

**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ФОСФОРИТАХ  
ПРОЯВЛЕНИЯ ГРЕМУЧИЙ (МАЛЫЙ ХИНГАН, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК РОССИИ)****А.А. Черепанов, Н.В. Бердников, А.В. Штарева***ФГБУН Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина ДВО РАН, Ким Ю Чена 65, г. Хабаровск, 680000;  
e-mail: [nick@itig.as.khb.ru](mailto:nick@itig.as.khb.ru)*

Поступила в редакцию 9 апреля 2018 г.

Среди рифей-раннекембрийских образований хинганского комплекса (Малый Хинган, ЕАО) известны многочисленные проявления фосфоритов, пространственно и генетически связанных с проявлениями урана, железных и железо-марганцевых руд. Фосфориты проявления Гремучий обогащены редкоземельными элементами и иттрием (до 813.58 г/т), ураном (до 52.23 г/т) и золотом (до 17.03 г/т), что позволяет рассматривать их как комплексные фосфор-уран-золото-редкоземельные руды. Основным концентратором фосфора в породах проявления является фторапатит, обогащенный редкоземельными элементами. 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, что свидетельствует в пользу их совместного накопления путем осаждения из морской воды, обогащенной редкими и редкоземельными элементами из гидротерм, выходящих на поверхность склонов подводных вулканов.

**Ключевые слова:** фосфориты, хинганский комплекс, редкоземельные и радиоактивные элементы, благородные металлы, органический углерод, Малый Хинган, Дальний Восток России.

Проявления фосфоритов в ЕАО довольно многочисленны. Наиболее известные из них расположены в пределах Малохинганского рудного района в ассоциации с проявлениями урана, железа и марганца. Их изучение с целью оценки перспектив разработки на фосфатное сырье для производства удобрений проводилось Дальневосточным геологическим управлением, Таежной экспедицией и ДВИМС Мингео СССР (В.А. Нагорный, Г.В. Роганов, В.В. Данильянц). Фосфориты Малого Хингана были признаны мало-перспективными из-за низких содержаний фосфора, сложности обогащения и повышенной радиоактивности, поэтому их проявления остались недоизученными. В то же время даже по данным рентгеноспектрального и полуколичественного спектрального анализа в них отмечались повышенные содержания урана, редкоземельных и редких элементов. Определения содержаний благородных металлов не проводились. В осадочных фосфоритах, особенно обогащенных органикой, часто присутствуют U, РЗЭ, реже примеси Pb, V, Sc, Zr, Se и другие, которые в некоторых случаях могут попутно извлекаться. Так, из Кольских апатитов извлекаются продукты обогащения с повышен-

ными содержаниями РЗЭ, которые складировуются без извлечения РЗЭ.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются одним из наиболее дефицитных стратегических материалов. Объекты с промышленными содержаниями РЗЭ в России, как правило, расположены в труднодоступных, экономически неосвоенных районах, технологии переработки их руд сложные и дорогостоящие. В связи с этим поиск и изучение новых природных источников редких и редкоземельных элементов представляется актуальным. Возможно, потенциально промышленной является изученная нами [12] редкоземельная минерализация (600 и более г/т РЗЭ + Y) в породах верхнеятыгранской подсветы Мельгинского фрагмента Туранского блока (рифей, восточная часть Буреинского массива). Установлено, что ее носителем в сланцах является редкоземельный фосфат (ксенотим) и монацит. Возможность получения из них концентрата РЗЭ показана в [13].

Целью настоящих исследований явилось определение концентраций и форм выделения редких, редкоземельных элементов и благородных металлов в фосфоритах, оценка геологической обстановки образова-

ния пород и руд проявления Гремучий как типичного примера проявлений фосфоритов Малого Хингана.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования использованы образцы фосфоритов и вмещающих пород, любезно предоставленные Территориальным фондом геологической информации по Дальневосточному федеральному округу. 11 образцов характеризуют проявление Гремучий (верхнемурандавская свита, ЕАО), 2 образца взяты для сравнения из Среднеилгинского месторождения (мельгинская свита, Амурская область).

В Хабаровском инновационно-аналитическом центре коллективного пользования ИТиГ ДВО РАН в образцах методом РФА (прибор S4 Pioneer, Брукер, Германия, аналитик Л.М. Ильин) определены содержания главных породообразующих оксидов, методом ICP-MS (прибор ELAN 9000, Перкин Элмер, США, аналитик А.В. Штарева) – концентрации редких, редкоземельных и рассеянных элементов, благородных металлов. С помощью электронной сканирующей микроскопии (микроскоп VEGA 3 LMN, TESCAN, Чехия, с энергодисперсионным спектрометром X-max 80, Оксфорд, Великобритания, оператор В.О. Крутикова) изучены формы выделения и состав минералов-носителей полезных компонентов. Применялся как точечный анализ, так и анализ «по площади» с непрерывным набором спектра по выбранной области. Рентгенофазовые исследования выполнены на дифрактометре Miniflex II (Rigaku, Япония, аналитик А.Ю. Лушникова) с базами данных ICDD PDF 2, rel. 2010. Содержание органического углерода в пробах определено в лаборатории гидроэкологии и биогеохимии ИВЭП ДВО РАН, Хабаровск, по методу Тюрина (аналитик С.И. Левшина).

При составлении спайдер-диаграмм нормирование производилось на значения NASC [15, 16]. Аномалии церия, иттрия и гадолиния рассчитывались по формулам:  $Ce_n/Ce_n^* = 2Ce_n/(La_n + Pr_n)$ ,  $Y_n/Y_n^* = 2Y_n/(Dy_n + Ho_n)$  и  $Gd_n/Gd_n^* = 2Gd_n/(Eu_n + Tb_n)$ .

#### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА

Малохинганский рудный район расположен на юго-восточном обрамлении Буреинского массива, представляющего собой метаморфизованную в раннем ордовике аккреционную призму [11]. Главную роль в его геологическом строении играют раннепротерозойский амурский и рифей-раннекембрийский хинганский комплексы, которые местами перекрыты слабо измененными вулканогенно-осадочными и осадочными образования мела и кайнозоя.

Фосфороносным является хинганский комплекс, вещественное выполнение которого сопоставимо с образованиями южных фрагментов китайской плат-

формы, где локализован один из крупнейших фосфороносных бассейнов мира. Согласно [7, 8], фосфориты комплекса – осадочные и осадочно-метасоматические, морского происхождения. Осадочные представлены микрозернистыми и массивными разновидностями, осадочно-метасоматические – прожилково-брекчиевые, обломочные и онколитовые с частично или полностью фосфатизированным цементом.

Фосфориты Малого Хингана характеризуются повышенными концентрациями редких и редкоземельных элементов. Их радиоактивность обусловлена высоким содержанием урана, которое, в свою очередь, прямо коррелирует с содержанием фосфора, что использовалось при поисковых работах на фосфор по радиоактивности пород [3].

Породы комплекса собраны в крупные складки субмеридионального направления, вдоль осей которых располагаются рудопоявления и месторождения железо-марганцевых, фосфорных и магнезитовых руд. В районе исследований нормальное залегание слоев хинганского комплекса часто осложняется складчатостью второго порядка и чешуйчато-надвиговыми дислокациями. Разрывной тектоникой во многом обусловлен фрагментарный характер размещения рудоносных участков.

Хинганский комплекс включает в себя верхнерифейскую игинчинскую и венд-нижнекембрийскую мурандавскую свиты, нижнекембрийские лондоковскую свиту и кимканскую толщу. Игинчинская свита сложена переслаивающимися песчаниками, алевролитами, глинистыми сланцами с редкими прослоями доломитов в верхах. Мурандавская свита подразделяется на нижнюю карбонатную и верхнюю терригенно-карбонатную подсвиты. Нижняя подсвита сложена доломитами, магнезитами с редкими прослоями фтанитов, глинистых сланцев, риолитов. Для верхней подсвиты характерны доломиты, известковистые доломиты, алевролиты, кремнисто-глинистые и глинистые сланцы, фтаниты, яшмовидные кремнистые породы с прослоями гематитовых, магнетит-гематитовых руд, доломитовых и фосфорит-доломитовых брекчий, известняков и песчаников, спонголитов, мергелей, редко магнезитов, туфов риолитов. Нижняя и верхняя части подсвиты сложены преимущественно терригенными образованиями с пластами кремнистых пород и железных руд, а средняя – доломитами с фосфорит-доломитовыми брекчиями. В брекчиях обломки доломита и фосфоритов погружены в карбонатный и фосфорит-карбонатный цемент. Лондоковская свита представлена известняками, редко доломитами с прослоями глинистых, углеродистых и кремнистых сланцев, известняковых и фосфорит-известняковых брекчий, фтанитов. Кимканская толща сложена преи-

мущественно терригенными и кремнистыми отложениями и выполняет в районе исследования ядра синклинальных складок.

### ФОСФОРИТЫ ПРОЯВЛЕНИЯ ГРЕМУЧИЙ

Нами изучены фосфорносные породы наиболее крупного и типичного проявления Гремучий, расположенного среди образований верхнемурандавской подсвиты, слагающих крыло крупной антиклинальной складки меридионального простирания (рис. 1).

Падение слоев почти моноклинальное на восток под углами 40–70°. В пределах проявления пачка карбонатных пород мощностью от 250 до 300 м включает прослои углеродистых кремнисто-глинистых сланцев и горизонт фосфорносных пород мощностью около 140 м. Горизонт имеет четковидное строение с раздувами и пережимами, в его разрезе выделяется несколько слоев фосфорносных известняков с прослоями брекчированных и массивных фосфоритов. Концентрация  $P_2O_5$  в породах горизонта варьирует от 5 до 33 вес. %.

Для сравнения изучены фосфориты Среднеилгинского месторождения в Архаринском районе Среднего Приамурья (Туранский блок). Здесь фосфорная минерализация развита в кембрийских карбонатах мельгинской свиты, где выявлен мощный (25–74 м) горизонт брекчирования с содержанием  $P_2O_5$  6–8 вес. %. Установленная протяженность горизонта 850 м, предполагаемая – не менее 3 км, ресурсы фосфорносных пород оцениваются в 7.1 млн т [8].

Химический состав пород представлен в таблице.

Вмещающие известняки (группа 1 в табл.) серые, мелко-тонкокристаллические, часто с зернами, гнездовыми скоплениями и прожилками кварца, слабо пиритизированные, местами брекчированные. В качестве обломков в брекчиях отмечаются углисто-глинистые сланцы и слабо фосфатизированные доломиты. Относительно NASC известняки, как и другие изученные породы проявления, обеднены кремнием, титаном, алюминием, железом и щелочами, особенно натрием (рис. 2). Содержание фосфора в них ниже референтных значений, рентгенофазовым анализом и электронно-микроскопическими исследованиями минералы фосфора не обнаружены. Концентрации большинства проанализированных редких и рассеянных элементов, особенно стронция и бария, превышают значения NASC, в то время как содержания цезия и тория понижены. Сумма РЗЭ составляет 17.64–46.36 г/т при отрицательной аномалии церия ( $Ce_n/Ce_n^* = 0.31–0.86$ ) и положительной – гадолиния ( $Gd_n/Gd_n^* = 1.09–1.26$ ) в трех изученных образцах 0.95, 1.19 и 1.26). Концентрации Au (до 0.064 г/т) и Ag (до 12.79 г/т) подтверждаются обнаружением микровключений золота размером до

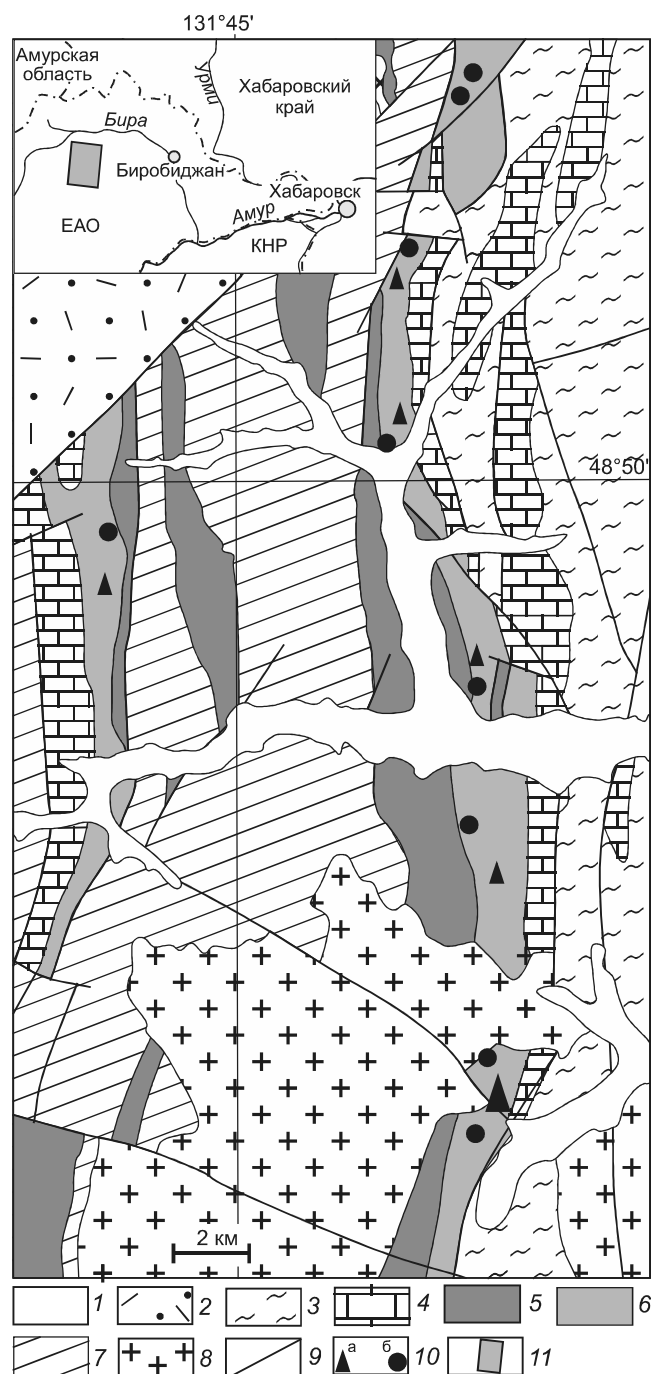
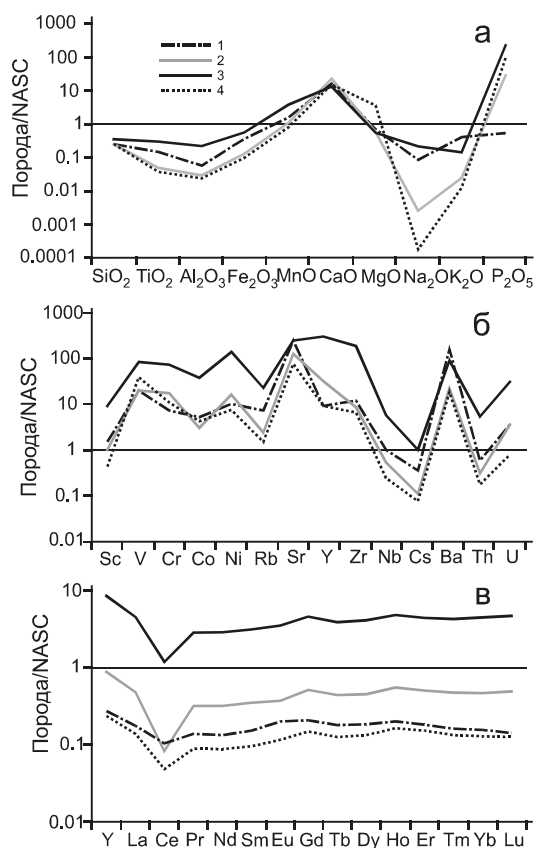


Рис. 1. Геологическая схема района исследований (по Госгеолкарте м-ба 1:200 000 М-52-XXX (Облучье), Роснедра, 2016, с упрощениями.

1 – четвертичные отложения; 2 – ниже-среднемеловые вулканогенно-осадочные образования; 3–4 – нижнекембрийские отложения кимканской толщи (3) и лондоковской свиты (4); 5, 6 – венд-кембрийские отложения нижнемурандавской (5) и верхнемурандавской (6) подсвиты; 7 – рифейские отложения игинчинской свиты; 8 – ордовикский габбро-гранитный комплекс; 9 – разломы; 10 – проявления фосфоритов (а) и железо-марганцевых руд (б). Увеличенный значок – проявление Гремучий; 11 – район работ.

Таблица. Химический состав фосфатонесных пород.

	Проявление Гремучий												Месторождение Среднеилгинское	
	1			2			3						4	
SiO <sub>2</sub>	13.92	14.71	17.57	13.20	13.02	23.65	13.30	28.19	19.70	18.93	18.96	15.15	13.65	
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.10	0.20	0.05	0.02	0.03	0.06	0.27	0.27	0.22	0.23	0.03	0.03	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	0.90	1.70	0.62	0.29	0.44	0.60	3.89	3.26	2.99	2.89	0.47	0.39	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.70	1.45	3.03	0.82	0.55	0.76	0.91	3.68	3.47	3.13	3.08	0.67	0.52	
MgO	1.51	0.99	4.93	0.73	2.52	7.41	0.62	1.12	2.48	2.20	2.03	12.61	16.56	
MnO	0.04	0.18	0.06	0.07	0.04	0.04	0.12	0.16	0.21	0.16	0.23	0.05	0.05	
CaO	63.51	61.35	49.86	69.19	67.48	39.52	66.85	32.08	40.00	41.30	40.00	47.46	47.19	
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.21	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.22	0.22	0.22	0.23	0.00	0.00	
K <sub>2</sub> O	3.75	0.15	0.40	0.15	0.03	0.05	0.15	0.89	0.47	0.41	0.42	0.06	0.04	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.18	0.76	2.81	2.95	4.73	20.36	24.77	26.59	26.70	12.41	11.28	
C <sub>орг</sub>	0.59	0.72	1.45	0.83	0.92	0.56	1.23	1.16	2.05	1.98	1.98	1.88	0.66	
Sc	0.70	1.50	1.98	0.93	0.47	0.98	1.86	9.13	10.60	9.78	9.20	0.69	0.36	
V	16.78	15.97	25.34	5.38	2.41	58.47	9.76	82.00	99.12	83.18	86.00	46.85	31.93	
Cr	8.47	7.46	7.07	8.08	10.00	35.86	15.67	57.22	87.66	81.60	75.49	14.11	8.84	
Co	2.70	7.70	4.72	2.05	2.19	3.97	3.31	21.94	37.53	33.40	51.80	5.65	2.73	
Ni	8.80	12.73	10.97	15.72	9.26	22.56	17.72	117.59	151.99	136.10	154.76	10.30	7.15	
Cu	0.97	4.59	4.78	12.26	6.00	4.69	5.21	65.81	61.71	52.47	59.19	2.05	2.99	
Zn	15.40	12.13	27.41	23.58	12.61	15.82	11.07	80.12	97.66	92.90	89.82	9.49	4.64	
Ga	0.86	1.20	2.01	0.52	0.14	0.72	0.72	7.12	6.83	6.05	5.87	0.59	0.34	
Rb	2.52	6.24	13.06	3.46	0.44	1.81	3.98	38.65	20.58	17.98	18.44	1.93	1.11	
Sr	211.96	148.75	418.06	172.69	79.50	154.93	190.12	320.67	233.47	220.16	224.50	104.79	80.00	
Y	21.03	3.14	5.30	15.26	8.31	30.26	70.21	242.34	326.49	330.13	321.84	12.59	5.13	
Zr	5.93	10.22	19.45	6.04	1.44	10.34	22.51	165.95	188.42	205.50	219.46	9.22	4.40	
Nb	0.60	0.91	1.60	0.49	0.18	0.49	0.95	5.14	5.88	5.09	5.07	0.31	0.20	
Ag	0.86	9.36	12.79	14.48	7.10	3.93	4.13	5.80	3.65	9.94	3.81	1.58	2.48	
Sn	0.11	0.18	0.18	0.80	0.44	0.21	2.61	0.97	0.80	0.99	0.98	0.26	0.29	
Cs	0.11	0.25	0.69	0.16	0.03	0.09	0.17	1.64	0.97	0.84	0.88	0.10	0.05	
Ba	122.91	77.53	249.74	20.58	8.76	21.77	27.25	175.47	96.00	72.79	84.48	22.53	13.34	
La	7.44	3.17	6.45	12.05	9.59	11.03	30.74	129.00	150.37	137.92	152.68	6.11	2.94	
Ce	4.40	5.55	11.98	6.36	2.99	7.61	6.76	98.74	90.44	65.66	85.41	4.78	2.59	
Pr	1.19	0.70	1.42	2.06	1.25	1.84	4.93	20.73	24.32	22.35	24.01	0.98	0.43	
Nd	5.21	2.71	5.44	8.49	4.88	8.04	21.67	86.60	102.46	95.09	100.91	4.15	1.75	
Sm	1.01	0.51	1.04	1.51	0.77	1.58	4.05	15.97	19.15	17.94	18.78	0.77	0.30	
Eu	0.28	0.12	0.35	0.35	0.18	0.40	0.94	4.07	4.70	4.38	4.57	0.20	0.08	
Gd	1.55	0.60	1.17	1.93	0.94	2.37	5.53	21.40	26.25	24.49	25.37	1.11	0.45	
Tb	0.23	0.08	0.16	0.26	0.12	0.34	0.78	2.95	3.71	3.49	3.56	0.16	0.06	
Dy	1.51	0.45	0.89	1.53	0.68	2.24	5.00	18.05	23.38	22.07	22.26	1.01	0.39	
Ho	0.37	0.09	0.17	0.33	0.15	0.54	1.25	4.16	5.55	5.33	5.31	0.25	0.09	
Er	1.11	0.27	0.50	0.98	0.41	1.66	4.03	12.59	17.05	16.72	16.48	0.77	0.29	
Tm	0.14	0.04	0.07	0.13	0.05	0.22	0.56	1.74	2.36	2.37	2.33	0.10	0.04	
Yb	0.78	0.22	0.43	0.76	0.28	1.32	3.56	11.25	14.96	15.39	15.16	0.59	0.21	
Lu	0.11	0.03	0.06	0.12	0.04	0.20	0.60	1.81	2.39	2.57	2.48	0.09	0.03	
Hf	0.06	0.24	0.42	0.11	< 0.001	0.10	0.28	1.77	1.97	1.86	2.02	0.06	0.00	
Ta	0.51	0.85	0.38	0.33	0.32	0.50	0.60	0.46	0.66	0.52	0.48	0.26	0.24	
Pb	1.62	1.38	1.50	1.67	0.52	3.92	2.92	32.51	34.94	19.54	27.79	2.50	1.42	
Th	0.18	0.63	1.03	0.41	0.10	0.22	0.48	5.98	6.04	4.08	4.48	0.24	0.10	
U	10.67	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	16.04	< 0.001	22.46	52.23	27.66	27.07	1.51	< 0.001	
Ru	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	
Rh	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.001	< 0.001	0.001	0.002	0.001	0.004	0.002	< 0.001	< 0.001	
Pd	< 0.001	0.001	0.001	< 0.001	0.01	< 0.001	0.007	0.014	0.004	0.04	0.012	< 0.001	< 0.001	
Ir	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	
Pt	0.002	0.04	0.04	0.028	0.003	0.012	0.003	0.024	0.015	0.025	0.023	0.005	0.001	
Au	0.064	0.035	0.035	17.026	7.634	0.023	3.871	4.773	0.022	14.152	4.241	0.05	0.026	



**Рис. 2.** Спайдер-диаграммы средних содержаний главных породообразующих (а), редких и рассеянных (б) и редкоземельных (в) элементов в породах проявления Гремучий (1–3) и Среднеилгинского месторождения (4). Номера линий соответствуют номерам групп в таблице.

10 мкм и серебра размером до 30 мкм, преимущественно приуроченных к обломкам углисто-глинистого материала (рис. 3 а).

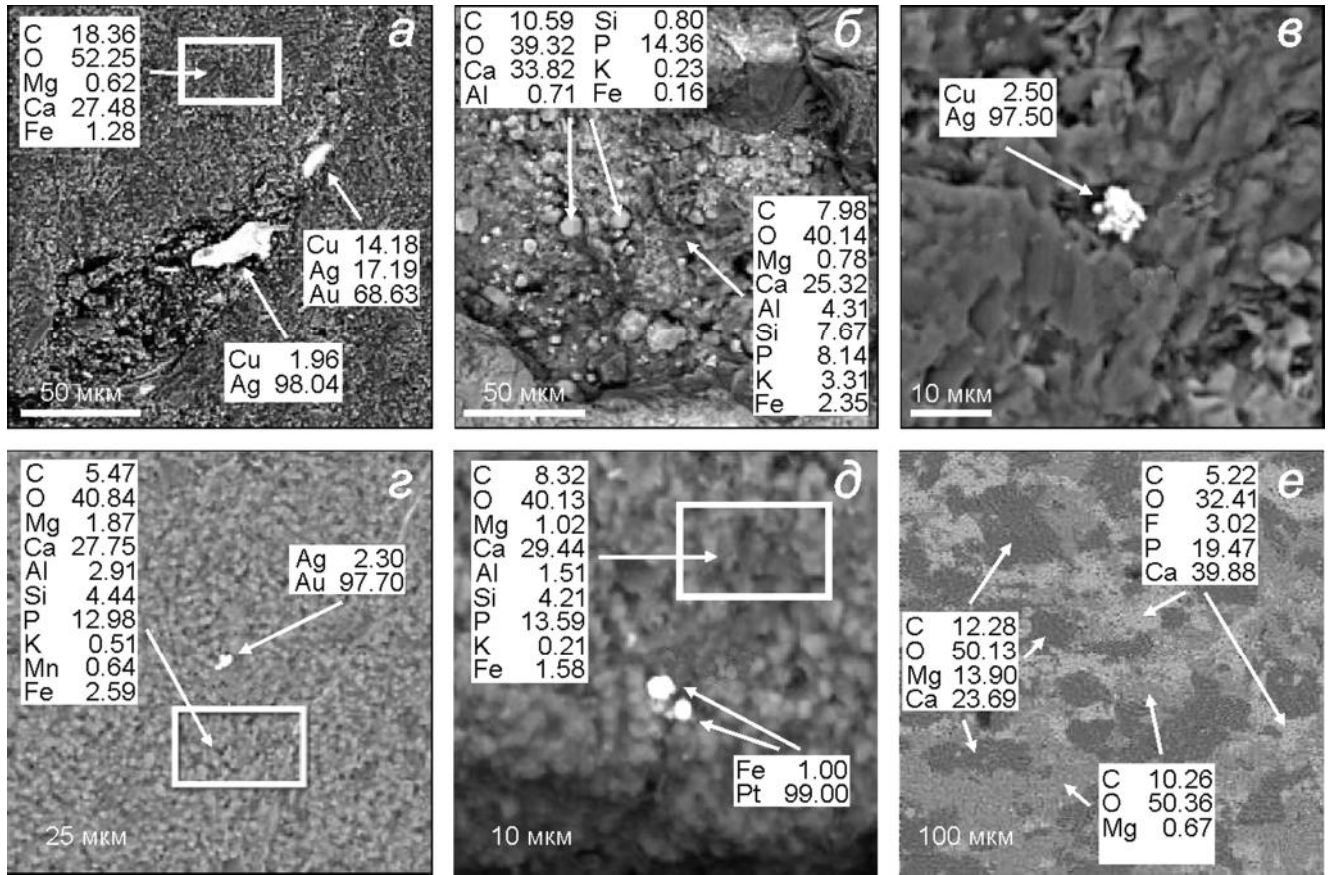
Вторая группа представлена фосфорноносными известняками и доломитами. Методом рентгеновской дифракции в них диагностированы кальцит, доломит, кварц и фторапатит, обогащенный редкоземельными элементами. Часто эти породы брекчированы, при этом минералы фосфора встречаются как в обломках, так и в цементе, образуют секущие прожилки и линзовидную вкрапленность. Характерны послойные микробрекчии (милониты), в которых зерна и обломки фторапатита погружены в тонкозернистый карбонатно-глинисто-фосфоритовый материал (рис. 3 б). Химизм пород этой группы в целом сходен с химизмом вмещающих карбонатов, отличие состоит в

значительном обеднении натрием и существенным обогащении фосфором. Редкоземельных элементов больше, чем во вмещающих (сумма PЗЭ + 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 то же время в известняках отмечаются повышенные содержания Au (до 17.03 г/т), а в доломитах они едва достигают 0.023 мг/т. Серебро и золото в виде микровключений обнаруживаются при электронно-микроскопических исследованиях (рис. 3 в).

Третью группу составили образцы фосфоритов с содержанием  $P_2O_5$  от 20.36 до 26.70 вес. %, основными минералами которых по данным рентгенодифракционного анализа являются кварц и фторапатит, обогащенный редкоземельными элементами. Ранее [8] этим же методом в фосфоритах проявления идентифицирован франколит (карбонатофторапатит) с переменным составом. Как правило, эти породы брекчированы: обломки тонкозернистых алевролитоподобных фосфоритов с конформно-инкорпорационной структурой сцементированы карбонатным, глинисто-карбонатно-фосфатным и кварцевым материалом. Электронно-микроскопическими исследованиями в фосфорите также диагностированы флюорит, окатанные и корродированные зерна кварца, микровключения серебра, золота, платины и циркона (рис. 3 г, д).

Стиль распределения петрогенных элементов в фосфоритах третьей группы в целом сходен с таковым для первых двух групп, отличаясь несколько большей приближенностью к составу NASC и большим содержанием фосфора (рис. 2 а). Рис. 2 б показывает обогащенность этих пород редкими элементами как относительно NASC, так и относительно пород других изученных групп, 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 (рис. 2 в) 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 ( $Gd_n/Gd_n^* = 1.22-1.24$ ). Содержание золота и платины сопоставимо с таковыми у фосфорноносных известняков 2 группы.

*Примечание к таблице.* 1–3 – породы верхнемурандавской подсвиты: 1 – вмещающие известняки (обр. К-224, Р-1, К-2), 2 – фосфорноносные кремнистые известняки (обр. К-7-24, К-5-5, К-245, К-7-23), 3 – кремнистые и карбонатные фосфориты (обр. К-4-5, К-2-5, К-2-6, К-7-4); 4 – фосфорноносные породы мельгинской свиты (обр. К-102-152, К-102-155). Оксиды и  $C_{\text{орг}}$  в вес. %, элементы в г/т.



**Рис. 3.** Микрофотографии фосфоритов и зерен благородных металлов в породах изученных проявлений.

а – микровключения золота и серебра в известняке (группа 1); б – микробрекчии (милониты) фосфоритов (группа 2); в – микровключение серебра в фосфорите (группа 2); г, д – микровключения золота (г) и платины (д) в фосфорите (группа 3); е – кальцит-доломит-фосфоритовая порода (группа 4). Содержания элементов в вес. %. Стрелки указывают на точки анализов, прямоугольниками обозначены области анализа «по площади».

Фосфориты Среднеилгинского месторождения (4-я группа) представлены в основном парагенезисом кальцит-доломит-фторapatит (подтверждено рентгеновской дифракцией). Фосфорный минерал распределен в них равномерно (рис. 3 е) или образует полойные скопления. График распределения петрогенных элементов практически повторяет таковой для фосфоритов пород групп 2 и 3, но с еще большим дефицитом натрия. Несколько повышено содержание магния за счет доломитового компонента. Для фосфорита этого месторождения характерна примесь фтора до 3.0 вес. %, реже хлора. Содержание редких элементов в целом на уровне первых двух групп, отличаясь пониженным содержанием Th и U (породы не радиоактивны). Породы месторождения обеднены редкоземельными элементами (сумма PЗЭ + Y от 14.78 до 33.67 г/т) как относительно NASC, так и относительно фосфоритов проявлений Гремучий, но характерные отрицательная аномалия церия ( $Se_n/Se_n^* = 0.42-0.49$ ) и положительная гадо-

линия ( $Gd_n/Gd_n^* = 1.24-1.25$ ) в них также имеют место. Содержания благородных металлов низкие, что подтверждается отсутствием в породах их микровключений.

#### МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОСФОРНОСНЫХ ПОРОД

В настоящее время породы проявления Гремучий не представляют интереса в качестве фосфорных руд. Однако их ценность может возрасти в случае обнаружения в их составе других полезных компонентов, особенно стратегического значения, к которым относятся редкоземельные элементы и благородные металлы.

Во всех изученных нами фосфоритовых породах присутствует рассеянное органическое вещество, содержание которого наиболее высоко в фосфоритах третьей группы (рис. 4), 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 [2, 18]. Это справедливо и для фосфоритовых пород проявления Гремучий. На рис. 4 максимумы распределения сумм редких и рассеянных, редкоземельных с иттрием и радиоактивных элементов имеют максимумы в породах третьей группы, характеризующихся наиболее высокими содержаниями фосфора и углерода. Концентрации этих элементов (как и углерода с фосфором) в породах Среднеилгинского месторождения значительно ниже, в целом на уровне вмещающих и слабо фосфоритовых пород проявления Гремучий.

При электронно-микроскопических исследованиях фосфоритов собственные минералы редких и редкоземельных элементов не обнаружены. По-видимому, эти элементы изоморфно входят в состав фторapatита и породообразующих минералов.

Радиоактивность изученных пород определяется в основном 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 фторapatитов характерна примесь U до 0.3 вес. %. Наибольшей радиоактивностью обладают породы в зонах дробления и гидротермальной проработки (В.В. Данильянц, 1991 г). Фосфориты Среднеилгинского месторождения практически не радиоактивны.

Фосфориты изученного района впервые проанализированы на содержание благородных металлов. Установлены высокие содержания золота в фосфоритах (до 14.15 г/т, группа 3) и брекчированных фосфоритовых известняках (до 17.03 г/т, группа 2). Строгой зависимости концентрации золота от содержания  $P_2O_5$  не установлено, но все пробы с повышенным содержанием Au отобраны в пределах рудных тел. Как во вмещающих известняках, так и в фосфоритах золото представлено микровключениями размером до 10 мкм (рис. 3 а, г), редко до 60 мкм (в секущем прожилке), основными примесями к золоту являются серебро и медь. Отмечается приуроченность большинства микровключений золота к обособлениям углисто-глинистого материала. С толщами высокоуглеродистых сланцев, распространенных в районе, связаны небольшие геохимические аномалии золота. В фосфоритах Среднеилгинского месторождения содержание золота не превышает 0.02–0.05 г/т, что значительно меньше, чем даже во вмещающих известняках проявления Гремучий.

Концентрация серебра в изученных пробах колеблется от 0.9 до 14.5 г/т и не зависит от содержания

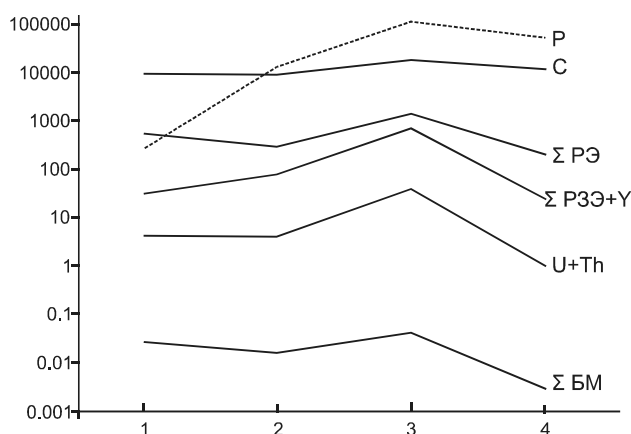


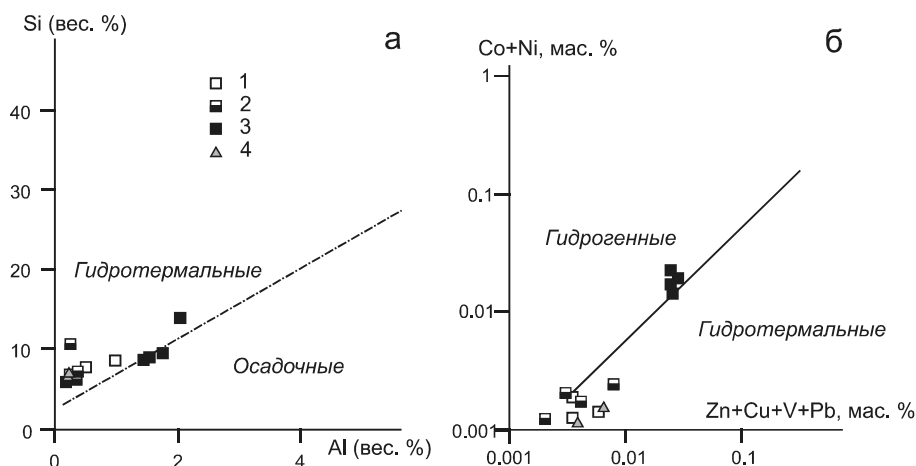
Рис. 4. Зависимость средних содержаний органического углерода (C), сумм редких и рассеянных элементов ( $\Sigma PЭ$ ), редкоземельных элементов с иттрием ( $\Sigma PЗЭ+Y$ ), урана и тория (U+Th) и благородных металлов ( $\Sigma БМ$ ) от средних содержаний фосфора (P) в группах пород (1-4 в таблице).

фосфора. Серебро образует микровключения самородного серебра (рис. 3 а, в) 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 содержаний в фосфоритах (рис. 4), где уровень их концентраций соответствует содержанию платиноидов в углеродистых сланцах Буреинского массива [10]. Так же, как и в сланцах, платина в фосфоритах присутствует в виде микровключений размером 5–10 мкм (рис. 3 д). Основной примесью к платине в их составе является железо (первые проценты). Фосфориты Среднеилгинского месторождения обеднены платиноидами, микровключения платины в них не обнаружены.

#### ГЕНЕЗИС ФОСФОРИТОВ И ПРИРОДА ИХ ПОВЫШЕННОЙ МЕТАЛЛОНОСНОСТИ

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 у обр. К-26) и иттрия ( $Y_n/Y_n^* = 1.03-2.01$ , единственное отрицательное значение 0.89 у обр. К-2), низкие значения  $(Mn + Fe)/Ti$  (16.00–34.67), «супер-хондритовое» отношение  $Y/No$  (34.26–61.92) подтверждают выводы [7, 8] о формировании протолитов фосфоритовых пород проявления Гремучий из морской воды [4, 14, 20, 21]. По мнению [7, 8], их накопление происходило на континенталь-



**Рис. 5.** Положение фигуративных точек изученных пород и руд на диаграмме Si–Al, по [19], и (Co+Ni)–(Zn+Cu+V+Pb), по [17].

Номера символов соответствуют номерам групп пород в таблице.

ном шельфе, либо на склонах подводных гор пелагических зон. Фосфориты подводных гор представлены преимущественно брекчиевыми разновидностями кремнистого, карбонатно-кремнистого и, реже, карбонатного состава [2, 8]. Для проявления Гремучий и Малого Хингана в целом характерна приуроченность фосфорноносных образований к крупнообломочным отложениям, являющимся индикатором склоновых фаций конседиментационных брекчий [8, 9, В.В. Данильянц, 1991 г.]. На палеосхеме В.В. Данильянц (В.В. Данильянц, 1991 г.) вблизи выходов фосфорноносного горизонта отмечаются фрагменты вулканических построек.

Осаждение фосфоритов происходило из вод повышенной солености. Об этом свидетельствует высокое содержание фтора в фосфоритах, наличие в них зерен и прожилков флюорита [5, 6].

Осаждение 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 [1] железных и железо-марганцевых проявлений и месторождений, с которыми фосфориты тесно ассоциируют, образуя своеобразные «парные полосы» (рис. 1). Об этом же свидетельствует расположение точек составов изученных пород и руд вблизи границы полей гидротермальных и осадочных образований на диаграммах рис. 5.

По-видимому, фосфориты и железо-марганцевые руды Малого Хингана 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 его руд и руд многочисленных подобных проявлений на Малом Хингане в качестве комплексного источника полезных компонентов.

#### ВЫВОДЫ

1. Показано, что фосфориты проявления Гремучий обогащены редкоземельными элементами и иттрием (до 813.58 г/т), ураном (до 52.23 г/т) и золотом (до 17.03 г/т), что позволяет рассматривать их как комплексные фосфор-уран-золото-редкоземельные руды.

2. Фосфор в породах проявления входит в состав фторапатита, часто обогащенного редкоземельными элементами, РЗЭ не образуют собственных минеральных фаз, а золото, серебро и платина присутствуют в виде микровключений.

3. Содержания фосфора, радиоактивных и редкоземельных элементов коррелируются с количеством органического углерода, что свидетельствует в пользу их совместного накопления.

4. Геохимические особенности пород и руд проявления говорят об их образовании путем осаждения из морской воды, обогащенной редкими и редкоземельными элементами из гидротерм, выходящих на поверхность склонов подводных вулканов.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бердников Н.В., Невструев В.Г., Саксин Б.Г. Источники и условия формирования железо-марганцевой минерализации Буреинского и Ханкайского массивов (Дальний Восток России) // Тихоокеан. геология. 2016. Т. 35, № 4. С. 28–39.
2. Блисковский В.В. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд. М.: Недра, 1983. 193 с.



3. Воскресенская М.И. О генезисе урано-фосфатного месторождения Падь Тигровая на Малом Хингане // Вопросы генезиса месторождений урана в осадочных и вулканогенно-осадочных формациях докембрия и раннего палеозоя. Л.: ВСЕГЕИ, 1971. С. 148–164.
4. Гайоты Западной Пацифики и их рудоносность / Ю.Г. Волохин, М.Е. Мельников, Э.Л. Школьник и др. М.: Наука, 1995. 368 с.
5. Казаков А.В. Фторапатитовая система равновесия в условиях образования осадочных пород // Тр. ИГН АН СССР. 1950. Вып. 114. Серия геол. № 40. С. 1–21.
6. Казаков А.В., Соколова Е.И. Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система) // Тр. ИГН АН СССР. 1950. Вып. 114. Серия геол. № 40. С. 22–64.
7. Нагорный В.А. Вещественный состав и седиментационные преобразования древних фосфатных пород Хингано-Буреинского массива // Петрология Приамурья. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1981. С. 113–120.
8. 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.
9. Родионов С.М., Роганов Г.В. Минеральное фосфатное сырье Дальнего Востока и проблемы его освоения // Тихоокеан. геология. 2006. Т. 25, № 1. С. 81–89.
10. Ханчук А.И., Бердников Н.В., Черепанов А.А., Коновалова Н.С. Тонкодисперсные золото и платиноиды в графитовых сланцах Буреинского массива – новый тип благороднометаллического оруднения на Дальнем Востоке России // Горный информ.-аналит. бюлл. М.: Горная книга-МГУ, 2009. Вып. 5. С. 9–18.
11. Ханчук А.И., Невструев В.Г., Бердников Н.В. Нечаев В.П. Петрохимические особенности углеродистых сланцев в восточной части Буреинского массива и их благороднометаллическая минерализация // Геология и геофизика. 2013. Т. 54, № 6. С. 815–828.
12. Черепанов А.А., Бердников Н.В., Штарёва А.В., Крутикова В.О. Условия образования и редкоземельная минерализация рифейских углеродистых сланцев верхнеятыгранской подсветы (Дальний Восток России) // Тихоокеан. геология. 2017. Т. 36, № 4. С. 65–76.
13. Черепанов А.А., Гостищев В.В. Углеродистые сланцы Буреинского массива как возможный источник редкоземельных металлов // Руды и металлы. 2017. № 3. С. 68–76.
14. 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.
15. Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L. A. et al. The «North American Shale Composite»: its compilation, major and trace element characteristics // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2469–2482.
16. Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A., Wildman T.R. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earth // Origin and distribution of the elements. Pergamon, Oxford. 1968. V. 1. P. 889–991.
17. Nicholson K. Stratiform manganese mineralization near Inverness, Scotland: a Devonian sublacustrine hot-spring deposit? // Miner. Deposita. 1990. V. 25. P. 126–131.
18. Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // Chem. Geol. 1998. V. 145, N 3–4. P. 325–394.
19. Toth J.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron // Geol. Soc. Amer. Bull. 1980. Part I. V. 91. P. 44–54.
20. 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.
21. 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.

*Рекомендована к печати А.И. Ханчуком*

после доработки 17.05.2019 г.

принята к печати 08.07.2019 г.

**A.A. Cherepanov, N.V. Berdnikov, A.V. Shtareva**

### **Rare earth elements and precise metals in phosphorites of the Gremuchy outcrop, Lesser Khingan, Far East of Russia**

Numerous outcrops of phosphorite are located in Riphean-Early Cambrian rocks of the Khingan group (Lesser Khingan, JAR). They associate spatially and genetically with outcrops of uranium, iron, and manganese ore. Phosphorite of the Gremuchiy outcrop are enriched in rare earth elements (REE) and yttrium (up to 813.58 g/t), uranium (up to 52.23 g/t), and gold (up to 17.03 g/t), what makes it possible to consider them as a complex phosphorus-uranium-gold-rare-earth ore. Enriched in REE fluorapatite is a main concentrator of phosphorus in these rocks. REE doesn't form their own minerals, and gold, silver, and platinum are found as micro-inclusions. Concentrations of phosphorus, radioactive and rare-earth elements positively correlate with organic carbon content, what is evidenced of their joint sedimentation from the sea water, which was enriched in rare and rare-earth elements at the expense of hydrothermal solutions outcropped onto surface of seamount volcanoes slope.

**Key words:** phosphorite, Khingan group, radioactive and rare-earth elements, precious metals, organic carbon, Lesser Khingan, Far East of Russia.