DOI: 10.25515/PMI.2018.2.116

УДК 550.4

ХИМИЧЕСКОЕ ВЫВЕТРИВАНИЕ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ ЮЖНОЙ ШВЕЦИИ

Д.О.ВОРОНИН, Е.Г.ПАНОВА
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Черные сланцы нижнепалеозойского возраста широко распространены на территории Швеции и являются частью Прибалтийского палеобассейна, отложения которого известны также в Эстонии и Ленинградской области России. Особенностью пород является их обогащенность углеродистым веществом и значительным количеством урана, ванадия, молибдена, меди, никеля, кобальта, цинка, свинца.

На поверхности черных сланцев образуются вторичные минералы, которые накапливают высокие содержания химических элементов, заимствованных из черных сланцев, ppm: Sr – 968; Ba – 337; U – 229; V – 509; Mo – 165; Zn – 411; Ni – 214; Cu – 112.

В условиях гипергенеза активно протекает процесс химического выветривания черных сланцев. Элементы первого класса опасности (U), II класса (Mo, Sr, Zn) и III класса (V) вымываются из черного сланца и вторичных минералов и далее могут участвовать в биологических циклах.

Ключевые слова: черные сланцы, геохимия, химическое выветривание, вторичные минералы, подвижные формы химических элементов

***Как цитировать эту статью*:** Воронин Д.О. Химическое выветривание черных сланцев нижнего палеозоя Южной Швеции / Д.О.Воронин, Е.Г.Панова // Записки Горного института. 2018. Т. 230. С. 116-122. DOI: 10.25515/PMI.2018.2.116

Введение. Черные сланцы (ЧС) широко распространены в разновозрастных палеобассейнах мира. Особенностью пород является их обогащенность углеродистым веществом и значительным количеством урана, ванадия, молибдена, меди, никеля, кобальта, цинка, свинца [1, 2, 4-6, 14-16, 18, 20, 21, 24]. Черносланцевые породы нижнепалеозойского возраста имеют широкое распространение на территории Швеции. Они являются продолжением горизонта диктионемовых сланцев копорской свиты нижнего ордовика, который тянется из Ленинградской области через Эстонию в Швецию.

На протяжении нескольких столетий черные сланцы являлись одним из важнейших полезных ископаемых Швеции. Начиная с XV в., велась активная эксплуатация этих пород с целью извлечения квасцов для отбеливания бумаги, тканей и выделки кожи, в XX в. из них стали извлекать кероген, радий, уран и рений [3, 17, 23]. В течение всего периода освоения месторождений было нарушено естественное залегание пород, образовано множество карьеров, в которых в приповерхностных условиях активно протекают процессы физического, химического и биологического выветривания черных сланцев. Наиболее активно проявляются процессы химического выветривания, которые сопровождаются формированием вторичных минералов, образующих корки, натеки, отдельные кристаллы в местах просачивания воды.

Актуальным является выявления геохимических особенностей выветривания ЧС и оценка характера химического наследования вторичными минералами состава черных сланцев.

Материал и методы исследования. Материал для исследования был отобран во время многолетних полевых работ отряда кафедры геохимии СПБГУ в южной Швеции совместно с сотрудниками университета Оребро (рис.1). Пробы черных сланцев отбирались послойно по разрезу толщи. Вторичные минералы (ВМ) отбирались раздельно по цвету для выявления их минерального и химического состава с привязкой к субстрату ЧС.

ЧС и вторичные минералы изучены с помощью макроскопического описания и петрографического исследования. Для определения минерального состава использованы рентгено-фазовый анализ (Rigaku MiniFlex II), рамановская спектроскопия (Horiba LabRam HR800), количественный анализ органического углерода (Euro EA3028-HT), сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовые исследования (TM 3000 Hitachi; Carl Zeiss Merlin) в ресурсных центрах СПбГУ. Состав ЧС и ВМ исследован с помощью ИСП-МС (ELAN-6100 DRC фирмы PERKIN ELMER и Agilent 7700x) во ВСЕГЕИ.

Эксперимент по выделению порового раствора ЧС выполнен во ВСЕГЕИ. Порода дробилась и истиралась до размера частиц 74 мкм (200 меш) для усреднения пробы, вскрытия пор и мик-

DOI: 10.25515/PMI.2018.2.116

ротрещин породы с целью обеспечения доступа экстрагента к свободным и адсорбированным на минеральной основе солям и коллоидным частицам. Экстракция проводилась при разбавлении водой в соотношении порода – вода 1:10 по методике, изложенной в работах [8-10]. Массовую долю субмикронной фракции определяли весовым методом из аликвоты полученного после фильтрации коллоидно-солевого раствора [7, 11, 12]. Химический состав раствора определялся методом ИСП МС.

Эксперимент по оценке динамики растворимости ВМ проводился в ресурсном центре СПбГУ в течение 24 суток с последующим анализом методом ИСП-МС. Порошки проб заливались водой, колбы устанавливались в термостат на вибрационный столик для постоянного перемешивания. Аликвоты раствора отбирались через 1, 3, 6, 10 ч и далее через 2, 6, 9, 13 и 24 суток. В растворах определялся pH и химический состав [22].

Геолого-минералогическая характеристика. Наибольшее число месторождений ЧС отмечено в южной части Швеции – районы Наркё (Кванторп и Латорп), Биллинген, Киннекулле, Холлберг, Ханнеберг, Сконе, остров Эланд (рис.1).

Черные сланцы залегают на нижнекембрийских песчаниках и перекрываются ордовикским известняком. Мощность пласта колеблется от нескольких до 20 м. Сланцы имеют черный цвет и тонкослоистую текстуру. Порода состоит на 50-85 % из глинистых частиц (гидрослюда, каолинит, смектит, хлорит), 10-40 % аллотигенных зерен алевритовой размерности (кварц, калиевый полевой шпат с примесью биотита, мусковита, амфибола) и органического углерода (5-25 %). Аутигенный комплекс представлен конкрециями различного состава (по убыванию распространенности): карбонатные (антраконитовые), сульфидные (пиритовые), силицитовые и фосфатные.

Карбонатные конкреции развиты широко, имеют линзовидную форму и размер до 0,7×1,5 м, сложены карбонатным тонкозернистым ядром с редкими включениями сульфидов и гигантозернистым кальцитом-антраконитом по краям. Сульфидные конкреции встречаются в виде микроконкреций и отдельных кристаллов пирита с примесью халькопирита и сфалерита. Кремнистые конкреции размером до 1 мм, сложены халцедоном и хорошо видны в петрографических шлифах. Фосфатные оолиты встречаются редко, однако повышенные содержания фосфора повсеместно фиксируются в породе.

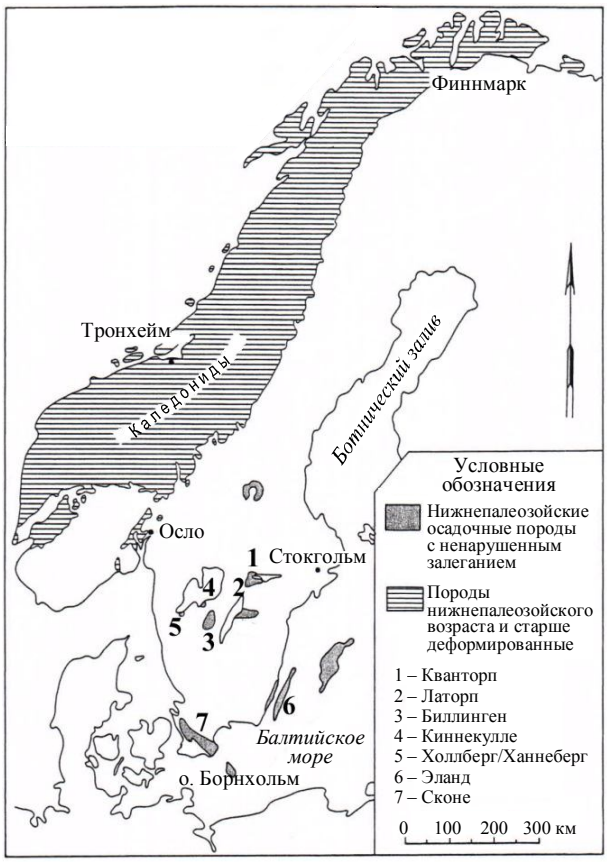


Рис.1. Распространение нижнепалеозойских пород на территории Скандинавии [13, 23]



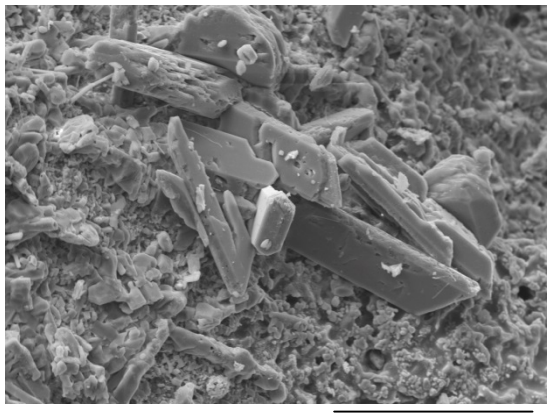


Рис.2. СЭМ-фото кристаллов гипса в черных сланцах

DOI: 10.25515/PMI.2018.2.116

Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ подтвердили наличие значительной алевропесчаной примеси и присутствие аутигенных образований гипса и других водных сульфатов (рис.2).

Геохимия черных сланцев. В составе черных сланцев Швеции присутствует широкий спектр элементов-примесей (табл.1).

Таблица 1

Содержание элементов-примесей в черных сланцах Южной Швеции, ppm

Химический элемент	Среднее значение (n = 53)	Стандартное отклонение	Максимальное значение	Кларк [19]	Кларк концентрации
U	82,6	47,9	216,0	9,9	8,35
Th	8,5	3,2	17,3	7,8	1,09
V	578,5	235,5	1410,0	180	3,21
Mo	175,2	71,4	411,0	14	12,52
Cu	61,2	44,0	181,0	140	0,44
Co	8,5	9,4	39,6	18	0,47
Ni	49,2	40,2	186,3	67	0,73
Pb	35,8	34,8	198,0	25	1,43
Bi	0,4	0,1	0,7	1,8	0,22
Zn	54,3	57,6	381,0	160	0,34
Sb	6,3	3,3	15,9	5,3	1,18
Cd	0,7	0,6	3,5	6,2	0,12
Tl	11,5	5,2	31,5	2,2	5,22
Ga	20,8	5,3	30,4	17	1,22
Ge	1,2	0,3	2,5	2,5	0,48
Sc	9,7	2,9	21,4	5,7	1,71
Cr	85,8	41,1	160,0	93	0,92
Rb	153,8	49,9	281,0	76	2,02
Cs	12,3	7,3	46,8	4,2	2,92
Sr	74,0	36,2	239,7	230	0,32
Ba	722,5	928,0	6720,1	630	1,15
Be	3,2	0,8	5,5	2,6	1,25
Ce	65,0	18,7	96,0	55	1,18
Y	15,9	8,1	43,2	23	0,69
Re	0,1	0,03	0,2	0,8	0,11

Характерны высокие содержания ряда элементов: U – 82,6; V – 578,5; Mo – 175,2 ppm. При этом они значительно превышают кларковые значения и имеют кларки концентрации: Mo – 12,5; U – 8,3; V – 3,2.

Подвижные формы химических элементов в черных сланцах оценивались на основе эксперимента по выделению водорастворимой фракции проб. Эксперименты показали, что доля растворимой фракции ЧС меняется от 0,2 до 3,6 вес.%. После извлечения водой водорастворимая форма анализировалась методом ИСП МС, результаты представлены в табл.2.

Таблица 2

Содержание элементов-примесей в водных вытяжках ЧС, ppm

Химический элемент	Среднее значение (n = 53)	Стандартное отклонение	Максимальное значение	Коэффициент накопления
U	346,2	641,4	2460	4,2
Th	2,2	5,0	27,3	0,3
V	125,5	216,6	1090	0,2
Mo	182,6	649,1	4020,2	1,0
Cu	228,2	381,9	1590	3,7
Co	136,5	183,9	922	16,0
Ni	779,8	1076,4	6040	15,9
Pb	2,3	5,4	29,7	0,1
Bi	0,1	0,2	0,8	0,1
Zn	258,9	210,3	1200	4,8
Sb	13,8	31,5	136,0	2,2
Cd	7,1	8,8	52,5	9,7
Tl	17,3	24,3	119,0	1,5

DOI: 10.25515/PMI.2018.2.116

Окончание табл.2

Химический элемент	Среднее значение (n = 53)	Стандартное отклонение	Максимальное значение	Коэффициент накопления
Ga	1,3	3,0	19,6	0,1
Ge	1,3	1,8	9,5	1,1
Sc	16,9	19,3	103,0	1,7
Cr	13,7	13,1	60,4	0,2
Rb	125,2	128,1	599,0	0,8
Cs	11,2	15,6	71,3	0,9
Sr	221,2	239,5	1290	3,0
Ba	137,3	209,3	1000	0,2
Be	6,4	5,8	37,5	2,0
Ce	60,8	78,5	393	0,9
Y	47,5	85,7	454	3,0
Re	0,5	1,1	5,7	5,5

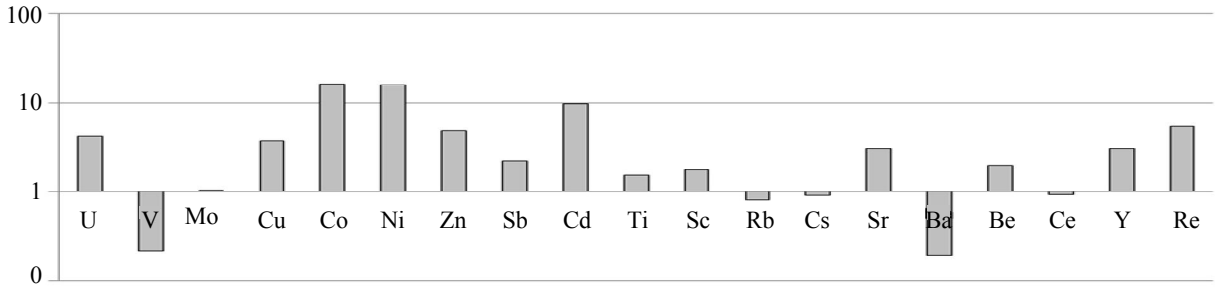


Рис.3. Коэффициент накопления элементов-примесей в водных вытяжках ЧС

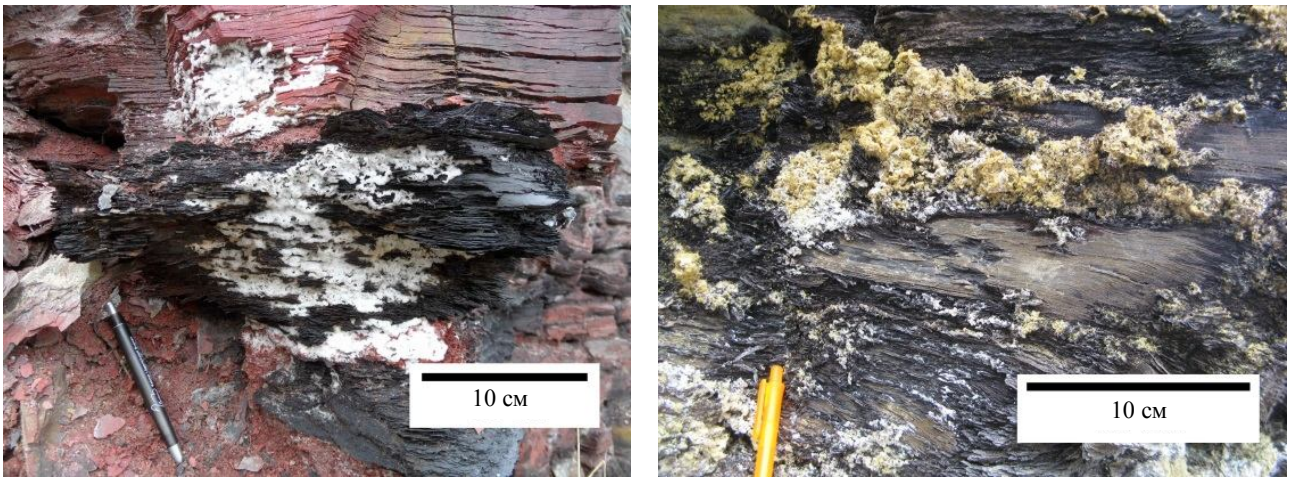


Рис.4. Вторичные минералы как продукт химического выветривания черных сланцев

Результаты эксперимента показали значительные содержания ряда элементов в подвижной водорастворимой форме до: Ni – 6040; Mo – 4020; U – 2460 ppm.

Для иллюстрации наличия доли водорастворимой фазы в ЧС был рассчитан коэффициент накопления как отношение содержания элементов в водной вытяжке к содержанию элемента в ЧС. Расчеты позволяют сделать вывод о том, что в водорастворимой форме преобладают такие элементы как кобальт, никель, кадмий, цинк и уран (коэффициент накопления от 4 до 16). В свою очередь молибден и ванадий накапливаются в основном в валовой пробе, слабее вымываясь из породы (рис.3). Однако во всех случаях фиксируются высокие максимальные значения содержаний отдельных элементов в водных вытяжках, например в ряде проб и молибден и ванадий находятся преимущественно в водорастворимой форме. Относительный показатель щелочности-кислотности оценивался как отношение Ce/Y. Это отношение составляет 4,1 для ЧС и резко снижается в водной вытяжке (1,3).

Минеральный и химический состав вторичных минералов. Вторичные минералы, образующиеся на поверхности ЧС в зоне выветривания, представляют собой пластинчатые и игольчатые кристаллы преимущественно белого и желтого цвета (рис.4). Они активно образуются на по-

DOI: 10.25515/PMI.2018.2.116

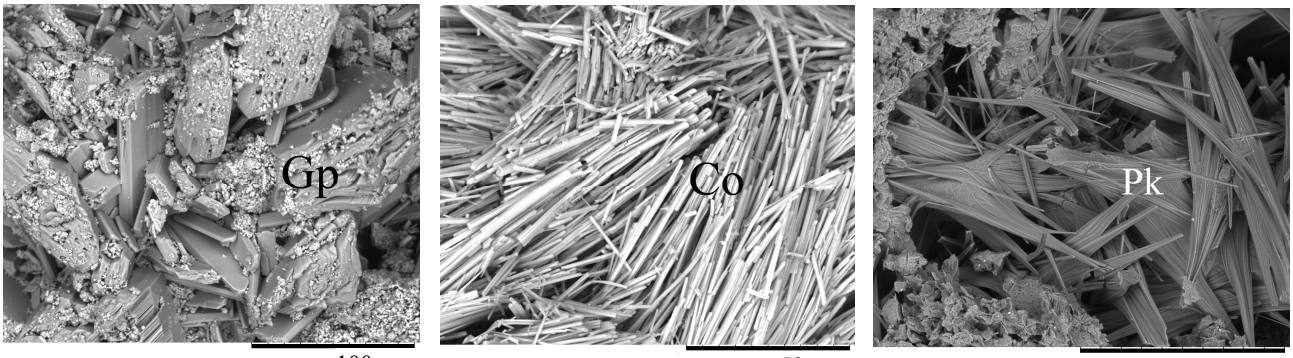


Рис.5. СЭМ-фото вторичных минералов

верхности сланца в зонах рассланцевания и трещиноватости (механического выветривания), которые легкодоступны для просачивания воды. Недаром черные сланцы Швеции использовались для добычи квасцов и известны в мире под названием «квасцовые сланцы». Извлечение квасцов проходило после их обжига горячей водой с последующим выпариванием и кристаллизацией.

Минеральный состав вторичных минералов определен методами рентгено-фазового анализа и рамановской спектроскопии. В результате были обнаружены следующие минеральные фазы: гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), пикерингит ($MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$), а также небольшие количества копиапита ($Fe^{+2}Fe_4^{+3}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$) и тамаругита ($NaAl(SO_4)_2 \times 6H_2O$) (рис.5). При этом в составе ВМ в разных пробах преобладают либо гипс с копиапитом, что характерно для большинства проб, либо пикерингит с тамаругитом, однако различить эти две ассоциации возможно лишь при сильном увеличении (табл.3).

Таблица 3

Минеральный состав вторичных минералов

Обозначение	Название	Формула
Gp	Гипс	$CaSO_4 \times 2H_2O$
Pk	Пикерингит	$MgAl_2(SO_4)_4 \times 22H_2O$
Co	Копиапит	$Fe^{+2}Fe_4^{+3}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$
Ta	Тамаругит	$NaAl(SO_4)_2 \times 6H_2O$

Таблица 4

Содержание химических элементов во вторичных минералах, ppm

Химический элемент	Среднее значение (n = 15)	Стандартное отклонение	Максимальное значение
U	49,4	67,2	229
Th	2,8	2,7	8,9
V	63	126,8	509
Mo	39,0	39,5	165
Cu	38,1	38,5	112
Co	9,0	11,7	39,6
Ni	50,6	63,8	214
Pb	2,7	2,7	9,9
Bi	0,1	0,01	0,1
Zn	66,7	121,3	411
Sb	0,6	0,6	2,5
Cd	1,1	1,3	4,4
Tl	3,5	2,4	9,7
Ga	4,0	4,5	15,6
Ge	0,2	0,1	0,4
Sc	1,6	2,1	7,6
Cr	10,9	14,5	44,4
Rb	15,8	26,2	109,0
Cs	1,2	2,6	10,5
Sr	280,7	275,1	968
Ba	46,6	82	337
Be	0,9	0,7	2,9
Ce	54,9	33	108
Y	20	15,2	67,9
Re	0,01	0,01	0,03

Таким образом, кристаллизующиеся на поверхности сланца вторичные минералы представляют собой продукты химического выветривания сланца и представлены минералами группы квасцов.

Анализ химического состава ВМ методом ИСП МС выявил содержание широкого спектра химических элементов (табл.4).

Наиболее высокие содержания зафиксированы до: Sr – 968; Ba – 337; U – 229; V – 509; Mo – 165; Zn – 411; Ni – 214; Cu – 112 ppm. Относительный показатель щелочности – кислотности составляет 2,7.

В условиях гипергенеза ВМ подвергаются химическому выветриванию. Для выявления динамики растворения ВМ был проведен модельный эксперимент по растворимости проб с преобладанием в их составе гипса и пикерингита в условиях, близких к природным условиям выветривания. Он продлился 24 дня, в течение которых оценивались следующие параметры: динамика изменения водородного показателя pH раствора (рис.6) и содержание химических элементов в растворах проб гипса (рис.7) и пикерингита (рис.8).

DOI: 10.25515/PMI.2018.2.116

Было установлено, что в условиях эксперимента меняются все перечисленные параметры.

Значительные изменения pH наблюдаются в растворе пикерингита, который становится существенно кислыми, pH растворов гипса меняется от 5,2 до 6,9.

Содержание в растворах большинства элементов увеличивается со временем, однако если для раствора гипса концентрация элементов за время эксперимента оставалась в пределах тысячных миллиграмм на литр, то в растворе пикерингита она сразу резко выросла до нескольких миллиграмм на литр. Также различны кривые растворимости U, V и Mo относительно друг друга в разных растворах.

Проведенные исследования показали достаточно высокую интенсивность растворения вторичных минералов, что может приводить к формированию повышенного геохимического фона для вод района.

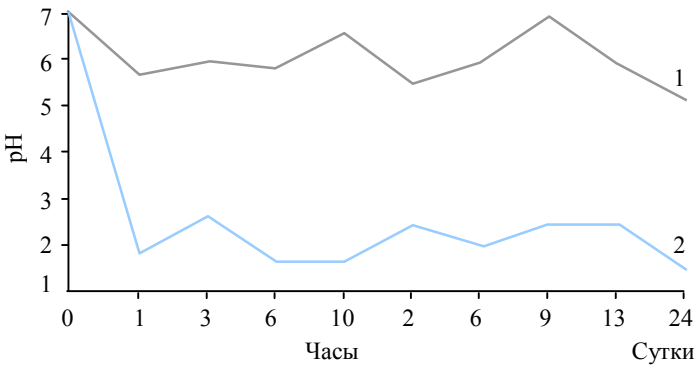


Рис.6. Изменение pH растворов проб гипса (1) и пикерингита (2)

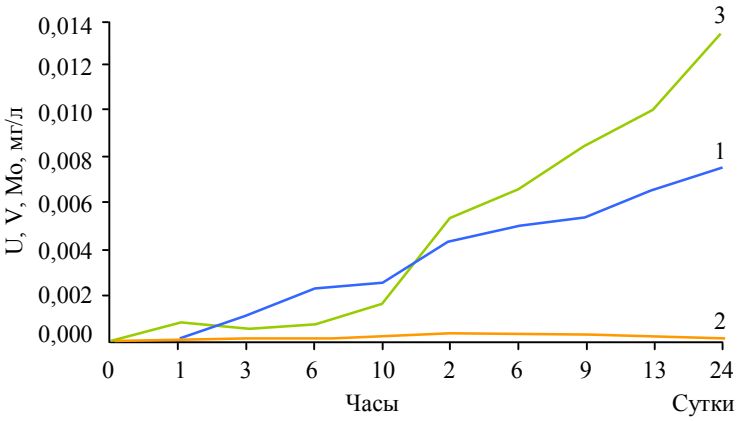


Рис.7. Изменение содержания U (1), V (2) и Mo (3) при растворении гипса

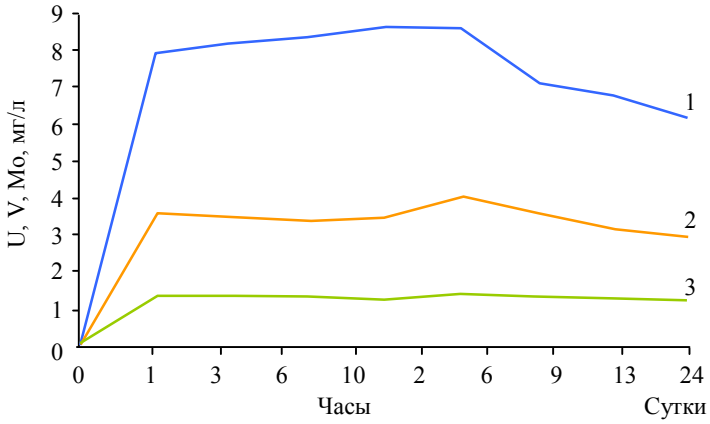


Рис.8. Изменение содержания U (1), V (2) и Mo (3) при растворении пикерингита

Выводы

1. В черных сланцах выявлен широкий спектр элементов-примесей, содержание которых может значительно превышать кларковые значения. Наиболее высокие значения кларка концентрации установлены для Mo – 12,5; U – 8,3; V – 3,2.

2. Часть элементов черных сланцев находится в водорастворимой форме, доля которой может достигать 3 вес.%. Коэффициент накопления элементов в водной вытяжке по отношению к валовому анализу ЧС составляет: Co – 16; Ni – 16; Cd – 9,7; Zn – 4,8; U – 4,2.

3. На поверхности черных сланцев образуются вторичные минералы, которые накапливают высокие содержания химических элементов, заимствованных из ЧС. Наиболее высокие содержания зафиксированы для: Sr – 968; Ba – 337; U – 229; V – 509; Mo – 165; Zn – 411; Ni – 214; Cu – 112 ppm.

4. В условиях гипергенеза активно протекает процесс химического выветривания черных сланцев. Элементы первого класса опасности (U), II класса (Mo, Sr, Zn) и III класса (V) вымываются из черного сланца и вторичных минералов и далее могут участвовать в биологических циклах.

Благодарности. *Авторы благодарят Берта Алларда за участие в полевых работах. Аналитические работы выполнены в ресурсных центрах СПБГУ «Геомодель», «Методы микроскопии и микроанализа», «Рентгеновские методы анализа», «Методы химического анализа».*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балахонова А.С.* Рениевое оруденение диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна (Ленинградская область): Автореф. дис…канд. геол.-мин. наук / ВСЕГЕИ. СПб, 2014. 22 с.

2. *Гурская Л.И.* Платинометалльное оруденение черносланцевого типа и критерии его прогнозирования. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2000. 208 с.

3. *Дистлер В.В.* Распределение, формы и условия концентрирования платиновых металлов в месторождениях, ассоциированных с черными сланцами / В.В.Дистлер, Г.Л.Митрофанов, В.К.Немеров // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 6. С.467-484.

4. *Иванов В.В.* Особенности распределения элементов-примесей в углеродистых сланцах Эстонии / В.В.Иванов, Е.М.Поплавко, О.С.Тимофеев // Геохимия. 1984. № 6. С. 903-913.

5. *Маракушев А.А.* Геохимия и генезис черных сланцев // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2009. № 7. С. 2-4.

6. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения / В.Р.Клер, В.Ф.Ненахова, Ф.Я.Сапрыкин, М.Я.Шпирт, Л.И.Рохлин, А.Ф.Кулачкова, Р.И.Иовчев. М.: Наука, 1988. 256 с.

7. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н.П.Юшкина, А.М.Асхабова, В.И.Ракина. СПб: Наука, 2005. 581 с.

8. *Олейникова Г.А.* Геоинформационный ресурс анализа нанофракций горных пород / Г.А.Олейникова, Е.Г.Панова // Литосфера. 2011. № 1. С. 83-93.

9. Патент 2455237 РФ. Нанотехнологический способ извлечения рения из пород и руд черносланцевых формаций и продуктов их переработки / Г.А.Олейникова, Е.Г.Панова, В.Л.Кудряшов, М.Н.Сербина, Я.Ю.Фадин, В.И.Вялов. Опубл. 10.07.2012. Бюл. № 19.

10. Патент 2370764 РФ. Нанотехнологический способ определения наличия и количественного содержания редких и рассеянных химических элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки. / Г.А.Олейникова, Е.Г.Панова, В.А.Шишлов, Л.И.Русанова. Опубл. 20.10.2009. Бюл. № 10.

11. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. СПб: Лань, 2010. 416 с.

12. *Ходаков Г.С.* Седиментационный анализ высокодисперсных систем / Г.С.Ходаков, Ю.П.Юдкин М.: Химия, 1981. 192 с.

13. *Хольтедаль У.* Геология Норвегии. М.: Изд-во иностранной литературы, 1957. 424 с.

14. *Шпирт М.Я.* Микроэлементы горючих и черных сланцев / М.Я.Шпирт, С.А.Пунанова, Ю.А.Стрижакова // Химия твердого топлива. 2007. № 2. С. 68-77.

15. *Юдович Я.Э.* Элементы-примеси в черных сланцах / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. 304 с.

16. Biogenic origin of intergrown Mo-sulphide- and carbonaceous matter in Lower Cambrian black shales (southern China) / B.Orberger, A.Vymazalova, C.Wagner, M.Fialin, J.P.Gallien, R.Wirth, J.Pasava, G.Montagnac // Chemical geology. 2007. Vol. 238. P. 213-231.

17. *Falk H.* Metal mobility in alum shale from Oland, Sweden / H.Falk, U.Lavergren, B.Bergback // Journal of Geochemical Exploration. 2006. Vol. 90. P. 157-165.

18. *Hade S.* Estonian Graptolite Argillites Revisited: A future resource? / S.Hade, A.Soesoo // Oil Shale. 2013. Vol.31. N 1. P. 4-18.

19. *Ketris M.P.* Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals / M.P.Ketris, Y.E.Udovich // International Journal of Coal Geology. 2009. Vol. 78. P. 135-148.

20. *Lewan M.D.* Irradiation of organic matter by uranium decay in the Alum Shale, Sweden / M.D.Lewan, B.Buchardt // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1989. Vol. 53. P. 1307-1322.

21. *Lillie A.* Mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon during black shale weathering / A.Lillie, B.Peucker-Ehrenbrink, S.Petsch // Earth and Planetary Science Letters. 2002. Vol. 198. P. 339-353.

22. Retention and transport of arsenic, uranium and nickel in a black shale setting revealed by a long-term humidity cell test and sequential chemical extractions / Y.Changxun, U.Lavergren, P.Peltola, H.Drake, B.Bergback, M.E.Astrom // Chemical Geology. 2013. Vol. 363. P. 134-144.

23. The Scandinavian Alum Shales / A.Andersson, B.Dahlman, D.G.Gee, S.Snall // Geological Survey of Sweden. 1985. N 56. 50 p.

24. Geochemical heterogeneity of Estonian Graptolite Argillite / M.Voolma, A.Soesoo, S.Hade, R.Hints, T.Kallaste // Oil Shale. 2013. Vol. 30. N 3. P. 377-401.

***Авторы*: Д.О.Воронин,** *аспирант*, *dimavoronin@list.ru* (*Санкт-Петербургский государственный университет*, *Санкт-Петербург*, *Россия*), **Е.Г.Панова,** *д-р геол.-минерал. наук*, *профессор*, *e.panova@spbu.ru* (*Санкт-Петербургский государственный университет*, *Санкт-Петербург*, *Россия*).

Статья принята к публикации 13.11.2017.