ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья
УДК 549.283:553.64+551.73

Золото в биогенных апатитах Прибалтийско-Ладожского фосфоритоносного бассейна

С.Б.ФЕЛИЦЫН[1]✉, **Н.А.АЛФИМОВА**[1,2]
[1] *Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*

Как цитировать эту статью: Фелицын С.Б., Алфимова Н.А. Золото в биогенных апатитах Прибалтийско-Ладожского фосфоритоносного бассейна // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 470-475. DOI: 10.31897/PMI.2022.47

Аннотация. Распределение содержания золота в биогенных апатитах из отложений ордовика на северо-западе Восточно-Европейской платформы показало, что максимальная концентрация золота в апатитах обнаружена в пределах Ладожско-Балтийской шовной зоны. Золотая минерализация имеет наложенный характер, что подтверждается связью содержания золота с размером частиц апатита и рядом изотопно-геохимических систематик в биогенных апатитах. Золото присутствует в виде частиц высокой пробности размером до 20 мкм на поверхности фрагментов биогенного апатита (раковины фосфатных брахиопод и конодонтовые элементы) и легко экстрагируется. В 10 % проб биогенных апатитов суммарное содержание редкоземельных элементов составляет более 1 мас.%

Ключевые слова: биогенные апатиты; Балтийско-Ладожский фосфоритоносный бассейн; ордовик; золото; изотопные систематики

Благодарность. Работа выполнена в рамках проекта FMUW-2022-0004 НИР ИГГД.

Поступила: ***22.03.2022*** ***Принята***: ***15.06.2022*** ***Онлайн***: ***26.07.2022*** ***Опубликована***: ***26.07.2022***

Введение. В течение многих веков золото оставалось мерилом стоимости товаров и услуг, оно служило универсальной денежной единицей, а также символом богатства и власти. В наше время золото все больше находит применение не только в ювелирном деле, но и в промышленности. Россия входит в десятку крупнейших золотодобывающих стран вместе с Китаем, Австралией и США. Минерально-сырьевая база России характеризуется существенным преобладанием запасов золота в коренных месторождениях при постепенно уменьшающемся количестве золота в россыпях. Среднее содержание золота в российских россыпных месторождениях за последние 30 лет уменьшилось в 2,5 раза [1, 2]. Таким образом, поиск новых источников высокопробного и доступного сырья представляется актуальной задачей.

Промышленные скопления апатита возникают в двух процессах – магматическом (щелочные и щелочно-ультраосновные породы) и при формировании осадочных фосфоритов. В составе фосфоритов наблюдаются такие минералы как кварц, глауконит, доломит, глинистое вещество и прочие из ряда нефосфатных минералов, а также биогенный апатит, близкий по составу к гидроксилфторапатиту. Месторождения апатита в России известны на Кольском полуострове, в Восточной Сибири и на Урале. Апатитовый и фосфоритовый концентрат используется в основном для получения фосфорных удобрений. В Ленинградской области скопления фосфоритов приурочены к пакерортскому горизонту нижнего ордовика [3].

Фосфоритоносные бассейны ракушечного типа формировались в течение ордовика и силура, в настоящее время известны Прибалтийско-Ладожский, Ленно-Тунгусский, Южно-Шведский и Северо-Уэльский бассейны [4]. Полезным компонентом фосфоритов ракушечного типа являются раковины фосфатных брахиопод, состоящие из гидроксилфторапатита. Осадочные фосфориты

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

имеют определенные перспективы не только как сырье на фосфор, но и как возможный источник редкоземельных элементов и иттрия [5, 6].

Ассоциация золота с конкреционными и зернистыми фосфоритами известна давно – в фосфоритовых конкрециях Волжского фосфоритоносного бассейна обнаружено кластогенное и хемогенно-осадочное золото [7], в фосфоритовых конкрециях эдиакария и кембрия Восточно-Европейской платформы среднее содержание золота составляет 0,3 мкг/г [8]. В фосфоритах Егорьевского месторождения обнаружены золотины размером до 0,22 мм и пробностью 900-920 [9].

В концентрате руды Кингисеппского месторождения Прибалтийско-Ладожского бассейна, продуктивная толща которого представляет собой слой кварцевых песков мощностью 1-5 м с включением до 40 % раковин брахиопод, обнаружены золотины пробностью 775-910 и размером до 2 мм [2]. Последующее изучение биогенных апатитов (фрагментов раковин фосфатных брахиопод и конодонтовых элементов) выявило повышенное содержание золота в них, до 20 мкг/г. Золото присутствует на поверхности биогенных апатитов в виде частиц размером 3-20 мкм пробностью 865-985 [10, 11].

В работе приведены данные по распределению золота в биогенных апатитах из отложений ордовика от южного Приладожья до южной Швеции, т.е. в пределах двух фосфоритоносных бассейнов – Прибалтийско-Ладожского и Южно-Шведского.

Методология. В строении изучаемого региона присутствуют как древние, архей-протерозойские комплексы пород, так и относительно молодые, палеозойские. На породах фундамента залегают осадочные комплексы эдиакарского, кембрийского и ордовикского возраста суммарной мощностью до 500 м. Все нижнепалеозойские отложения залегают горизонтально или субгоризонтально, часто разделены мелкими несогласиями или залегают согласно. Большинство обнажений пород ордовика (пески, известняки и аргиллиты) приурочены к так называемому Балтийско-Ладожскому глинту, который прослеживается вдоль южного берега Финского залива и далее южнее Невы и Ладожского озера [12-15]. Ордовикские ракушечные фосфориты, относимые на территории Ленинградской области к пакерортскому горизонту [12], представляют собой богатые раковинами брахиопод кварцевые песчаники. К тому же горизонту относятся вышележащие копорские черные сланцы, обогащенные ураном и ванадием.

Данные по локации, видовому составу и стратиграфическому положению изученных образцов приведены в работе [16]. Элементный состав (включая Au и редкоземельные элементы) биогенных апатитов определен с помощью нейтронно-активационного анализа (инструментальная техника, ИНАА). Воздушно-сухие навески фосфатного материала помещались в ампулы из особо чистого кварца, запаивались и затем облучались в течение 48 ч в исследовательских каналах реактора ВВР-1 Петербургского института ядерной физики (Гатчина) в потоке нейтронов плотностью 5×10^{13} нейтрон/см$^{-2}\times$с$^{-1}$. Для определения содержания золота использовалась γ-линия 411,5 кэВ радионуклида ^{198}Au, измерения проводились на коаксиальном Ge-Li детекторе объемом 35 см^3. Расчет содержания золота осуществлен с использованием стандартных образцов AGV-1 (андезит, USGS, аттестованное содержание Au = 0,0006 мкг/г) и РЗС-3 (руда золото-серебряная кварцевая, ЦНИГРИ, аттестованное содержание Au = 0,94 мкг/г). Средняя относительная ошибка определения золота составляет менее 12 % при концентрации менее 0,05 мкг/г и менее 5 % при концентрации более 0,05 мкг/г, для РЗЭ при наблюдаемых в изученных биогенных апатитах концентрациях средняя ошибка определения составляет менее 7 %.

Результаты. Среднее содержание Au в раковинах фосфатных брахиопод составляет 0,88 мкг/г (от 0,052 до 2,99 мкг/г, 112 определений), в конодонтовых элементах – 5,0 мкг/г (от 0,33 до 22,1 мкг/г, 36 определений). Приведенные значения близки к таковым, ранее полученным для биогенных фосфатов Прибалтийско-Ладожского фосфоритоносного бассейна [17].

В результате исследований установлено, что максимальные содержания золота в обломках фосфатных брахиопод и конодонтовых элементах из отложений ордовика на северо-западе Восточно-Европейской платформы наблюдаются в районах пересечения продуктивной толщи с крупными линейными зонами – Трансскандинавским магматическим поясом и Ладожско-Ботнической шовной зоной (рис.1).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 470-475
DOI: 10.31897/PMI.2022.47
© С.Б.Фелицын, Н.А.Алфимова, 2022

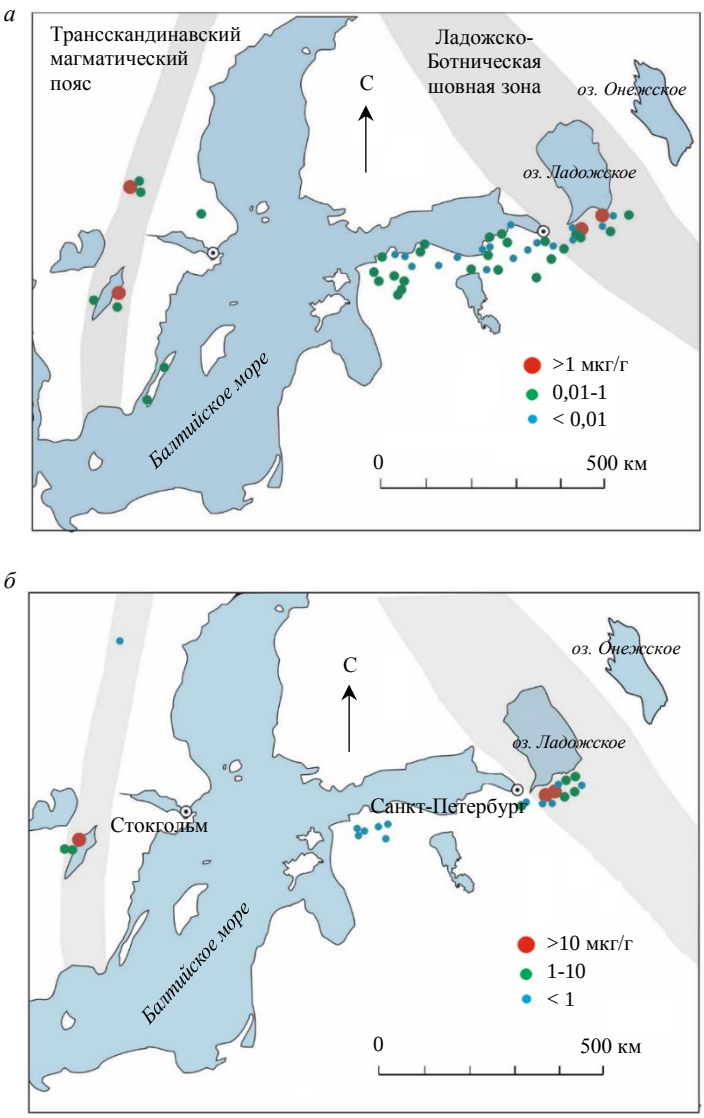


Рис.1. Содержание золота в биогенных апатитах Прибалтийско-Ладожского фосфоритоносного бассейна по данным инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА): *а* – фрагменты раковин фосфатных брахиопод; *б* – конодонтовые элементы

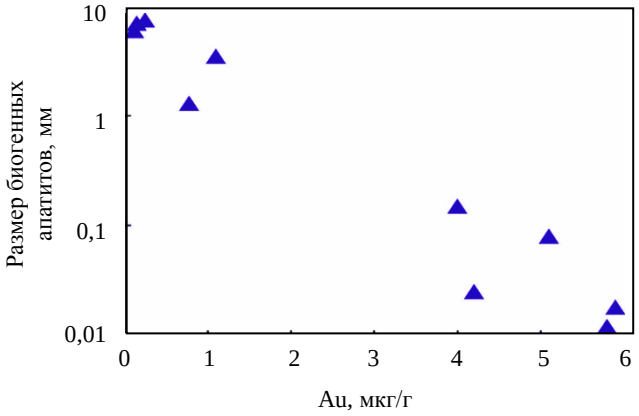


Рис.2. Зависимость концентрации золота от размера частиц биогенного апатита Прибалтийско-Ладожского фосфоритоносного бассейна

Обнаружена связь между размером обломков раковин фосфатных брахиопод и конодонтовых элементов и содержанием золота: чем меньше размер фрагментов биогенных апатитов, тем выше в них концентрация золота (рис.2).

Распределение РЗЭ в изученных биогенных апатитах характеризуется выраженным обогащением легкими и средними РЗЭ (рис.3). Поскольку с помощью ИНАА определен неполный список РЗЭ, количественная оценка суммарного содержания всех РЗЭ в раковинах фосфатных брахиопод и в конодонтовых элементах невозможна. Тем не менее, следует отметить, что в 10 % изученных образцов биогенных апатитов концентрация La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu превышает 1,0 мас.%

В лабораторных условиях было извлечено золото из обломков фосфатных брахиопод фосфоритовой руды Кингисеппского месторождения. Для этого в емкость объемом 20 дм^3 поместили 5 кг обломков фосфатных брахиопод и подавали хлор-воздушную смесь в соотношении 1:5 при температуре 1200 °С в течение 72 ч. Затем в полученный солянокислый раствор загрузили на 15 ч ионообменную смолу АМ-2Б10П в качестве сорбента. После отжига сорбента проведен анализ остатка, который показал степень экстракции золота в лабораторных условиях 70-75 %. Детали процедуры имеются в описании патента № 2386708 РФ [18].

Обсуждение. Результаты проведенных исследований изотопно-геохимических систематик биогенных апатитов Балтийско-Ладожского бассейна [19] показали наличие статистически значимой корреляции содержания золота со следующими геохимическими сигнатурами:

• содержание золота увеличивается по мере увеличения содержания в биогенных апатитах натрия, суммарного содержания La + Ce + Nd + Sm + Eu + Tb + + Yb + Lu и величины Th/U.

• максимальные концентрации золота (более 1 мкг/г) обнаружены в группе образцов биогенных апатитов с величиной отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ 0,7064-0,7072 [20, 21]. В группе образцов с $^{87}Sr/^{86}Sr$ от 0,7086 до 0,7092 содержание золота более чем на

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

порядок ниже и составляет 0,07 мкг/г, изотопный состав стронция образцов данной группы соответствует изотопному составу стронция морского резервуара в ордовике.

Состоящие из фосфата кальция твердые ткани современных морских организмов содержат не более n×10 нг/г [22, 23], обогащение РЗЭ (особенно, средними и легкими) биогенных апатитов традиционно связывается с замещением ими кальция в кристаллической решетке фосфатов кальция на стадии раннего и позднего диагенеза [24, 25]. Результатом подобного замещения является так называемая hat-shaped форма распределения РЗЭ с низкой величиной отношения La/Sm и высокими значениями отношения Sm/Yb. Именно такой тип распределения РЗЭ наблюдается в изученных биогенных апатитах Балтийско-Ладожского фосфоритоносного бассейна (рис.3) и указывает на модификации геохимических систематик в биогенных апатитах под воздействием вторичных процессов.

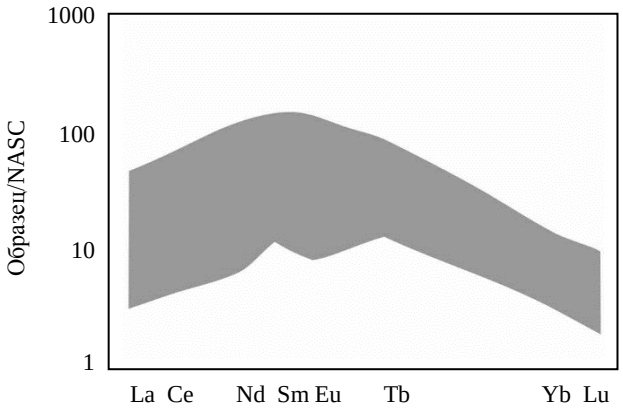


Рис.3. Распределение нормированных на стандартный композитный сланец значений содержания РЗЭ в 220 образцах биогенных апатитов Прибалтийско-Ладожского фосфоритоносного бассейна по результатам ИНАА (показаны минимальные и максимальные концентрации). В 10 % образцов суммарное содержание 8 редкоземельных элементов превышает 1 % вес., в 50 % образцов – более 0,5 % вес.

Уран и торий не накапливаются в тканях живых организмов и не участвуют в физиологических процессах [23]. Накопление тория и урана биогенными фосфатами (кости, зубы, раковины) происходит исключительно на *post-mortem* стадии (после захоронения в толще осадков) и связано с замещением кальция на Th и U в решетке гидроксилфторапатита при его перекристаллизации [26]. U^{4+} легко окисляется до U^{6+} и выщелачивается из апатита при контакте с окислительными растворами, поэтому корреляцию между Au и Th/U, показанную в работе [11], также следует рассматривать в качестве свидетельства обогащения золотом биогенных апатитов на стадии позднего диагенеза/эпигенеза.

Исследования Rb-Sr и K-Ar систематик валовых проб глинистых сланцев из разреза верхнего докембрия – нижнего палеозоя центральной части Русской плиты выявили отличия изотопно-геохимического состава аргиллитов нижней и верхней частей разреза, которые могут быть объяснены эпигенетическим преобразованием пород верхней части разреза под воздействием флюидов на рубеже 390 млн лет [27, 28]. Появление подобных флюидов связывается с этапом тектоно-магматической активизации Восточно-Европейской платформы на заключительном этапе каледонского цикла и/или в начале герцинской эпохи. Данные по распределению золота в рассеянном органическом веществе осадочного чехла Восточно-Европейской платформы в сочетании с изотопно-геохимическими характеристиками керогенов и органических макрофоссилий [11] подтверждают предположение об эпигенетических преобразованиях осадочного чехла на герцинском этапе. Характер модификации изотопно-геохимических сигнатур биогенных апатитов Балтийско-Ладожского фосфоритоносного бассейна позволяет оценить некоторые параметры флюида, а именно окислительный характер среды, приводивший к выносу урана в форме U^{6+}, высокое содержание натрия и отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ менее 0,705.

Корреляция Au с размерами обломков биогенных апатитов позволяют считать причиной обогащения золотом биогенных апатитов перераспределение золота в толще осадка во время герцинского этапа тектоно-магматической активизации Восточно-Европейской платформы. Обогащение золотом биогенных апатитов Прибалтийско-Ладожского фосфоритоносного бассейна с аномально низкими для ордовика значениями $^{87}Sr/^{86}Sr$ подтверждает высказанное предположение. Вероятным механизмом этого процесса является сорбционный, что подтверждается связью между размером фрагментов биогенного апатита и содержанием золота в них (см. рис.2).

На поверхности кварцевых и глинистых частиц золотины не обнаружены. Высокая пробность частиц золота на поверхности биогенных апатитов и крайне низкое содержание в них примесей

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

(медь, свинец, серебро), согласно источнику [10], резко отличает их от частиц золота, ранее обнаруженных в концентрате апатита Кингисеппского месторождения Прибалтийско-Ладожского фосфоритоносного бассейна [29]. Правомерно предположить, что источником золота на поверхности биогенных апатитов являлось кластогенное золото в толще ордовикских отложений, мобилизованное в течение пост-ордовикской истории северо-запада Восточно-Европейской платформы. Вероятно, легкость экстракции золота химическим методом в лабораторных условиях определяется составом и текстурой накапливаемого на поверхности биогенных апатитов золота.

Выводы. Данные по площадному распределению содержания золота в биогенных апатитах из отложений ордовика на северо-западе Восточно-Европейской платформы показали приуроченность максимальных концентраций (до 20 мкг/г) к зонам повышенной проницаемости, соответствующим крупным линейным зонам − Трансскандинавскому магматическому поясу и Ладожско-Ботнической шовной зоне. Золото присутствует на поверхности раковин фосфатных брахиопод и на конодонтовых элементах в виде частиц высокой пробности, легко извлекается в лабораторных условиях. Обогащенность биогенных апатитов золотом Прибалтийского-Ладожского фосфоритоносного бассейна и высокое содержание в них редкоземельных элементов позволяет рассматривать их в качестве потенциального источника золота и редкоземельных элементов.

Авторы благодарят Л.Хольмера, Л.Попова и Т.Толмачеву за предоставление части образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геология и полезные ископаемые России/ Т. 1. Запад России и Урал. СПб: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. 528 с.

2. *Михайлов Б.К., Иванов А.И., Вартанян С.С., Беневольский Б.И.* Минерально-сырьевая база золота России: состояние и перспективы развития // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2014. № 6. С. 9-13.

3. *Киселев И.И., Проскуряков В.В., Саванин В.В.* Геология и полезные ископаемые Ленинградской области. СПб: Петербургская комплексная геологическая экспедиция, 1997. 197 с.

4. *Яншин А.Л., Жарков М.А.* Фосфор и калий в природе. Новосибирск: Наука, 1986. 190 с.

5. *Emsbo P., McLaughlin P.I., Breit G.N. et al.* Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: solution to the global REE crisis? // Gondwana Research. 2015. Vol. 27. Iss. 2. P. 776-785. DOI: 10.1016/j.gr.2014.10.008

6. *Hein J.R., Koschinsky A., Mikesell M. et al.* Marine phosphorites as potential resources for heavy rare earth elements and yttrium // Minerals. 2016. Vol. 6. Iss. 3. P. 88-98. DOI: 10.3390/min6030088

7. *Ясырев А.П.* Желваковые фосфориты Русской платформы – промежуточный коллектор золота при россыпеобразовании // Доклады Академии наук. 1971. Т. 199. № 2. С. 452-455.

8. *Фелицын С.Б.* Содержание золота в фосфоритовых конкрециях венд-кембрия Восточно-Европейской платформы // Литология и полезные ископаемые. 2006. № 5. С. 468-474.

9. *Кальниченко С.С., Иванов Н.М., Каримова Н.А. и др.* Основные типы золотосодержащих месторождений осадочного чехла центральной части Восточно-Европейской платформы // Руды и металлы. 1995. № 6. С. 5-15.

10. *Фелицын С.Б.* Золото в нижнепалеозойских конодонтовых элементах Балтоскандии // Доклады Академии наук. 2008. Т. 419. № 2. С. 247-249.

11. *Фелицын С.Б.* Золото в венд-кембрийских органических макрофоссилиях Восточно-Европейской платформы // Литология и полезные ископаемые. 2008б. № 6. С. 601-608.

12. *Бискэ Ю.С.* Геология России. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2019. 228 с.

13. Геологическая карта России и прилегающих акваторий. 1:2500 000. СПб: ВСЕГЕИ, 2004.

14. *Jaanusson V.* Faunal dynamics in the Middle Ordovician (Viruan) of Balto-Scandia The Ordovician System: Proceedings of a Palaeontological Association Symposium, September 1874, Birmingham. University of Wales Press and National Museum of Wales, Cardiff, 1976. P. 301-326.

15. *Jaanusson V.* Confacies differentiation and upper middle ordovician correlation in the Baltoscandian // Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology. 1995. Vol. 44. № 2. P. 73-86.

16. *Sturesson, L.U., Popov L., Holmer M. et al.* Neodymium isotopic composition of Cambrian–Ordovician biogenic apatite intheBaltoscandian Basin: implications for palaeogeographical evolution and patterns of biodiversity // Geological Magazine. 2005. Vol. 142. P. 419-439.

17. *Фелицын С.Б.* Содержание золота в фосфатизированных биогенных остатках нижнего палеозоя Балтоскандии // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 4. С. 444-446.

18. Патент № 2386708 РФ. Применение биогенного апатита фосфоритовой руды Прибалтийско-Ладожского бассейна в качестве руды для получения золота / В.И. Доценко, С.Б.Фелицын. Опубл. 20.04.2010. Бюл. № 27.

19. *Фелицын С.Б., Богомолов Е.С.* Изотопно-геохимические систематики золотосодержащих биогенных апатитов из нижнепалеозойских отложений Балтоскандии // Доклады Академии наук. 2013. Т. 451. № 6. С. 680-683. DOI: 10.1134/S1028334X13080266

20. *Denison R.E., Koepnick R.B., Burke W.H., Hetherington E.A.* Construction of the Cambrian and Ordovician seawater 87Sr/86Sr curve // Chemical Geology. 1998. Vol. 152. Iss. 3-4. P. 325-340. DOI: 10.1016/S0009-2541(98)00119-3

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

21. *Veizer J., Ala D., Azmy K. et al*. 87Sr/86Sr, δ13C and δ18O evolution of Phanerozoic seawater // Chemical geology. 1999. Vol. 161. Iss. 1-3. P. 59-88.

22. *Elderfield H., Pagett R*. Rare earth elements in ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment // Science of the Total Environment. 1986. Vol. 49. P. 175-197.

23. *Trueman C. N., Tuross N*. Trace Elements in Recent and Fossil Bone Apatite // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. Vol. 48. Iss. 1. P. 489-521. DOI: 10.2138/rmg.2002.48.13

24. *Haley B.A., Klinkhammer G.P., McManus J*. Rare earth elements in pore waters of marine sediments // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. Vol. 68. Iss. 6. P. 1265-1279. DOI: 10.1016/j.gca.2003.09.012

25. *Reynard B., Lécuyer C., Grandjean P*. Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions // Chemical Geology. 1999. Vol. 155. P. 233-241

26. *Неручев С.Г.* Уран и жизнь в истории Земли. СПб: Изд-во ВНИГРИ, 2007. 326 с.

27. *Виноградов В.И., Буякайте М.И., Муравьев В.И. и др*. Изотопные свидетельства палеозойского этапа эпигенетической переработки вендских отложений Русской платформы // Литология и полезные ископаемые. 2002. № 5. С. 525-534.

28. *Виноградов В.И., Головин Д.И., Буякайте М.И., Бурзин М.Б*. Этапы эпигенетических преобразований верхнедокембрийских отложений центральной части Русской платформы (по данным Rb-Sr и K-Ar изотопно-геохимических исследований) // Литология и полезные ископаемые. 2003. № 2. С. 209-214.

29. *Константинов В.М., Казаков А.А., Новиков В.М., Трубкин Н.В*. Золото в фосфоритах Кингисеппского месторождения Русской платформы // Отечественная геология. 2005. № 6. С. 48-51.

***Авторы*: С.Б.Фелицын,** *д-р геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник, felitsynsergey@gmail.com, https://orcid.org/0000-0003-3688-9326* (*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия*), **Н.А.Алфимова,** *канд. геол.-минерал. наук, доцент, https://orcid.org/0000-0003-4168-5176* (*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия*; *Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0