

УДК 553.493.6:552.5 (474)

© Коллектив авторов, 2014

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦАХ И ОБОЛОВЫХ ПЕСЧАНИКАХ ПРИБАЛТИЙСКОГО БАССЕЙНА**В.И.Вялов, Е.Г.Панова, Е.В.Семенов (ФГУП «ВСЕГЕИ»), М.И.Гамов, Ю.В.Попов (ЮФУ), Д.С.Ключарев (ФГУП «ИМГРЭ»)**

*Исследованы составы оболочковых песчаников (фосфоритов) и диктионемовых сланцев Прибалтийского осадочного бассейна. В них определены повышенные содержания редкоземельных металлов, достигающие в фосфоритах в сумме с Y минимально-промышленного уровня. Основным источником металлов в оболочковых песчаниках служит фосфоритизированный детрит раковин *Obolus*. В диктионемовых сланцах редкоземельные металлы содержатся в карбонат-фтор-апатите обломков раковин, в мелких кристаллах апатита. Оболочковые песчаники могут рассматриваться как новый генетический тип промышленного оруденения на редкоземельные металлы.*

Ключевые слова: оболочковые песчаники (фосфориты), диктионемовые сланцы, редкоземельные металлы, иттрий, карбонат-фтор-апатит, фосфатный цемент, детрит раковин *Obolus*, кристаллы апатита, генетический тип промышленных редкоземельных руд.

Вялов Владимир Ильич, Vladimir_Vyalov@vsegei.ru, Панова Елена Геннадиевна, elena-geo@list.ru, Семенов Евгений Владимирович, gamov@sfedu.ru, Попов Юрий Витальевич, Ключарев Дмитрий Сергеевич, sacsaul@pochta.ru

RARE EARTH METALS IN DICTYONEMA SHALE AND OBOLOUS SANDSTONE IN BALTIC BASIN**V.I.Vyalov, E.G.Panova, E.V.Semenov, M.I.Gamov, Yu.V.Popov, D.S.Klucharev**

*Are investigated structure sandstones with *Obolus* (phosphorites) and Dictionema shales of Baltic sedimentary basin. In them the raised maintenances of rare-earth metals reaching in phosphorites in the sum with Yttrium of is minimum-industrial level are defined. The basic source of metals in *Obolus* sandstones is phosphate detritus of *Obolus* shells. In Dictionema shales rare-earth metals contain in carbonate-fluorine-apatite of fragments of *Obolus* shells, in small crystals of apatite. *Obolus* sandstones (phosphorites) can be considered as genetic type of new industrially ores on rare-earth metals.*

Key words: *Obolus* sandstones (phosphorites), Dictionema shales, rare-earth metals, yttrium, carbonate-fluorine-apatite, phosphatic cement, phosphate detritus of *Obolus* shells, apatite crystals, genetic type of industrially ores on rare-earth metals.

Диктионемовые (или черные) сланцы и песчаники с обломками раннеордовикских раковин *Obolus* (тремадокский ярус, пакерортский горизонт) широко распространены в Ленинградской области. Диктионемовые сланцы (ДС) являются потенциальным энергетическим низкосортным топливом (теплотворная способность 1060–1300 ккал/кг, выход смолы ~3%, ее теплота сгорания 8800–9600 ккал/кг), а также потенциальным сырьем для получения урана (бедные или убогие урановые руды), редких и рассеянных элементов [2, 3]. Оболочковые пески и песчаники (ОП) еще с XIX в. рассматриваются и используются как сырье для производства фосфорных удобрений. Месторождения и проявления фосфоритов с фосфатизированными обломками раковин *Obolus* и валовым содержанием $P_2O_5 > 3\text{--}15\%$ также многочисленны в Ленинградской области (Кингисеппское и др.).

Нами исследовался петрографический, химический и геохимический составы >130 проб ДС и ОП, отобранных из скважин и обнажений на территории Ленинградской области. В процессе аналити-

ческих исследований методом ICP-МС в них определены повышенные содержания редкоземельных металлов (РЗМ), в сумме с Y вплоть до уровня минимально-промышленных и более в ОП (табл. 1). Полученные данные по извлеченному из ОП детриту раковин *Obolus* показали ураганную концентрацию РЗМ в обломках до 2,52 кг/т. Подобное отмечено и по данным [1] по Эстонии.

Таким образом, ОП (фосфориты), а также ОП+ДС совместно можно рассматривать как руду на редкоземельные металлы. В этой связи следует разобраться с формами нахождения РЗМ в ДС и ОП и условиями их рудогенеза. Для этого выполнялись электронно-микроскопические исследования на электронном микроскопе VEGA11LMU фирмы Tescan, совмещенные с микроанализом. Основной химический состав сланцев и оболочковых песчаников (фосфоритов) по скважинам, в том числе обломков раковин (табл. 2), определялся рентгеноспектральным флуоресцентным анализом (XRF).

Основной петрографический (минералогический) состав *диктионемовых сланцев* — кварц,

1. Содержания РЗМ в дикиносовых сланцах и оболочках песчанников (данные масс-спектрометрии)

Среднее/Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	
ДС (n=88)	31,61	73,48	9,36	39,62	8,50	1,96	8,58	1,36	8,28	
ОП (n=30)	56,86	131,46	14,76	63,26	13,59	3,01	15,93	2,33	12,90	
Среднее/Элемент	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣРЗЭ+Y, среднее/интервалы концентрации			Оценочные концентрации*, г/т, ΣРЗЭ+Y (в металле)
ДС (n=88)	1,72	4,78	0,65	4,34	0,54	50,21	244,99/212,3–316,6			340 (кварц-лейкооксеновые песчанники Яренского месторождения)
ОП (n=30)	2,38	6,12	0,70	4,00	0,49	73,64	401,45/206–808,5			

*Минимально-промышленные концентрации приведены из Государственного баланса запасов месторождений полезных ископаемых Российской Федерации (выпуск по редким металлам).

полевой шпат (микроклин, санидин), иллит, сульфиды железа. Под электронным микроскопом фиксируются кварц, полевые шпаты, сульфиды, обломки раковин *Obolus* (фосфатизированные), иногда мелкие кристаллики апатита, единичные зерна монацита (рис. 1). Фосфорит двух типов: карбонат-фтор-apatит обломков раковин (см. табл. 2), имеются концентрации Ca, P, F; апатит в виде мелких кристаллов часто диагностируется в ДС при электронно-микроскопических исследованиях. Редкоземельные металлы образуют положительную корреляционную связь с фосфором (0,27 при $n=40$, а критический коэффициент корреляции Пирсона КрКП равен 0,26 при уровне значимости 0,95). Это свидетельствует о локализации РЗМ в фосфорите в указанных разновидностях апатита. Определенный вклад в общее содержание РЗМ в ДС вносят собственные минералы РЗМ, в частности монацит.

Положительные корреляционные связи РЗМ в ДС с другими металлами следующие:

$\Sigma РЗЭ - Ge$ 0,65, $\Sigma РЗЭ - Th$ 0,42, $\Sigma РЗЭ - U$ 0,45, т.е. Ge, U и Th в фосфоритах — основных носителях РЗМ — в ДС тоже присутствуют.

В составе оболочек песчанников зерна кварца и фосфоритизированный детрит раковин *Obolus*, часто инкрустированный мелкими сульфидами, сцементированы кальцитовым базальным, местами поровым цементом с обилием микрозерен сульфидов железа (рис. 2, а).

Обычной примесью в кальците являются Fe (0,2–0,4 вес. %), Mg (0,2–0,6%) и Mn (0,1–0,3%). На фоне массивной основной массы породы отмечаются фосфоритовые микростяжения, насыщенные сульфидами (см. рис. 2, б). Кварцевые и детритовые обломки цементируются фосфатом, при этом терригенные частицы часто обрамляются дисульфидами железа, которые, в свою очередь, цементируются фосфатами (см. рис. 2, в). Пылевидная вкрапленность сульфидов железа подчеркивает зональное строение (см. рис. 2, г).

В фосфатной массе цемента и фосфатизированного детрита сульфиды образуют не только рассеянную тончайшую вкрапленность, но и нарастают на поверхность терригенных зерен в поровом пространстве, формируя сращения хорошо ограненных таблитчатых кристаллов марказита и пирита. В качестве примесей (<1%) в пирите и марказите спорадически встречаются As и Ni. В микропоровом пространстве обнаружены также единичные микроагрегаты (<5 мкм) самородного серебра (см. рис. 2, д), нарастающие на поверхность апатитовых зерен. Среди массивной массы сульфидов присутствуют единичные зерна железистого сфалерита, цериевого монацита и фаз оксида урана.

2. Основной химический состав диктионемовых сланцев и фосфоритов, мас. %

Компоненты	Диктионемовые сланцы				Оболовые песчаники (фосфориты)		Обломки раковин <i>Obolus</i>	
	Номера скважин (число проб)							
	44 (18)	46 (14)	48 (7)	59 (1)	47 (3)	58 (1)	47 (2)	58 (2)
SiO ₂	63,54	60,86	57,83	56,80	78,12	81,92	0,58	0,65
Al ₂ O ₃	8,71	8,84	8,85	10,40	0,21	0,20	0,13	0,1
TiO ₂	0,59	0,59	0,60	0,77	0,03	0,02	0,13	0,12
Fe ₂ O ₃	5,70	6,47	8,27	7,53	0,66	0,92	1,23	1,11
MnO	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,13	0,11
MgO	0,82	0,94	0,98	1,16	0,19	0,14	0,7	0,6
CaO	2,60	4,30	3,49	1,45	8,91	7,53	48,5	50,1
Na ₂ O	0,12	0,11	0,21	0,13	0,14	0,12	1,1	1,07
K ₂ O	4,96	5,05	5,01	5,60	0,07	0,07	0,05	0,04
P ₂ O ₅	0,42	0,60	0,64	0,91	6,65	5,40	38,2	37,4
F	-	-	-	-	1,64	1,28	3,49	3,5
CO ₂	-	-	-	-	0,76	0,64	2,99	2,54
ППП	12,21	11,91	13,68	14,80	2,14	1,66	2,49	2,54
Сумма	99,68	99,62	99,53	99,60	99,55	99,95	99,69	99,8

Состав фосфоритов представлен двумя генерациями апатита: карбонат-фтор-апатитовая смесь замещает детрит раковин (см. рис. 2, а, б); в виде фосфатного цемента стяжений встречается зональный или натечный гидроксил-апатит (?) (см. рис. 2, в, г).

Концентрации РЗЭ имеют высокую (0,72–0,76) положительную связь с фосфором и кальцием (что доказывает их нахождение в апатите), оксидами Na, Mg, Fe, Mn, Ti, а также со Sc. С глинистой составляющей (оксиды Al и K), V и Cr корреляция РЗЭ резко отрицательная (табл. 3).

Условия формирования РЗМ диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников. По РЗМ рассчитаны геохимические индикаторы (по обзору [4]). Геохимические индикаторы и их значения следующие: $\Sigma Ce/\Sigma Y$ 2,9, Ce/Ce^* 3,7, La/Yb 10,6, Eu/Eu^* 0,2.

Отношение Ce/Y позволяет различать континентальные и морские осадки, что обусловлено фракционированием REE в процессе седиментации. Легкого лантаноида (Ce) в ДС почти в 2,5 раза больше, чем тяжелого (Y), что предполагает условия осадконакопления вблизи континента.

Цериевая аномалия (Ce/Ce^*) в глинистых породах служит геохимическим индикатором обстановок осадконакопления. Коэффициент >1 указывает на то, что осадконакопление происходило в пассивной окраинно-континентальной обстановке. Положи-

тельные аномалии Ce также говорят об условиях формирования в воде с нормальной соленостью, так как в морской воде церий переходит в растворимую форму.

По отношению La/Yb можно дифференцировать легкие и тяжелые редкие земли. В данном случае по соотношению 10,6 можно сделать

вывод о преобладании в областях питания кислых магматических образований — источников урана и других металлов области сноса.

Отношение Eu/Eu^* в сланцах $0,19 < 0,9$ позволяет предположить, что породы в источниках сноса претерпели определенную внутрикоровую трансформацию, т.е. в той или иной мере подвергались процессам частичного плавления в континентальной коре.

Генезис фосфоритов, как установлено для современных подводных отложений на окраинах континентов, был связан с явлением прибрежного апвеллинга, обеспечивающим высокую биологическую продуктивность фитопланктона, накопление обогащенных подвижным фосфором биогенных осадков и формирование в них диагенетических фосфатных образований (вслед за [1] и др.). Известно, что фосфор мигрирует в слабокислой среде и осаждается при диапазоне pH 6,5–9. Карбонатные обломки раковин *Obolus* создавали благоприятную среду для его осаждения. Связывание фосфора происходило на щелочном геохимическом барьере, карбонатный детритовый материал насыщался и замещался фосфором до 38% P_2O_5 (см. табл. 2). Диагенетические преобразования привели к перераспределению части фосфора в микростяжения. РЗМ в ОП накапливались в процессе фосфоритизации обломков раковин *Obolus* и образования цемента фосфоритовых стяжений на слабощелочном геохимическом барьере. Нераскристаллизованность фосфатного це-

3. Корреляция РЗМ с оксидами ($n=32$, $KpKP=0,349$)

РЗЭ – Na ₂ O	0,76	РЗЭ – P ₂ O ₅	0,76	РЗЭ – TiO ₂	0,79	РЗЭ – Sc	0,88
РЗЭ – MgO	0,82	РЗЭ – K ₂ O	-0,70	РЗЭ – MnO	0,84	РЗЭ – V	-0,46
РЗЭ – Al ₂ O ₃	-0,71	РЗЭ – CaO	0,72	РЗЭ – Fe ₂ O ₃	0,62	РЗЭ – Cr	-0,72

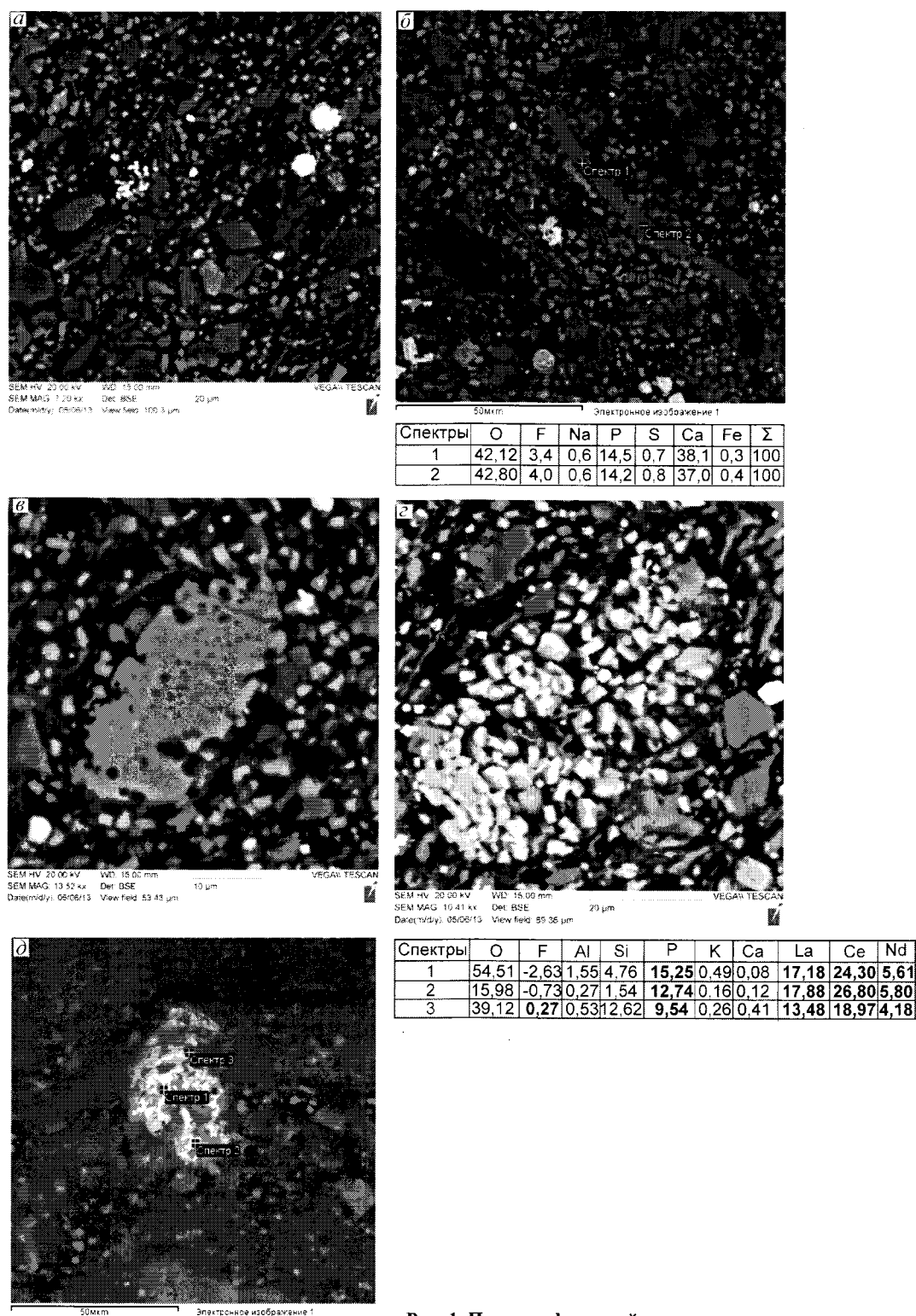


Рис. 1. Петрографический состав диكتионемовых сланцев:

a — зерна и обломки кварца, полевого шпата (темно-серое), мелкие многочисленные кристаллики апатита (светло-серое), сферолиты сульфидов, ОВ (черное); *б* — фторитизированный обломок *Obolus* в ДС и состав его спектров; *в* — фосфатное замещение склероции; *г* — раскристаллизация фосфатной склероции; *д* — минерал РЗМ (монацит) в диكتионемовых сланцах

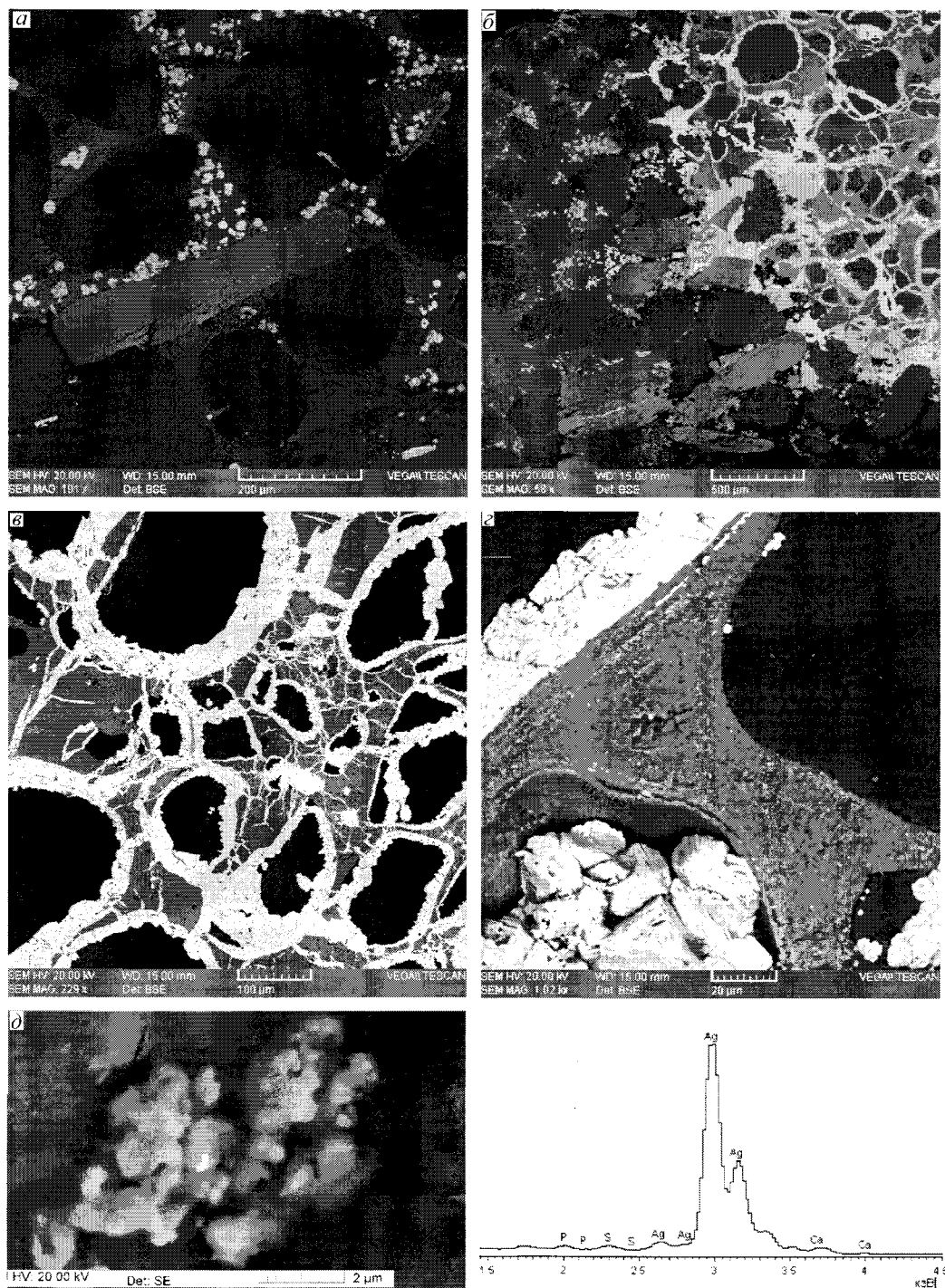


Рис. 2. Строение и компонентный состав оболочкового песчаника:

a — зерна кварца (темное) в карбонатном цементе, фосфоритизированный обломок *Obolus*, мелкие зерна сульфидов (светлое); *б* — область фосфоритовых микростяжений (серое справа), кварц (темное), фосфатный детрит раковин (серое внизу), слева — зерна кварца в карбонатном цементе, сульфиды (белое); *в* — особенности цементации кварца (темное) сульфидом и фосфатом (серое); *г* — фосфатное микростяжение (серое) с тонкой зональностью, сульфиды железа в поровом пространстве (слева внизу), кварц (темное); *д* — самородное серебро и его спектр

мента и наличие метастабильных фаз сульфидов железа в ассоциации с пиритом указывают на относительно высокую скорость захоронения осадка. Оболовые песчаники (фосфориты) могут рассматриваться как новый генетический тип промышленных руд на редкоземельные металлы.

Металлоносность ДС связана с осадочно-диагенетическим процессом преобразования морских осадков, обогащенных органическим веществом (граптолитов) с привносом фосфатизированного детрита брахиопод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батурин Г.Н., Ильин А.В. Сравнительная геохимия ракушечных фосфоритов и диктионемовых сланцев Прибалтики // Геохимия. 2013. № 1. С. 27–37.
2. Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А. О металлоносности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2010. № 5. С. 19–23.
3. Киселев И.И., Проскуряков В.В., Саванин В.В. Геология и полезные ископаемые Ленинградской области. – СПб.: Типография ООО «Текст», 2002.
4. Панова Е.Г., Ахмедов А.М. Геохимические индикаторы генезиса терригенных пород. – СПб.: СПбГУ, 2011.