was determined by x-ray method on diffractometer DRON-3 in the Cu K α radiation by powder method. Chemical composition of minerals was determined by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma on the Perkin Elmer Optima 5300DV (USA) and mass spectrometry on the spectrometer Perkin Elmer NexION 300D (USA). Total and sulfate sulfur was determined by infrared absorption on the analyzer LECO CS230 SHHS.

Results. According to the carried out analyses it is determined that the bedrock, ore and hypergene minerals are largely enriched in lanthanides of yttrium group and exceed Clarkie of the earth crust several times. For surface waters the concentrations of rare earth elements are higher by orders than for average ones of river waters. It was revealed that the newly formed minerals are concentrators of rare earth elements and the source of their secondary migration in dissolved form in the hypergene zone. Waters ponds with high contents of rare earth elements can be considered as a potential liquid ore of these elements.

Key words:

Rare earth elements, hypergene minerals, anthropogenic water reservoirs, normalized distribution graphs.

The research was carried out by the state order no. 0386–2015–0006 (IX.137.1.2.) «Geochemistry of rare and rare earth elements in natural and geo-technogenic landscapes and hydrogeochemical systems».

REFERENCES

- Gonzalez V., Vignati D.A.L., Pons M., Montarges-Pelletier E., Bojic C., Giamberini L. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. *Environmental Pollution*, 2015, vol. 199, pp. 139–147.
- Pagano G., Guida M., Tommasi F., Oral R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, vol. 115, pp. 40–48.
- Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Gerven T.V., Pontikes Y. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 2015, vol. 99, pp. 17–38.
- Moller P., Knappe A., Dulski P. Seasonal variations of rare earths and yttrium distribution in the lowland Havel River, Germany, by agricultural fertilization and effluents of sewage treatment plants. *Applied Geochemistry*, 2014, vol. 41, pp. 62–72.
- Kryukov V.A., Zubkov S.A. Reindustrialization without their REE? *ECO*, 2016, no. 8 (506), pp. 5–24. In Rus.
- Gaivoronsky B.A. Sherlovogorskoe mestorozhdenie [Sherlovogorskoe Deposit]. *Mestorozhdeniya zabaykalya* [Deposit of Transbaikalia]. Moscow, Geoinformark Publ., 1993. Vol. 1, B. 1, pp. 130–133. In Rus.
- Kasatkin A.V., Klopotov K.I., Plasil J. Supergene minerals of Sherlovaya Gora. *Mineralogical almanac: Sherlovaya Gora*, 2014, vol. 19, no. 2, pp. 94–137. In Rus.
- Surgutsкая O.S. Sovremennye sulfaty magniya, tsinka i medi v karyere Sherlovogorskogo mestorozhdeniya (Zabaykalskogo kraja) [Modern sulphates of magnesium, zinc and copper in career of Sherlovogorskoe deposit (Trans-Baikal region)]. *Geologicheskaya evolyutsiya vzaimodeystviya vody s gornymi porodami. Materialy Vserossiyskoy konferentsii s uchastiem inostrannykh uchenykh* [Materials of all-Russian conference with participation of foreign scientists. Geological evolution of the interaction of water with rocks]. Tomsk, NTL Publ. house, 2012. pp. 275–278.
- Yurgenson G.A., Rusal O.S. Ferrous gunningite as a product of modern mineral formation in the career of Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit (South-Eastern Transbaikalia). *Lithosphere*, 2014, no. 5, pp. 129–135. In Rus.
- Eremin O.V., Rusal O.S., Epova E.S., Yurgenson G.A. The chemical composition of newly formed minerals from Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit. *Mineralogy of technogenesis*, 2015, no. 16, pp. 204–208. In Rus.
- Eremin O.V., Abramov B.N. The distribution of lanthanides and yttrium in the rocks and career waters of Sherlovogorsk tin-polymetallic deposit (East Transbaikalia). *Water: chemistry and ecology*, 2016, no. 1, pp. 18–23. In Rus.
- Taylor S.R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, vol. 28, pp. 1273–1285.
- Vetrov V.A., Kuznetsova I.A., Sklyarova O.A. Baseline levels of the chemical elements in the water of lake Baikal. *Geography and natural resources*, 2013, no. 3, pp. 41–45. In Rus.

14. Korzh V.D. *Geokhimiya elementnogo sostava gidrosfery* [Geochemistry of elemental composition of hydrosphere]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 234 p.
15. Dubinin A.V. Geochemistry of rare earth elements in the ocean. *Lithology and mineral resources*, 2004, no. 4, pp. 339–358. In Rus.
16. Bayon G., Toucanne S., Skonieczny C., André L., Bermell S., Cheron S., Dennielou B., Etoubleau J., Freslon N., Gauchery T., Germain Y., Jorry S.J., Ménot G., Monin L., Ponzevera E., Rouget M.-L., Tachikawa K., Barrat J.A. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, vol. 170, pp. 17–38.
17. Astrom M.A., Nystrand M., Gustafsson J.P., Osterholm P., Nordmyr L., Reynolds J.K., Peltola P. Lanthanoid behaviour in an acidic landscape. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, vol. 74, pp. 829–845.
18. Vakh E.A., Vakh A.S., Kharitonova N.A. The contents of rare earth elements in waters of hypergenesis zone of sulfide ores of gold deposits (Upper Amur region). *Pacific Geology*, 2013, vol. 32, no. 1, pp. 105–115. In Rus.
19. Pérez-López R., Delgado J., Nieto J.M., Márquez-García B. Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): a proxy for fluid–rock interaction and ancient mining pollution. *Chemical Geology*, 2010, vol. 276, pp. 29–40.
20. Eremin O.V., Epova E.S., Filenko R.A., Rusal O.S., Bychinskii V.A. The use of zeolitic rocks in the extraction of metals from mine waters. *Physical and technical problems of mining*, 2017, no. 5, pp. 131–140. In Rus.

Received: 30 March 2018.

Information about the authors

Ekaterina S. Epova, Cand. Sc., junior research scientist, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.

Olga S. Rusal, junior research scientist, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.

Oleg V. Eremin, Cand. Sc., research scientist, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS.