

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, Гамов Михаил Иванович, gamov@sfedu.ru, Попов Юрий Витальевич, Ключарев Дмитрий Сергеевич, sacsaul@pochta.ru

RARE EARTH METALS IN DICTYONEMA SHALE AND OBLOUS 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 >3–15%) 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 аналитических исследований методом ICP-MS 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 обратиться с формами нахождения РЗМ в ДС и ОП и условиями их рудогенеза. Для этого выполнялись электронно-микроскопические исследования на электронном микроскопе VEGAИЛМУ 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,

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 $K_{рКП}$ 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:
 $\Sigma PЗЭ - Ge$ 0,65, $\Sigma PЗЭ - Th$ 0,42, $\Sigma PЗЭ - U$ 0,45,
т.е. Ge, U и Th в фосфоритах — основных носителях РЗМ — в ДС тоже присутствуют.

В составе *оболовых песчаников* 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 сростания 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.

Состав фосфоритов представлен двумя генерациями апатита: карбонат-фтор-apatитовая смесь замещает детрит раковин (см. рис. 2, а, б); в виде фосфатного цемента стяжений встречается зональный или натечный гидроксил-apatит (?) (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 Sr 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% P₂O₅ (см. табл. 2). Диагенетические преобразования привели к перераспределению части фосфора в микро-стяжения. РЗМ в ОП накапливались в процессе

фосфоритизации обломков раковин *Obolus* и образования цемента фосфоритовых стяжений на слабощелочном геохимическом барьере. Нераскristаллизованность фосфатного це-

Рис. 1. Петрографический состав диктионемовых сланцев:

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

Рис. 2. Строение и компонентный состав оболочкового песчаника:

a — зерна кварца (темное) в карбонатном цементе, флюоритизированный обломок *Obolus*, мелкие зерна сульфидов (светлое); *б* — область фосфоритовых микростражений (серое справа), кварц (темное), фосфатный детрит раковин (серое внизу), слева — зерна кварца в карбонатном цементе, сульфиды (белое); *в* — особенности цементации кварца (темное) сульфидами и фосфатом (серое); *г* — фосфатное микростражение (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. Оболочковые 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 привнесением 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.