

УДК 552.589

**РЕДКИЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ФОСФОРИТАХ
БЕЛЬСКОЙ ВПАДИНЫ ПРЕДУРАЛЬСКОГО ПРОГИБА***Л.П. Яковлева**Институт геологии и геохимии УрО РАН*

Фосфориты в южной части Предуральского прогиба (ПП) известны с 30-х годов прошлого столетия. Первое упоминание о фосфоритах на территории Уральской складчатой зоны приведено в работе А.А. Варова (1936), сообщающего о повышенном содержании фосфора в верхнеартинских породах Стерлитамакских шиханов.

После этой публикации НИУИФ организовал партию по изучению фосфатсодержащих пород, слагающих горы-одиночки в районе г. Стерлитамака. Результаты этих работ приведены в статье Е.М. Ворожеевой «О фосфатизации артинских пород Западного склона Урала» (1937), где приведены сведения о распространении, условиях залегания фосфоритов, описан петрографический и химический состав их на шиханах Тра-Тау, Шак-Тау, Новом Шихане и на Шиханчике, Куш-Тау и р. Селеук.

Исследования тех лет явились не только первыми описаниями пермских фосфоритов, но и вообще фосфоритов в геосинклинальных областях на территории СССР. С тех пор неоднократно предпринимались попытки поисков их промышленных залежей. Основной этап изучения фосфоритов Предуральского прогиба приходится на 60-е годы 20 века, когда силами Ашинской партии ЮУГУ и Селеукской геолого-поисковой партии были проведены масштабные работы по поиску этого полезного ископаемого на всей территории Бельской впадины. Но, не смотря на это, до сих пор нет подробного описания вещественного состава фосфатных залежей и их фациальной принадлежности.

На нынешний момент, исходя из собственных наблюдений и литературных данных, на территории Предуральского прогиба можно выделить ряд фосфатопроявлений различных типов, тяготеющих к определенным фациям ПП [3]:

- 1) Песчаниковый флиш" – *кlastические фосфориты* в виде обособленных зерен среди песчано-глинистых пород и детритовых известняков
- 2) Нижняя часть предфлишевой формации:
 - а) Горизонт *конкреционных фосфоритов*, размеры которых колеблются от 1-3 см до 10-12 см.

- б) *Пластовый тип* наблюдается выше по разрезу в виде пачки слоистых фосфоритов, разделенных слоистыми известняками и доломитами.
- 3) Группа фосфатопоявлений, связанная с погружением и захоронением рифовых массивов:
- а) *Фосфатизированные детритовые известняки*;
- б) *Фосфатизированные аргиллиты, мергели, известняки*, перекрывающие массив в результате его быстрого погружения;
- с) *"Жильный тип"* связанный с заполнением фосфатным веществом зияющих вертикальных трещин в рифовом массиве.

Для основных типов фосфоритов Бельской впадины Предуральского прогиба были произведены определения содержания редких и редкоземельных элементов (таб. 1). Анализы проводились с помощью ICP-MS анализатора Elan 6000 (аналитик Березин А.Д., Уральский электрохимический комбинат, г. Верх-Нейвинск). Предварительно исходный материал весом 50-100 мг в виде тщательно истертой пудры помещался в тефлоновые стаканы и разлагался в автоклавах смесью плавиковой и азотной кислотой в соотношении при температуре 180⁰С в течение 24 часов. После медленного упаривания исследуемое вещество переводилось в раствор 3% азотной кислотой. Параллельно с анализом проб проводилось измерение стандартных образцов горных пород, аттестованных с точностью 2-10%. Вариации результатов параллельных анализов стандартных образцов в зависимости от конкретного элемента и его концентрации были в пределах 20%.

Во всех пробах фосфоритов Бельской впадины определено повышенное содержание урана. Если осадочные породы (глины) содержат в среднем 3-4 г/т, то в фосфоритах ПП содержание урана составляет 9-65 г/т, следовательно, кларк концентрации доходит до 16-17. Наиболее высокие концентрации урана обнаружены в конкреционных фосфоритах, где содержание этого элемента колеблется в пределах 22,5-64,7 г/т. Полученные данные согласуются с общей картиной поведения урана во многих месторождениях и проявлениях России и мира. Так в аналогичной по возрасту формации Фосфория (США) содержание урана варьирует в пределах 50-200 г/т [2].

Между ураном и фосфором прослеживается положительная корреляция (рис. 1), которая свидетельствует о существовании геохимической связи между ураном и фосфатом кальция и последний является главным концентратором U. Поскольку ионные радиусы U⁴⁺ и Ca²⁺ близки между собой (1,05 и 1,06x10⁻¹⁰ м) и существует отчетливая корреляция между этими элементами, главной формой вхождения урана считается изоморфное вхождение его в решетку апатита вместо Ca²⁺. В ряде работ (С.Д. Левина,

Таблица 1

Содержание редких и редкоземельных элементов в фосфоритах Бельской впадины

№	Конкреционные				"Жильные"			Пластовые		Брекчии
	А-69	256-1	Сл-11	5070-20	Ш-А-3	Т-4	5155-16	Вс-1-2	Ю-2	Ак-7а-1
Li	3.70	4.08	4.76	4.03	2.04	1.21	0.80	4.91	2.52	0.82
Rb	3.23	4.85	4.28	3.25	1.38	1.19	0.53	4.27	3.83	0.90
Cs	0.23	0.30	0.30	0.24	0.10	0.07	0.03	0.30	0.26	0.06
Y	282.39	110.56	253.57	194.21	25.18	3.99	2.00	13.29	4.17	5.36
Nb	0.21	0.52	0.41	0.27	0.28	0.20	0.12	0.65	0.23	0.32
Ta	0.12	0.10	0.11	0.15	2.04	0.16	0.13	0.14	0.06	0.06
Hf	0.17	0.20	0.22	0.16	0.12	0.05	0.11	0.15	0.06	0.08
U	64.75	22.49	40.63	35.11	17.37	13.88	1.20	19.74	9.53	21.74
Th	0.73	0.49	0.54	1.19	0.30	0.06	0.06	0.34	0.20	0.37
Sm	39.59	14.41	52.17	38.80	2.17	0.69	0.27	1.26	0.48	0.55
Eu	9.63	3.87	10.56	8.88	0.58	0.18	0.09	0.33	0.13	0.13
Gd	43.36	16.38	51.15	39.31	2.99	0.73	0.32	1.52	0.57	0.67
Tb	6.20	2.21	7.10	5.68	0.43	0.10	0.04	0.22	0.08	0.10
Dy	34.02	11.77	35.11	29.54	2.59	0.57	0.25	1.31	0.49	0.59
Ho	7.41	2.31	6.41	6.02	0.63	0.12	0.05	0.30	0.11	0.14
Er	22.04	6.07	16.13	17.06	2.01	0.33	0.14	0.96	0.34	0.43
Tm	2.80	0.66	1.76	2.12	0.26	0.04	0.02	0.13	0.05	0.06
Yb	16.39	3.50	9.69	12.61	1.60	0.25	0.10	0.79	0.30	0.36
Zr	8.67	20.23	8.96	5.17	12.87	5.27	13.02	18.05	6.36	7.48
La	241.43	61.26	184.37	176.53	11.24	2.63	1.08	9.04	2.84	2.58
Ce	276.64	99.43	405.87	268.28	14.59	3.72	1.18	12.21	4.08	4.10
Pr	44.13	14.53	74.12	35.56	1.97	0.71	0.25	1.45	0.53	0.57
Nd	164.32	67.27	323.38	152.71	9.09	3.17	1.16	6.39	2.35	2.59
Sr	907	1656	3495	584	1189	276	12.65	1096	376	450
Ba	-	-	2244.5	1240.5	374.21	279.24	218.70	203.75	115.16	13.35
Be	0.43	0.27	0.26	0.71	0.23	0.15	0.09	0.30	0.14	0.08
V	20.68	22.93	27.72	31.91	95.28	10.57	2.69	161.60	61.37	37.59
Sc	3.94	1.43	2.15	3.20	3.10	1.46	1.25	1.30	0.94	1.54
Ga	173.73	205.27	95.02	44.71	13.23	7.49	5.80	5.63	3.63	0.77
Mo	2.18	2.04	1.88	1.93	2.42	1.62	0.25	1.41	4.25	3.88
Sn	0.75	1.91	0.23	0.45	0.49	0.05	0.05	1.19	0.05	5.48
Cr	33.11	38.28	52.01	36.87	94.51	10.09	1.39	101.64	41.04	40.64
Co	3.18	4.07	1.29	2.53	32.14	1.55	1.42	3.31	11.05	73.88
Cu	25.77	13.77	10.47	13.67	17.72	0.30	5.28	3.10	2.28	1.14
Zn	93.51	63.72	53.71	200.32	559.36	5.79	3.41	116.12	32.04	21.54
Pb	0.33	1.66	6.18	1.97	0.22	0.64	0.56	5.16	1.31	1.30
Ni	87.66	40.62	25.04	60.74	68.40	18.66	13.54	32.24	36.15	154.63

Примечание: А-69 - Красноусольское проявление, 5070-20 - Селеукское месторождение 1-й горизонт, 256-1 – Селеукское месторождение 2-й горизонт, Сл-11 – Селеукское месторождение 3-й горизонт; Ш-А-3 – проявление Шах-Тау, Т-4 – проявление Тра-Тау, 5155-16 – Тастубское проявление; Вс-1-2 – Воскресенское проявление, Ю-2 – проявление Юрак-Тау, Ак-7а-1 – Ашинское месторождение.

В.Т. Дубиничук и т.д.) показано наличие во всех первично-осадочных фосфоритах высокодисперсных включений собственных оксидов урана типа уранинита.

В фосфоритах отмечается необычайно низкое, по сравнению с другими горными породами, содержание тория. Плохо растворимый торий в природе связан с терригенными и гидротермальными циклами, осадочные фосфориты существенно обеднены им. Кларковое содержание тория для осадочных пород 11 г/т, в фосфоритах Бельской впадины этот показатель не превышает 1,1 г/т. Отношение U/Th в фосфоритах более 10-15, следовательно, радиоактивность полностью связана с наличием урана (рис. 2).

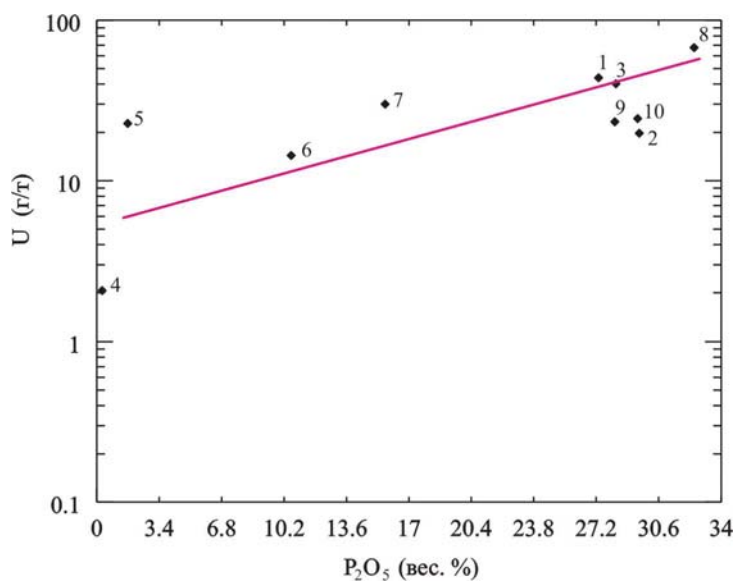


Рис. 1. Диаграмма U - P₂O₅ для фосфоритов.

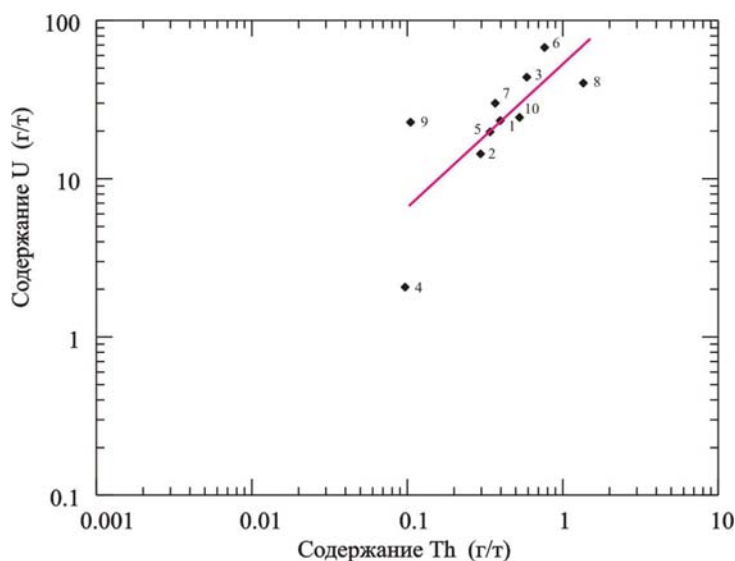


Рис. 2. Диаграмма U - Th для фосфоритов.

По содержанию редкоземельных элементов фосфориты Бельской впадины не уступают многим проявлениям мира. Для осадочных пород кларк REE близок к 280 г/т, а

в целом фосфоритах эта величина превышает 560-700 г/т, т.е. для фосфоритов кларк концентрации REE можно считать равным 2-2,5. Суммарное содержание редкоземельных элементов в фосфоритах Бельской впадины колеблется в широких пределах. Среди всех типов фосфоритов наиболее высоким содержанием характеризуются конкреционные фосфориты: сумма содержаний элементов (от La до Lu) в конкреционных фосфоритах достигает 1200 г/т, в то время как для пластовых и жильных фосфоритов эта цифра не превышает 35 г/т. При изучении распределения REE отмечается корреляционная связь между содержанием P_2O_5 и ΣREE (возрастание содержания P_2O_5 ведет к увеличению ΣREE).

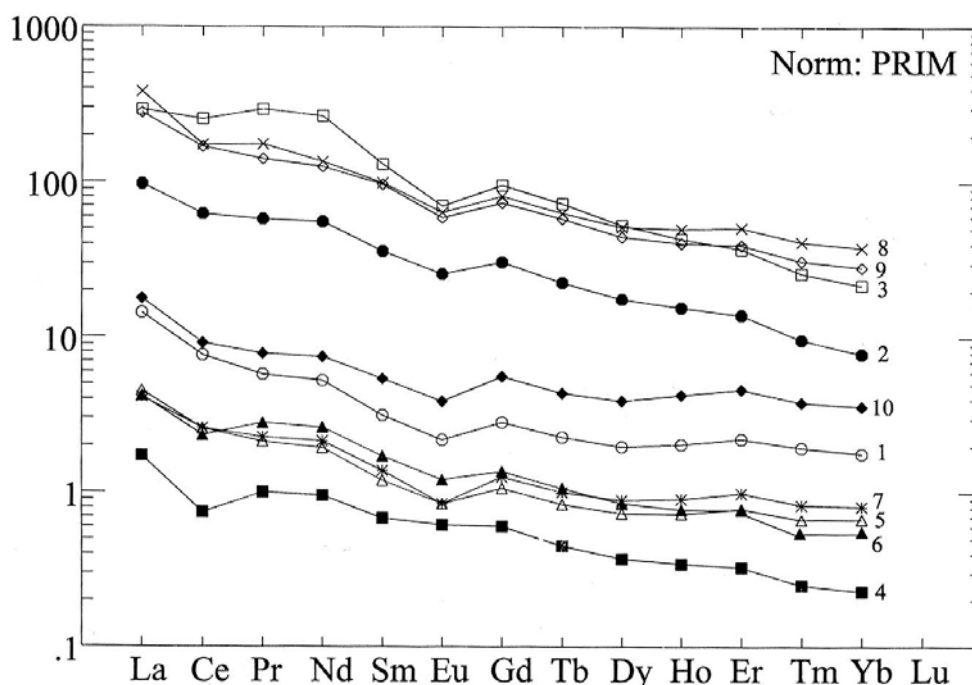


Рис. 3. Содержания РЗЭ в фосфоритах, нормированные по примитивной мантии.

Графики содержаний РЗЭ, нормированные по примитивной мантии, показывают нормальное пологое распределение элементов со слабыми отрицательными аномалиями европия и церия (рис. 3). Аномалии в поведении европия связаны с его переменной валентностью: в условиях земной поверхности, при свободном доступе кислорода он, как и прочие РЗЭ, трехвалентен, но в погребенных глубинах земли, в отсутствии свободного кислорода, он восстанавливается до двухвалентного состояния и становится более подвижным, переходя в циркулирующие по трещинам горных пород гидротермальные растворы значительно интенсивнее других РЗЭ. Таким образом, на стадии диагенеза

фосфоритами захватывается повышенное количество Eu, а при значительном пребывании на поверхности дна и контактом с придонной водой – источником РЗЭ обычного состава – содержание европия уменьшается пропорционально росту общего содержания РЗЭ [1]. Небольшая отрицательная аномалия в содержании церия связывается с окислением Ce^{3+} до четырехвалентной формы и его выносом при выветривании [2].

Повышенные содержания урана и редкоземельных элементов напрямую связывается с осадочным фосфатом кальция - их содержания хорошо коррелируют с P_2O_5 . Основываясь на близких ионных радиусах, эти элементы считают изоморфно входящими в кристаллическую решетку фторапатита. Обогащение фосфоритов РЗЭ происходит на стадии диагенеза, причем фосфатные стяжения, благодаря сорбционным свойствам, являются коллекторами, собирая лантаноиды из вмещающих осадков и воды.

Концентрация редких элементов в фосфоритах представляет практический и теоретический интерес. Прежде всего, фосфатные руды являются потенциальным источником таких элементов, как уран и REE. Эти металлы могут попутно извлекаться из фосфоритовых концентратов, перерабатываемых на растворимые удобрения. Подобная практика уже есть. В конце 50-х годов уран извлекался из фосфоритов Флориды и Израиля. В последнее время интерес к этой проблеме возобновился. Разработаны новые процессы осаждения урана из кислых фосфатных растворов; извлечение металла достигает 95%, а стоимость впятеро ниже, чем при получении из собственных руд. Технологические показатели извлечения REE из фосфатного сырья достаточно высоки лишь при азотнокислой схеме переработки. Пока таким методом перерабатывается сравнительно небольшая часть фосфатных концентратов, но в будущем роль его, несомненно, возрастет [2]. С этой точки зрения богатые ураном и редкоземельными элементами конкреционные фосфориты Бельской впадины, могут рассматриваться как перспективный объект попутного извлечения редких элементов при получении фосфатных удобрений.

Литература

1. Батулин Г.Н., Люк Ж., Прево-Люк Л. // Доклады Академии Наук. 2001. Т. 379, № 5. С. 647-650.
2. Блисковский В.З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритов. М.: Недра, 1989. С. 157-198.

3. *Чувашов Б.И., Малофеева Л.П.* Палеотектоническая позиция фосфоритов в позднепалеозойском Южноуральском фосфоритовом бассейне // Терригенные осадочные последовательности Урала и сопредельных территорий: седименто- и литогенез, минерагения. Материалы 5 Уральского литологического совещания. Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН, 2002. С. 228-231.
4. *Шатров В.А., Войцеховский Г.В., Зеленская А.Н.* Новые данные по распределению редкоземельных и малых элементов в сеноманских фосфоритах Воронежской антиклизы // Вестник Воронежского университета. Сер. геология. 2000. Вып. 9. С. 95-101.
5. *Purnachandra R.V., Michard A., Nagvi S.W.A.* Quaternary phosphorites off the southeast coast of India // *Chemical Geology*. 2002. N 182. P. 483-502.