

Редкоземельные элементы и благородные металлы в фосфоритах проявления Гремучий (Малый Хинган, ЕАО)

© *А. А. Черепанов, Н. В. Бердников, В. О. Крутикова*

Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия
E-mail: alexcherepanov@mail.ru

Изучены фосфориты проявления Гремучий (Малый Хинган, ЕАО). Высокие содержания редкоземельных элементов и иттрия (до 813,58 г/т), урана (до 52,23 г/т) и золота (до 17,03 г/т) позволяет рассматривать их как комплексные руды. Фосфор концентрируется в фторапатите, РЗЭ не образуют собственных минеральных фаз, а золото, серебро и платина присутствуют в виде микровключений. Содержания фосфора, радиоактивных и редкоземельных элементов коррелируются с количеством органического углерода.

Ключевые слова: фосфориты; хинганский комплекс; редкоземельные и радиоактивные элементы; благородные металлы; органический углерод.

Rare-earth elements and precious metals in phosphorite of Gremuchiy appearance (Maly Khingan, JAR)

A. A. Cherepanov, N. V. Berdnikov, V. O. Krutikova

Yu. A. Kosygin Institute of Tectonics and Geophysics, FEB RAS, Khabarovsk, Russia
E-mail: alexcherepanov@mail.ru

Phosphorite of Gremuchiy appearance (Maly Khingan, JAR) are investigated. High concentration of REE+Y (upto 813,58 g/t), U (upto 52,23 g/t), and Au (upto 17,03 g/t) allows to regard them as composite ores. Phosphorus concentrates in fluorapatite, REE doesn't form their own minerals, and Au, Ag and Pt are present as micro-inclusions. Volume of phosphorus, radioactive and rare-earth elements correlate with content of organic carbon.

Keywords: phosphorite; khingan complex; rare-earth and radioactive elements; precious metals; organic carbon.

Многочисленные проявления фосфоритов в ЕАО (Малохинганский рудный район), ассоциирующие с проявлениями урана, железа и марганца, в настоящее время изучены недостаточно. Нами проведено определение концентраций и форм выделения редких, редкоземельных и благородных металлов и оценена геологическая обстановка отложения фосфоритовых руд типичного проявления Гремучий, локализованного в карбонатных породах верхнемурандавской подсвиты (венд-кембрий). В Хабаровском инновационно-аналитическом центре коллективного пользования ИТиГ ДВО РАН исследованы образцы фосфоритов и вмещающих пород, любезно предоставленные ТФГИ по Дальневосточному федеральному округу.

Вмещающие известняки слабо пиритизированные, местами брекчированные, относительно NASC обеднены кремнием, титаном, алюминием, железом и щелочами, особенно натрием. Содержание фосфора в них ниже референтных значений, минералы фосфора не обнаружены. Концентрации большинства проанализированных редких и рассеянных элементов, особенно стронция и бария, превышают значения NASC, в то время как содержания цезия, тория и редкоземельных элементов понижены.

В фосфоритовых известняках и доломитах диагностирован фторапатит, обогащенный редкоземельными элементами. Породы брекчированы, для них характерны послонные микробрекчии (милониты), в которых зерна и обломки фторапатита погружены в тонкозернистый карбонатно-глинисто-фосфоритовый материал. Химизм этих пород в целом сходен с химизмом вмещающих карбонатов, отличие состоит в значительном обеднении натрием и существенным обогащении фосфором. Редкоземельных элементов больше, чем во вмещающих (сумма РЗЭ+Y до 160,62 г/т), в их распределении ярко выражена отрицательная аномалия церия ($Ce_n/Ce_n^*=0,12-0,36$) и положительная гадолиния ($Gd_n/Gd_n^*=1,24-1,26$). Содержание урана в известняках незначительное, а в пробе с доломитовой основой достигает 16 г/т.

В фосфоритах с содержанием P_2O_5 20,36–26,70% основными минералами являются кварц и фторапатит, обогащенный редкоземельными элементами. Электронно-микроскопическими исследованиями диагностированы флюорит, кварц, микровключения серебра, золота, платины и циркона. Как правило, эти породы брекчированы: обломки тонкозернистых алевролитоподобных фосфоритов с конформно-инкорпорационной структурой сцементированы карбонатным, глинисто-карбонатно-фосфатным и кварцевым материалом. Стиль распределения петрогенных элементов в фосфоритах

отличается несколько большей приближенностью к составу NASC и большим содержанием фосфора. Эти породы обогащены редкими элементами, особенно в отношении свинца (до 34,94 г/т), тория (до 5,98 г/т) и урана (до 52,23 г/т). Это же относится и к редкоземельным элементам, график распределения которых целиком располагается выше уровня NASC (сумма PЗЭ+Y от 671,38 до 813,58 г/т) и характеризуется выраженной отрицательной аномалией церия ($Ce_n/Ce_n^*=0,25-0,41$) и положительной гадолиния ($Gd_n/Gd_n^*=1,22-1,24$).

Во всех изученных фосфорносных породах присутствует рассеянное органическое вещество, содержание которого наиболее высоко в фосфоритах, что говорит в пользу совместного осаждения обогащенных фосфором соединений и органики. При этом органическое вещество служило восстановительным барьером для осаждения редких и редкоземельных элементов, что приводило к их концентрированию в фосфоритах [1, 8]. Это справедливо и для пород проявления Гремучий, где значения сумм редких и рассеянных, редкоземельных с иттрием, радиоактивных элементов органического углерода максимальны в фосфоритах. В то же время собственные минералы редких и редкоземельных элементов не обнаружены, что говорит об их изоморфном вхождении в другие минералы, преимущественно во фторапатит.

Радиоактивность изученных пород определяется содержанием урана и, частично, тория, средняя концентрация которых в фосфоритах проявления Гремучий достигает 52 и 5,98 г/т соответственно. Собственные минералы этих элементов не отмечены, но для фторапатитов характерна изоморфная примесь U до 0,3 вес.%. Наибольшей радиоактивностью обладают породы в зонах дробления и гидротермальной проработки (В.В. Данильянц, 1991 г).

Фосфориты изученного района впервые проанализированы на содержание благородных металлов. Установлены высокие концентрации золота в фосфоритах (до 14,15 г/т) и брекчированных фосфорносных известняках (до 17,03 г/т). Строгой зависимости содержания золота от P_2O_5 не установлено, но все пробы с повышенной концентрацией Au отобраны в пределах рудных тел. Как во вмещающих известняках, так и в фосфоритах золото представлено микровключениями размером порядка 10 мкм, редко до 60 мкм (в секущих прожилках), основными примесями к золоту являются серебро и медь. Отмечается приуроченность большинства микровключений золота к обособлениям углисто-глинистого материала.

Концентрация серебра в изученных пробах колеблется от 0,9 до 14,5 г/т и не зависит от содержания фосфора. Серебро образует микровключения самородного серебра и аргентита размером до 15 мкм, которые тяготеют к обособлениям углисто-глинистого материала и к контактам с фосфоритом. В качестве примесей для самородного серебра характерны медь и золото (до 8 вес.%), редко цинк (до 3 вес.%).

Платиноиды проявляют тенденцию к увеличению содержания в фосфоритах, где уровень их концентраций соответствует содержанию платиноидов в углеродистых сланцах Буреинского массива [6]. Так же, как и в сланцах, платина в фосфоритах присутствует в виде микровключений размером 5-10 мкм. Основной примесью к платине в их составе является железо (первые проценты).

Отчетливая отрицательная аномалия церия ($Ce_n/Ce_n^*=0,12-0,86$), положительная аномалия гадолиния ($Gd_n/Gd_n^*=1,19-1,2$, единственное отрицательное значение 0,95) и иттрия ($Y_n/Y_n^*=1,03-2,01$, единственное отрицательное значение 0,89), низкие значения $(Mn+Fe)/Ti$ (16,00-34,67), «суперхондритовое» отношение Y/No (34,26-61,92) подтверждают выводы [4] о формировании протолитов фосфорносных пород проявления Гремучий из морской воды [2, 7, 9, 10]. Согласно [4] их накопление происходило на континентальном шельфе, либо на склонах подводных гор пелагических зон. Фосфориты подводных гор представлены преимущественно брекчиевыми разновидностями кремнистого, карбонатно-кремнистого и, реже, карбонатного состава [1, 4]. Для проявления Гремучий и Малого Хингана в целом характерна приуроченность фосфоритносных образований к крупнообломочным отложениям, являющимся индикатором склоновых фаций конседиментационных брекчий [4, 5, В.В.Данильянц, 1991г]. На палеосхеме В.В.Данильянц вблизи выходов фосфоритносного горизонта отмечаются фрагменты вулканических построек.

Осаждение фосфоритов происходило из вод повышенной солености, о чем свидетельствует высокое содержание фтора в фосфоритах, наличие в них зерен и прожилков флюорита [3].

Образование фосфоритов с повышенной металлоносностью из морской воды «среднеокеанического» состава маловероятно. Нам представляется, что в их образовании участвовали гидротермальные растворы, обогащавшие морскую воду редкими и редкоземельными элементами. В пользу этого предположения говорит обилие на Малом Хингане гидротермально-осадочных железных и железомарганцевых проявлений и месторождений, с которыми фосфориты тесно ассоциируют, образуя своеобразные «парные полосы». По-видимому, фосфориты и железомарганцевые руды Малого Хин-

гана являются результатом одного гидротермально-осадочного процесса, развивавшегося на склонах подводных вулканов.

Повышенные вплоть до промышленных содержания редких, редкоземельных элементов и золота в фосфоритах, высокая доступность и значительные ресурсы проявления Гремучий свидетельствуют о перспективности руд и руд многочисленных подобных проявлений на Малом Хингане в качестве комплексного источника полезных компонентов.

Исследования выполнены в рамках государственного задания Института тектоники и геофизики им. Ю.А.Косыгина ДВО РАН.

Литература

1. Блисковский В. В. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. М.: Недра, 1983. 193 с.
2. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность / Ю. Г. Волохин [и др.]. М.: Наука, 1995. 368 с.
3. Казаков А. В., Соколова Е. И. Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система) // Тр. ИГН АН СССР. 1950. Вып. 114. Геол. серия. № 40. С. 22–64.
4. Нагорный В. А., Роганов Г. В. Новые данные о карбонатных фосфоритах и фосфатно-карбонатных породах в Приамурье // Фосфатноносные формации Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1984. С. 74–89.
5. Родионов С. М., Роганов Г. В. Минеральное фосфатное сырье Дальнего Востока и проблемы его освоения // Тихоокеанская геология. 2006. Т. 25. № 1. С. 81–89.
6. Тонкодисперсные золото и платиноиды в графитовых сланцах Буреинского массива — новый тип благороднометаллооруднения на Дальнем Востоке России / А. И. Ханчук [и др.]. Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: Горная книга-МГУ, 2009. Вып. 5. С. 9–18.
7. Bau M. Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect // Contrib. Mineral. Petrol. 1996. V. 123. P. 323–333.
8. Plank T., Langmuir C. H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // Chemical Geology. 1998. V. 145. № 3–4. P. 325–394.
9. Zhang J., Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. P. 4631–4644.
10. Zhang, J., Nozaki, Y. Behavior of rare earth elements in seawater at the ocean margin: a study along the slopes of the Sagami and Nankai troughs near Japan // Geochim. Cosmochim. Acta. 1998. V. 62. P. 1307–1317.

Черепанов Александр Андреевич, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института тектоники и геофизики им. Ю. А. Косыгина ДВО РАН, г. Хабаровск.