

## 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 фосфоритоносных образований к крупнообломочным отложениям, являющимся индикатором склоновых фаций конседиментационных брекчий [4, 5, В.В.Данильянц, 1991г]. На палеосхеме В.В.Данильянц вблизи выходов фосфоритоносного 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 isovalent 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.