

ISSN 0494-7304 0082-1756

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI
TOIMETISED

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

759

ЛИТОЛОГИЯ ПЛАТФОРМЕННЫХ
ПОРОД ЭСТОНИИ

Труды по геологии

X



TARTU 1986

**ФТОР, СТРОНЦИЙ И РЕДКИЕ ЗЕМЛИ
В ФОСФОРИТАХ РАКВЕРЕСКОГО ФОСФОРИТОНОСНОГО РАЙОНА**

В.Х. Петерсель, А.Р. Лоог, Д.А. Минеев, О.И. Петунина

Геологическими работами за последние годы существенно расширены прогнозные ресурсы фосфоритов Раковереского фосфоритоносного района, они оцениваются около 1 млрд. тонн P_2O_5 .

Фосфоритоносная толща района (оболочные песчаники) распространяется на площади более тысячи кв. км и входит в состав пакерортского горизонта нижнего ордовика ($O_{1рк}$). Эти породы являются наиболее древними образованиями упомянутого отдела на северо-западе Русской платформы и залегают на размытой поверхности тискреской свиты условно нижнекембрийского возраста (C_{1ts}).

Фосфоритоносные отложения ($P_2O_5 \geq 3\%$), т.н. фосфоритовые руды или фосфориты, представляющие промышленный интерес, на севере района образуют Тоолсеское и Азериское месторождения. Южнее от них располагаются крупные залежи фосфоритов Кабалаского, Рягавереского и Ассамаллаского участков (месторождений) района (рис. 1). Последние образуют сплошную рудную залежь мощностью от 1,5–2 м до 8–12 м /Раудсеп, 1984/.

Раковереский фосфоритоносный район распространения ракушняковых фосфоритов уникален не только в Прибалтийско-Ладонском бассейне, но и во всем мире. Благодаря относительно простому геологическому строению фосфоритоносного района и рудной залежи, простым условиям залегания фосфоритов, а также принадлежности фосфоритов к типу руд, легко обогатимых, можно ракушняковые фосфориты отнести к числу наиболее важных в промышленном отношении генетических типов осадочных фосфатных руд.

Месторождения Раковереского фосфоритоносного района имеют большое значение для будущего. Интенсивное их освоение начнется только в конце нынешнего и в начале 21 столетия. К этому периоду существенно расширятся возможности и надобности комплексного использования в фосфоритах всех полезных сопутствующих компонентов. Несомненно возрастут так-

же требования к охране окружающей среды при добыче и переработке фосфоритов в удобрения и при использовании их в сельском хозяйстве.

Фтор (F), стронций (Sr) и редкоземельные элементы (РЗЭ), а также уран входят изоморфно в состав фторгидроксил-карбонатапатита, из которого состоят фосфатные створки оболит /Петерсель и др., 1981/. Эти элементы образуют обязательную геохимическую нагрузку в фосфатных минералах, накапливаются совместно с ними при обогащении. В фосфон-центрате их содержание существенно превышает марки базисных пород. В замкнутом круге: фосфорит-удобрение-почва-биосфера важное значение приобретает выяснение основных закономерностей распределения рассматриваемых элементов в фосфоритах. В первую очередь, в фосфатных минералах как в главных их концентраторах и носителях.

Рассматриваемые элементы по народнохозяйственному значению делятся на две группы. Попутное извлечение F и Sr из фосфонцентра не только освобождает получаемые удобрения от вредных для жизнедеятельности элементов, но позволяет и покрывать дефицит этих элементов в народном хозяйстве. Влияние РЗЭ на жизнедеятельность растений еще недостаточно изучено. Сырьевая база РЗЭ вполне обеспечена, но количественный рост потребности в них и качественное совершенствование комплексной переработки фосфатного сырья позволяет надеяться, что фосфориты со временем станут дополнительным важным сырьевым источником РЗЭ, во всяком случае для стран, лишенных собственного РЗ сырья /Altschuler et al, 1967, Минеев, 1974/.

В разрезе Тоолсеского, Кабалаского, Рягавереского и Ассамаллаского месторождений Раквереского фосфоритоносного района данные о средних содержаниях и основных закономерностях распределения F, Sr и РЗЭ приведены в табл. I, они же отражены на рис. 2 и 3.

Использованные в настоящей работе анализы выполнены современными химическими, рентгеноспектральными, спектрохимическими, атомноабсорбционными и др. методами. Определение F, TR_2O_3 , U_2O_3 и спектра Ln выполнено в лабораториях ИМПРЭ, ВИМСа и МГРИ, P_2O_5 , MgO, Fe_2O_3 и FeS_2 - в лаборатории Управления геологии Эстонской ССР. Качество и точность анализов удовлетворяет требованиям отраслевого стандарта Министерства геологии СССР ОСТ 4I-08-2I4-82.

Ранее было уже упомянуто, что основными носителями и

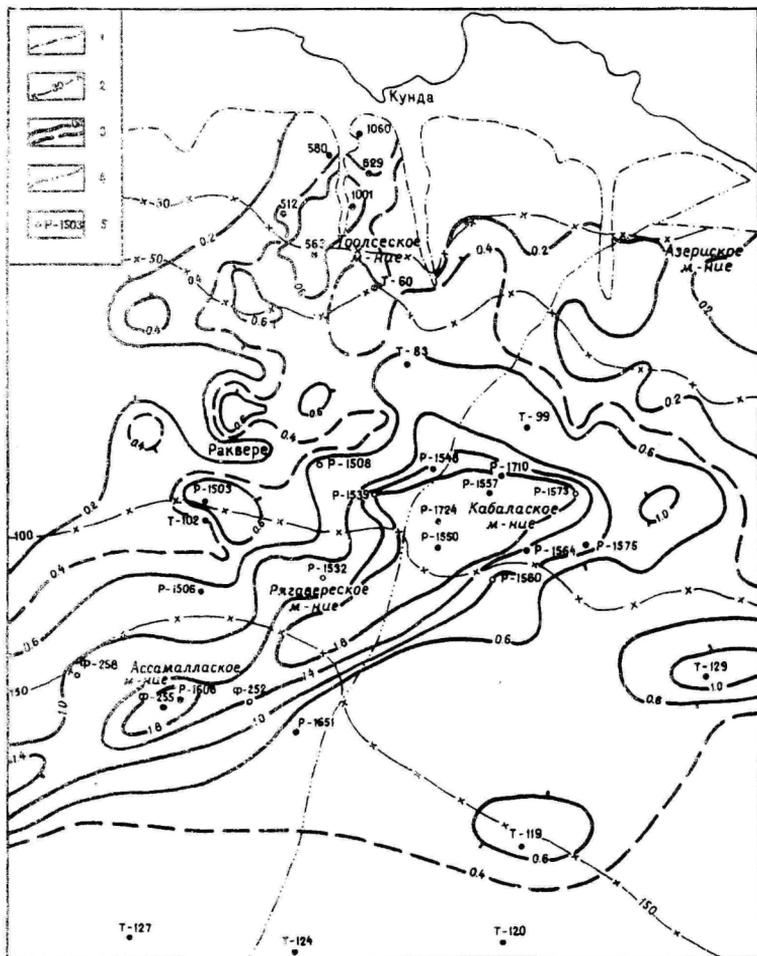


Рис. 1. Схема строения Рахверского
фосфоритоносного района

1 - граница выхода фосфоритоносных отложений под четвертичные отложения; 2 - изолиния глубины залегания фосфоритов; 3 - линия изопродуктивности фосфоритов; 4 - Азерское тектоническое нарушение; 5 - буровая скважина, ее номер.

концентраторами F, Sr и PЗЭ являются фосфатные створки оболуд и их обломки (детрит). Вследствие этого закономерности распределения F, Sr и PЗЭ в общих чертах повторяют закономерности распределения P_2O_5 в фосфоритах как по площади, так и по вертикальному разрезу фосфоритоносного района. F, Sr, PЗЭ и P образуют четко выраженную положительную геохимическую ассоциацию, между ними повсеместно существуют высокоположительные корреляционные взаимоотношения (табл. 2). Наряду со сказанным, в зависимости от общего содержания фосфатных минералов в фосфоритах в разрезе распределение каждого из перечисленных элементов имеет существенные различия.

Фтор. Содержание F в пластосечениях фосфоритов Раквереского фосфоритоносного района колеблется в больших пределах, от 0,45 до 2,07 % и превышает кларк осадочных пород по А. Виноградову /Краткий справочник, 1977/ соответственно от 9 до 41 раза (рис. 2). По вертикальному разрезу фоспласта пределы колебания F еще больше, от 0,34 % до 2,28 % в наиболее дифференцированном из изученных разрезов промпласта (скв. Р-1539, рис. 3). Пространственные закономерности распределения F в фосфоритах практически полностью повторяют закономерности распределения P_2O_5 в фосфоритоносном районе. Максимальное его содержание устанавливается в пределах месторождения Кабала и Ассамалла, в центральной части основного рудного тела (рис. 2), минимальные - в периферийных частях фосфоритоносной площади.

Отношение F/P_2O_5 повсеместно, независимо от абсолютного содержания P_2O_5 в фосфоритах, выдержанное и колеблется в узких пределах, от 0,082 до 0,098. Матрица коэффициента парной корреляции между F и P_2O_5 высокая положительная и в разрезе отдельных месторождений близкая к I (табл. 2). Если коэффициент вариации содержаний F и P_2O_5 в разрезе месторождений достаточно большой - 39-64 %, то коэффициент вариаций их отношений составляет лишь 10-16 % (табл. 2). Повсеместное индифферентное поведение отношения F/P_2O_5 еще раз подтверждает, что между содержаниями F и P_2O_5 в фосфоритах Раквереского фосфоритоносного района существует прямолинейная зависимость (рис. 4).

Стронций. Содержание Sr в пластосечениях фосфоритов Раквереского фосфоритоносного района неравномерное и колеблется также в больших пределах, от 694 до 3250 г/т (рис. 2). Оно превышает кларк осадочных пород до 7,2 раза. По

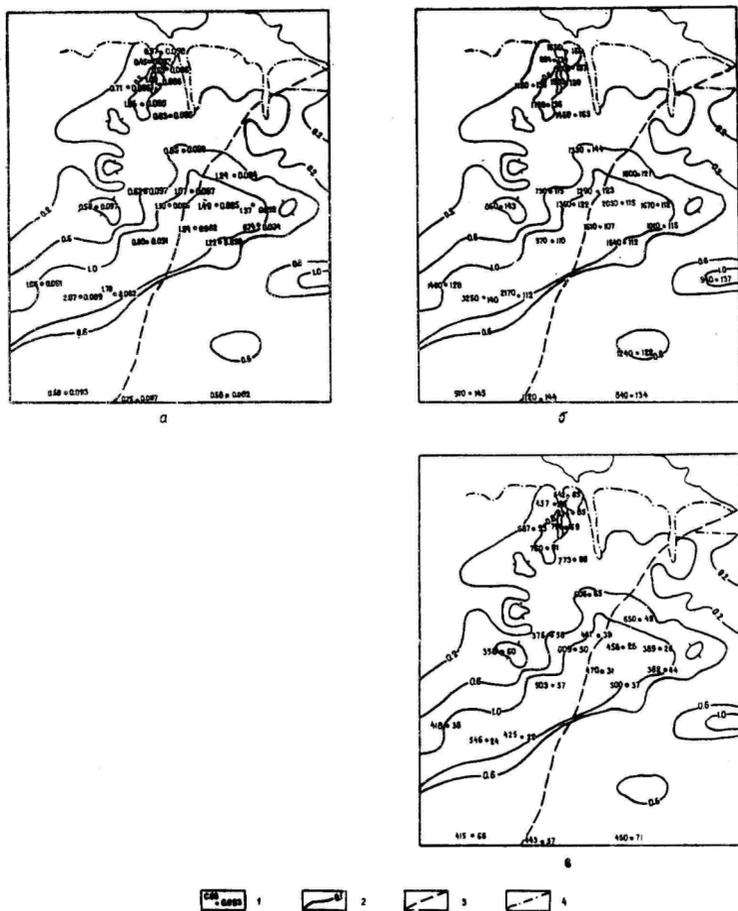


Рис. 2. Схема содержания $F(a)$, Sr (б) и $\Sigma TR_2O_3(v)$ в фосфоритах Раквереского фосфоритоносного района.

I - буровая скважина, слева средневзвешенное содержание, справа - отношение к P_2O_5 (F - %, Sr - г/т%; ΣTR_2O_3 - г/т%).

Таблица I

Содержание P_2O_5 , F, Sr и ΣTR_2O_3 в фосфоритах
Ракверского фосфоритоносного района

№ п.п.	№ скв.	Кол-во проб	Глубина за-легания промпласта, м		Мощность промпласта, м	Содержание, %		Содержание, г/т							О т н о ш е н и е		
			от	до		P_2O_5	F	Sr	ΣTR_2O_3	Y_2O_3	F		ΣTR_2O_3	Y_2O_3	Y_2O_3		
											P_2O_5	P_2O_5				P_2O_5	P_2O_5
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
М е с т о р о ж д е н и е Т о о л с е																	
1	Г-60	I				8,74	0,83	1450	773	150	0,095	165	88	17	0,19		
2	512	5	23,5	27,2	3,7	7,41	0,71	1150	687	170	0,096	155	97	23	0,25		
3	580	5	19,5	22,1	2,6	5,19	0,45	694	457	98	0,087	134	88	19	0,21		
4	563	4	31,8	34,2	2,4	12,5	1,06	1700	760	186	0,085	136	61	15	0,24		
5	629	6	16,5	19,9	3,4	7,30	0,63	1000	624	141	0,086	137	85	19	0,23		
6	1001	5	18,0	21,2	3,2	11,6	1,00	1500	796	194	0,086	129	69	17	0,24		
7	1060	4	6,8	8,8	2,0	9,91	0,97	1550	842	211	0,098	156	85	20	0,25		
М е с т о р о ж д е н и е К а б а л а																	
8	Т-99	I	68,4	70,0	1,6	13,17	1,24	1600	650	130	0,094	121	49	9,9	0,20		
9	Р-1550	10	93,1	99,9	6,8	15,04	1,24	1610	470	106	0,082	107	31	7,0	0,23		
10	Р-1557	12	77,0	84,5	7,5	17,73	1,49	2030	456	100	0,085	115	26	5,6	0,22		
11	Р-1560	4	100,0	103,3	3,3	13,66	1,22	1540	500	115	0,089	112	37	8,4	0,23		
12	Р-1573	9	72,8	78,6	5,8	14,95	1,37	1670	389	98	0,092	112	26	6,6	0,25		
13	Р-1575	7	77,0	83,1	6,1	8,77	0,74	1010	382	100	0,084	115	44	11	0,26		

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
М е с т о р о ж д е н и е Р я г а в е р е															
14	P-1503	10	101,3	109,4	7,4	6,01	0,58	861	358	86	0,097	143	60	14	0,24
15	P-1508	8	77,8	83,3	5,5	6,38	0,62	730	375	92	0,097	115	58	14	0,25
16	P-1532	7	126,0	131,7	5,7	8,81	0,80	970	503	129	0,091	110	57	9,9	0,26
17	P-1539	11	78,1	85,9	7,8	12,08	1,10	1350	609	145	0,086	122	50	12	0,24
18	P-1548	7	89,1	95,1	6,0	12,33	1,07	1290	481	108	0,087	123	39	5,8	0,22
19	T-83	1	59,0	62,5	3,5	9,26	0,86	1330	606	115	0,093	144	65	12	0,19
М е с т о р о ж д е н и е А с с а м а л л а															
20	ф-252	3	162,0	164,4	2,4	19,33	1,70	2170	560	135	0,088	112	29	7,0	0,24
21	ф-255	5	154,6	159,4	4,8	23,15	2,07	3250	703	157	0,089	140	30	6,8	0,22
22	ф-258	7	164,3	169,8	5,1	11,68	1,06	1490	540	122	0,091	128	46	10	0,23
23	T-127	4	185,9	188,3	1,8	6,25	0,58	910	415	104	0,093	145	66	17	0,25
24	T-124	3	197,6	199,1	1,5	7,76	0,75	1120	443	97	0,097	144	57	12	0,22
25	T-119	5	154,4	158,4	4,0	10,16		1240		112		122		11	
26	T-129	14	112,8	121,4	8,5	6,88		1940		85		137		12	

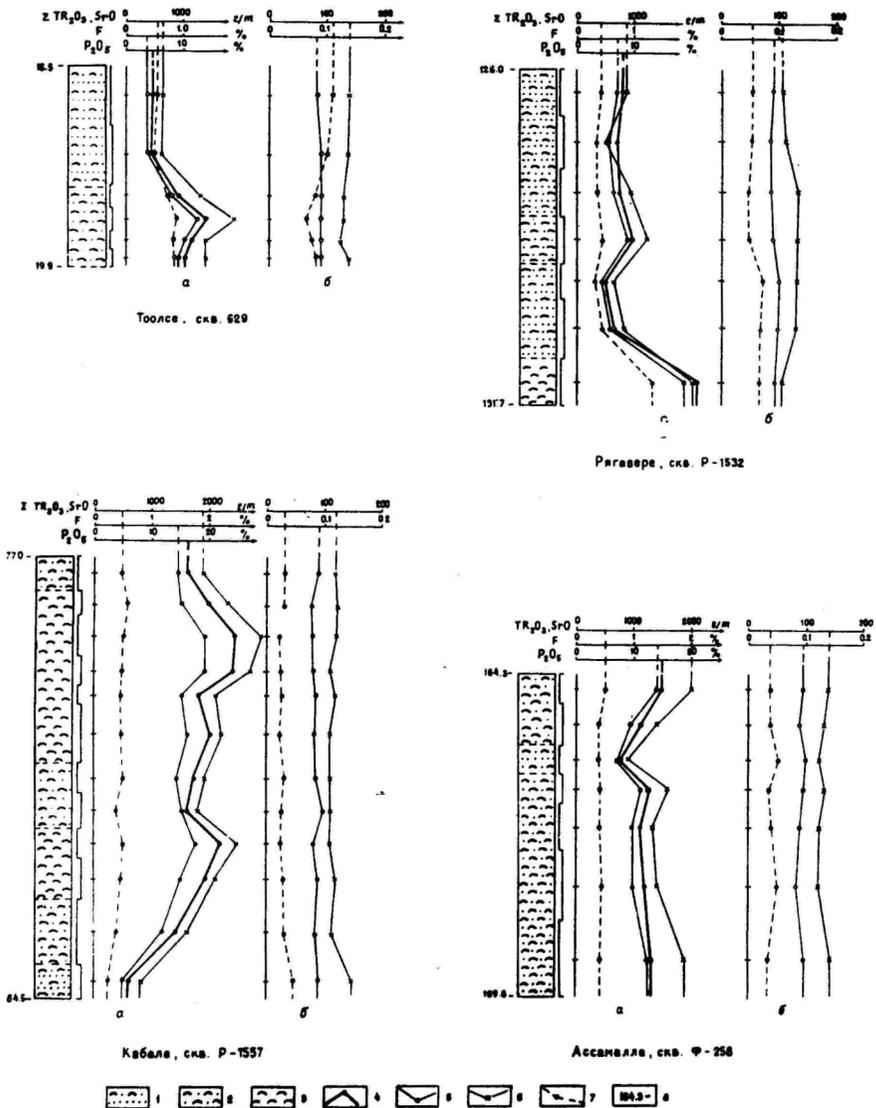


Рис. 3. Геолого-геохимические колонки фосфоритов
Раквереского фосфоритоносного района

I-3 - фосфориты (I - детритистый или ракушистый песчаник; 2 - детритовый или ракушечный песчаник; 3 - песчаный детритит или ракушняк); 4-7 - графики распределения (а) и отношения элементов к P_2O_5 (б) (4- P_2O_5 ; 5-F; 6-Sr; 7 - ΣTR_2O_3); 8 - глубина залегания фосфоритов

Таблица 2

Статистические характеристики и матрицы значений коэффициентов парной линейной корреляции между содержаниями элементов в фосфоритах Раквереского фосфоритоносного района

М е с т о р о ж д е н и е Т о о л с е

	P_2O_5	MgO	Fe_2O_3	FeS_2	F	Sr	ΣTR_2O_3	Y_2O_3	$\frac{F}{P_2O_5}$	$\frac{Sr}{P_2O_5}$	$\frac{TR_2O_3}{P_2O_5}$	$\frac{Y_2O_3}{P_2O_5}$
P_2O_5	-	-.395	-.086		-.978	-.969	-.936	-.935	-.161	-.240	-.780	-.668
MgO	.359	-										
Fe_2O_3	-.086	-.119	-									
FeS_2				-								
F	-.978	-.343	-.123		-							
Sr	-.969	-.322	-.116		-.990	-						
TR_2O_3	-.936	-.391	-.117		-.961	-.959	-					
Y_2O_3	-.935	-.346	-.137		-.959	-.961	-.984	-				
\bar{x}	9.98	0,31	1,32		0,89	1376	774	181	0,091	142	83	20
S	5,99	0,058	0,61		0,51	782	309	79	0,012	18	20	4,8
V	60	19	46		58	57	42	44	13	13	24	24

n = 29
 $r_{99} = \pm 0,437$
 $r_{95} = \pm 0,317$

М е с т о р о ж д е н и е К а б а л а

	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	FeS ₂	P	Sr	ΣTR ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	$\frac{P}{P_{205}}$	$\frac{Sr}{P_{205}}$	$\frac{\Sigma TR_{2O_3}}{P_{205}}$	$\frac{Y_{2O_3}}{P_{205}}$
P ₂ O ₅	-	-.06	-.483	-.267	-.968	-.976	-.692	-.619	-.334	-.441	-.606	-.850
MgO	-.06	-										
Fe ₂ O ₃	-.483	-.178	-									
FeS ₂	-.267	-.274	-.844	-								
P	-.968	-.089	-.537	-.298	-				n = 43			
Sr	-.976	-.038	-.428	-.234	-.939	-			r ₉₉ = ±.366			
TR ₂ O ₃	-.692	-.055	-.280	-.099	-.670	-.671	-		r ₉₅ = ±.264			
Y ₂ O ₃	-.619	-.260	-.246	-.099	-.575	-.583	-.697	-				
\bar{x}	14.40	0.77	0.97	0.31	1.25	1621	440	130	0.088	114	37	8.5
s	5.80	0.74	0.68	0.44	0.48	628	128	21	0.013	19	21	3.9
v	40	96	70	141	39	39	29	20	15	16	56	46

8

М е с т о р о ж д е н и е Р я г а в е р е

	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	FeS ₂	P	Sr	ΣTR ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	$\frac{P}{P_{205}}$	$\frac{Sr}{P_{205}}$	$\frac{\Sigma TR_{2O_3}}{P_{205}}$	$\frac{Y_{2O_3}}{P_{205}}$
P ₂ O ₅	-	-.563	-.288	-.383	-.987	-.967	-.914	-.903	-.221	-.352	-.521	-.500
MgO	-.563	-										
Fe ₂ O ₃	-.288	-.667	-									
FeS ₂	-.383	-.644	-.956	-								
P	-.987	-.558	-.271	-.371	-				n = 43			
Sr	-.967	-.609	-.260	-.349	-.956	-			r ₉₉ = ±.366			
TR ₂ O ₃	-.914	-.533	-.196	-.270	-.924	-.886	-		r ₉₅ = ±.264			
Y ₂ O ₃	-.903	-.552	-.205	-.276	-.912	-.842	-.975	-				
\bar{x}	9.61	0.54	1.09	0.91	0.88	1059	496	119	0.093	117	56	14
s	6.10	0.39	0.70	0.80	0.55	597	280	71	0.009	28	14	3.8
v	64	73	64	89	63	56	56	60	10	24	25	28

М е с т о р о ж д е н и е А с с а м а л л а

	P_{2O_5}	MgO	Fe_2O_3	FeS_2	F	Sr	ΣTR_2O_3	Y_2O_3	$\frac{F}{P_{2O_5}}$	$\frac{Sr}{P_{2O_5}}$	$\frac{\Sigma TR_2O_3}{P_{2O_5}}$	$\frac{Y_2O_3}{P_{2O_5}}$
P_{2O_5}	-	-.397	-.443		-.994	-.978	-.618	-.805	-.144	-.212	-.585	-.505
MgO	-.397	-										
Fe_2O_3	-.443	-.370	-									
FeS_2				-								
F	-.994	-.389	-.452						n = 22			
Sr	-.978	-.437	-.497		-.975	-			$r_{99} = \pm .492$			
TR_2O_3	-.618	-.499	-.538		-.617	-.652	-		$r_{95} = \pm .360$			
Y_2O_3	-.805	-.535	-.467		-.803	-.809	-.864	-				
\bar{x}	13,46	1,63	1,36		1,22	1,792	450	124	0,088	128	38	10
s	7,06	2,06	1,04		0,63	944	107	34	0,014	31	19	4,4
v	52	127	83		52	53	24	27	16	24	51	43

вертикальному разрезу фоспласта пределы колебания еще несколько больше (рис. 3), до 3600 г/т в скв. Ф-255.

Пространственные закономерности распределения Sr в фосфоритах повторяют главным образом закономерности распределения P_{2O_5} фосфоритоносного района. Коэффициенты вариации содержания Sr очень близки к коэффициентам вариации содержания P_{2O_5} в разрезе отдельных месторождений. Матрицы значения коэффициента парной корреляции на этих площадях (между P_{2O_5} и Sr) высоко положительные и приближаются к единице ($\geq 0,97$, табл. 2).

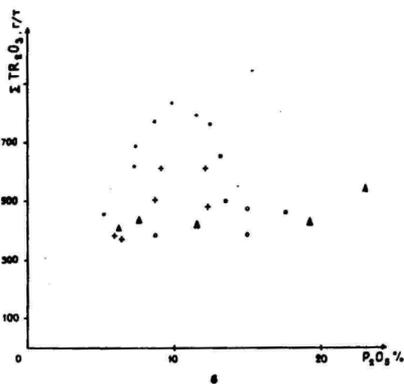
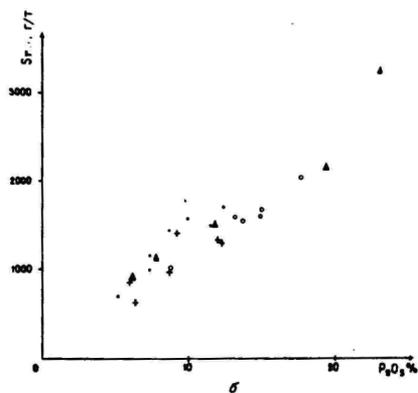
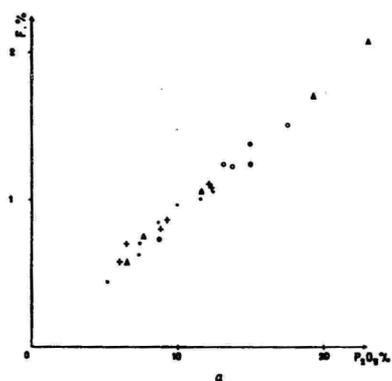
Содержание Sr (г/т) по отношению P_{2O_5} (%) на этой большой площади близкое, но несколько более изменчивое, чем фтора. Отношение Sr/P_{2O_5} в пластосечениях колеблется от 107 до 165, в разрезе отдельных скважин еще больше - от 79 до 200. Коэффициент вариации достигает 24 %. Отмечается тенденция, что в пластосечениях эпицентральной части основного рудного тела с увеличением общего содержания P_{2O_5} в рудах относительное содержание Sr к P_{2O_5} в ряде случаев незначительно уменьшается. Об этом свидетельствует также отрицательная корреляция между P_{2O_5} и отношением Sr/P_{2O_5} на упомянутой площади (табл. 2).

Лантаноиды и иттрий (P3Э). Среднее содержание ΣTR_{2O_3} в пластосечениях фосфоритов Раквереского фосфоритоносного района колеблется от 358 до 842 г/т, превышая кларк осадочных пород до 4,1 раза. По вертикальному сечению изученных разрезов ΣTR_{2O_3} колеблется в таких же пределах (рис. 3).

Пространственные закономерности распространения ΣTR_{2O_3} в фосфоритах только в разрезе отдельных месторождений в общих чертах повторяют закономерности распределения P_{2O_5} . Наиболее высокие абсолютные содержания ΣTR_{2O_3} отмечаются в пределах месторождения Тоолсе, наиболее низкие - в пределах месторождения Кабала (рис. 2).

В рассматриваемых месторождениях повсеместно между P_{2O_5} и ΣTR_{2O_3} отмечается однозначная положительная корреляция. Но оценки коэффициентов парной корреляции между этими компонентами по сравнению с F и Sr значительно снижены и колеблются в пределах 0,618-0,936 (табл. 2). Коэффициенты вариации содержания ΣTR_{2O_3} повсеместно меньше коэффициента вариации P_{2O_5} и колеблются в пределах 24-56 %.

Содержание TR_{2O_3} (г/т) по отношению к P_{2O_5} (%) в фосфоритах на площади Раквереского фосфоритоносного района колеблется в больших пределах, от 26 до 93 по пластосечениям



• 1 + 2 • 3 ▲ 4

Рис. 4. Зависимость содержания F (а), Sr (б) и ΣTR_2O_3 (в) от содержания P_2O_5 (по анализам табл. I)

Средневзвешенные содержания по скважинам месторождений: 1 - Тоолсе; 2 - Кабала; 3 - Рягавере; 4 - Ассамалда

(табл. 1), в разрезе отдельных скважин - еще больше. Коэффициент вариации отношения $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ по латерали изменчивый, большой и в пределах Кабалаского и Ассамалаского месторождений превышает коэффициент вариации $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$. Анализ отношения $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ свидетельствует, что наиболее высокие эти значения отмечаются на севере площади, в пределах месторождения Тоолсе, наименьшие - в пределах центральной части основного рудного тела. Как по площади, так и по разрезу отмечается относительное уменьшение отношения $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ по мере роста содержания P_2O_5 в фосфуде. Повсеместно между P_2O_5 и $\text{TR}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ наблюдается четкая отрицательная корреляция (табл. 2).

Для выяснения природы этого явления проведено изучение содержания Ln в монофракциях фосфатных створок оболит, отобранных из руд месторождения Ассамалла, содержащих P_2O_5 от 11,85 до 25,90 %. Содержание P_2O_5 в фосфатных створках относительно постоянное, обычно 33-35 % / Раудсеп, 1984'.

Результаты выполненных анализов сведены в табл. 3 и отражены на рис. 5. Они однозначно свидетельствуют, что содержание Ln в монофракциях створок оболит уменьшается с увеличением общего количества фосфатных створок или детрита (P_2O_5) в фосфоритах.

Спектр ΣTR по всей площади однотипный и выдержанный. Повсеместно как по пластосечениям, так и по отдельным пробам содержание Y_2O_3 в $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_5$ составляет 19-26 % (табл. 1) и не зависит от абсолютного содержания P_2O_5 в фосфоритах. Среди Ln 16 ± 3 % составляет La , 35 ± 4 % Ce (рис. 6, табл. 4). На диаграмме $\Sigma(\text{La} - \text{Nd}) - \Sigma(\text{Sm} - \text{Ho}) - \Sigma(\text{Er} - \text{Lu})$ (рис. 6) точки составов легких, средних и тяжелых Ln располагаются очень кучно, отличаясь от состава Ln осадочных пород несколько повышенным содержанием средних Ln , $\Sigma(\text{Sm} - \text{Ho})$. Всегда в спектре максимальными концентрациями в кларках осадочных пород выделяются Eu и Tm , минимальными - La и Yb , особенно Lu . Спектр Ln в фосфоритах Равереского фосфоритоносного района близок к спектру Ln в ракушняковых фосфоритах Сибирской платформы, а также в целом достаточно близкий к крупным фосфоритным осадочным месторождениям мира (Картау, Флорида, Алжир и др.). По составу Ln крупные месторождения фосфоритов мира отличаются от ракушняковых фосфоритов более повышенным содержанием La (20-31 %), нередко Lu и пониженным - Ce (25-33 %), а

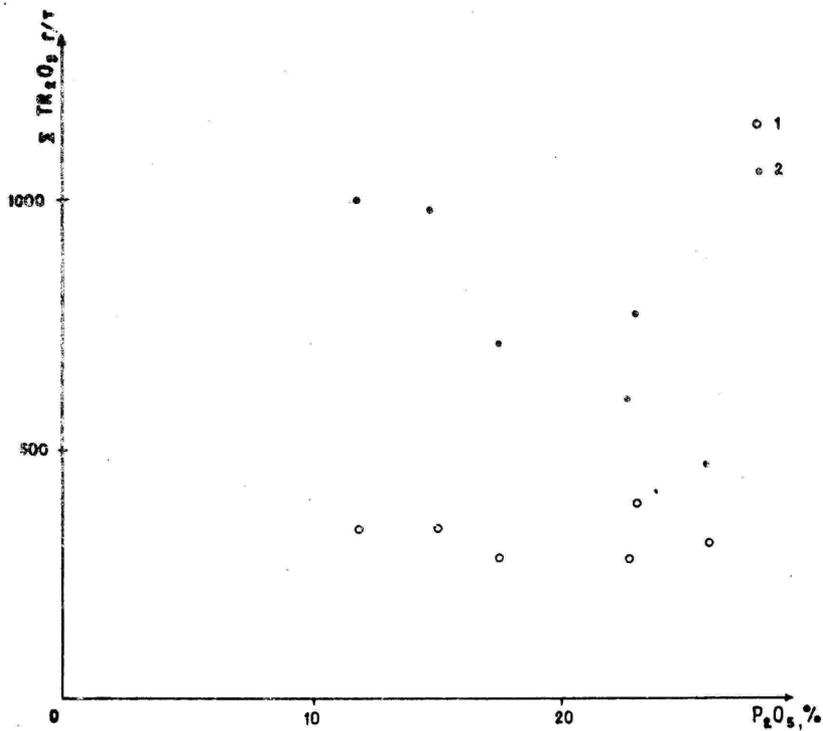


Рис. 5. Зависимость содержания Lp в створках обolid от абсолютного содержания фосфатных минералов (P_2O_5) в месторождениях Ассамалла
 1 - содержание Lp в фосфоритах; 2 - содержание Lp в створках обolid из соответствующих интервалов фосруд.

Таблица 3
Содержание PЗЭ и Sr в фосфоритах и в створках оболид
Ассамаллаского месторождения

№ п.п.	№ скважины	Глубина отбора штупных проб, м	Фосфориты		Створки оболид			
			P ₂ O ₅ %	ΣTR г/т	Sr г/т	ΣTR г/т	У г/т	У ΣTR
1	Ф-258	164,3	14,72	342	4650	980	261	27
2		166,0	17,49	281	5000	710	174	25
3		168,0	11,89	340	4750	1000	253	25
4	Ф-255	154,6	23,20	398	4100	710	158	22
5		156,3	22,82	292	4650	600	166	28
6		157,6	25,95	302	4850	470	166	31

также повышенным или пониженным содержанием единичных других Ln. Спектр Ln в фосфоритах Раквереского фосфоритоносного района отличается от спектра Ln неогенового костного детрита (скелетные и покровные части рыб) Казахстана явно повышенным содержанием средних Ln, Σ(Sm - Ho), он существенно отличается от спектра Ln океанической воды (рис.7, табл.5).

При современной технологии переработки фосфоритов на удобрения основными вредными компонентами являются MgO и соединения железа, Fe₂O₃, в т.ч. и FeS₂. Поведение F, Sr и PЗЭ в отношении этих вредных компонентов в фосфоритах разное. При низких и равномерных содержаниях MgO в фосфуде между ним и рассматриваемой группой элементов совместно с P₂O₅ наблюдается положительная корреляция (табл. 2). По мере увеличения дисперсии и среднего содержания MgO в фосфоритах матрицы коэффициентов парной корреляции переходят в нейтральные и однозначно отрицательные значения. Это свидетельствует, что в процессе роста створок оболид незначительная, но достаточно постоянная доля MgO, ориентировочно 3-5 % от содержания P₂O₅ в руде, вошла в состав створок оболид. При доломитизации фосфоритов содержание MgO в фосфудах неравномерно увеличивается.

По отношению к Fe₂O₃, в т.ч. и к FeS₂, F, Sr и PЗЭ, а также P₂O₅ ведут себя более неоднозначно. При пониженных содержаниях Fe₂O₃ между ними и упомянутыми элементами преобладают также положительные корреляционные тенденции. С ростом содержания в фосфоритах Fe₂O₃ они переходят в инертные и в отдельных случаях в отрицательные значения. По-видимому, так же, как и MgO, соединения железа переходят постоянно в состав створок оболид при их росте.

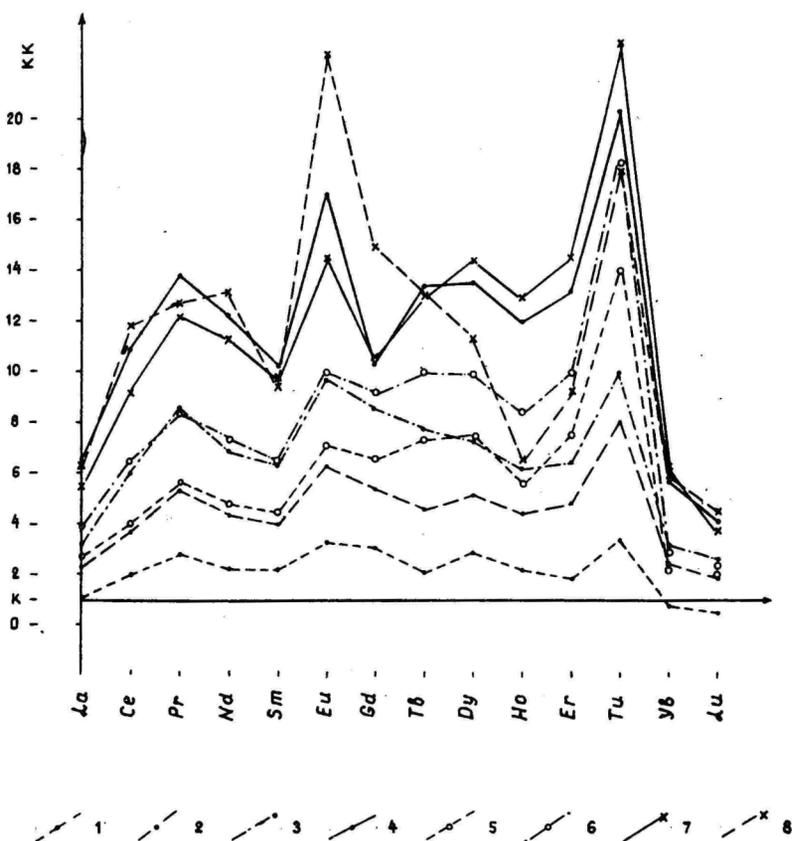


Рис. 6. Спектр лантаноидов в кларках осадочных пород

Лантаноиды в фосфоритах месторождения Тоулсе, содержащих P_2O_5 : 1) 3-7%; 2) 8-15%; 3) 16-22%; 4) в фосконцентрах, содержащих P_2O_5 18-30%.

Лантаноиды в створках месторождения Ассамалла: 5) из руд, содержащих P_2O_5 11-18%; 6) из руд, содержащих P_2O_5 22-27%.

Лантаноиды в фосфоритах месторождений: 7) Маарду; 8) Кингисепп.

Таблица 4

Спектр лантаномдов в фосфоритах Раквереского фосфоритоносного района

Наименование проб	Количество проб	P ₂ O ₅ %	TR %	С п е к т р														TR, %
				La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
М е с т о р о ж д е н и е Т о о л с е																		
Фосфориты	4	< 7	0,027	16,1	37,1	5,27	18,7	5,20	1,23	7,47	0,72	4,75	0,82	1,71	0,32	0,83	0,14	
- " -	5	8-15	0,052	17,3	36,4	5,14	18,8	4,98	1,22	6,66	0,79	4,34	0,85	2,40	0,39	1,40	0,25	
- " -	3	16-22	0,081	15,7	37,3	5,33	19,5	5,00	1,20	6,87	0,77	4,03	0,75	1,97	0,31	1,13	0,22	
Фосконцентраты	2	~ 29	0,145	17,9	37,6	4,75	19,5	4,60	1,15	4,60	0,80	4,20	0,85	2,25	0,35	1,20	0,20	
М е с т о р о ж д е н и е А с с а м а л д а																		
Монофракция створок оболочек из руд, содержащих P ₂ O ₅ : 11,85-17,66 %	3	36	0,090	17,3	35,7	4,67	18,7	4,47	1,13	6,50	1,03	5,07	0,93	2,80	0,51	1,00	0,19	
	3	36	0,059	17,4	33,6	4,50	18,1	4,83	1,20	7,27	1,13	5,73	0,98	3,17	0,59	1,13	0,25	
М е с т о р о ж д е н и е М а а р ц у																		
Фосконцентрат	1	26,00	0,130	17,0	35,4	4,7	19,9	4,9	1,1	5,2	0,9	5,0	1,0	2,8	0,5	1,4	0,2	
М е с т о р о ж д е н и е К и н г и с е п п																		
Фосконцентрат	1	28,2	0,15	16,4	39,3	4,2	20,2	4,1	1,5	6,9	0,5	3,4	0,4	1,5	0,3	1,2	0,2	

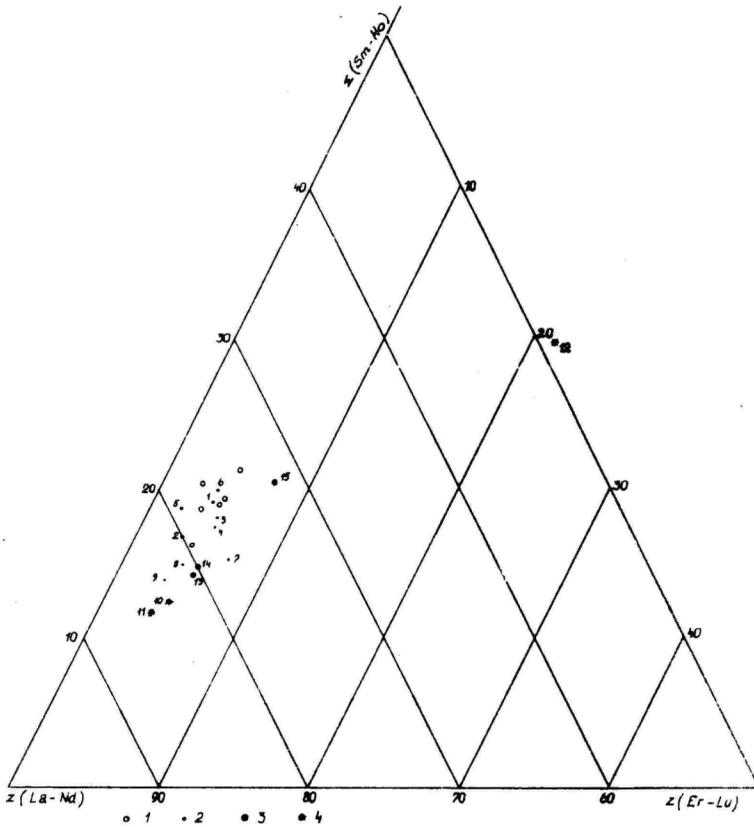


Рис. 7. Соотношение лантаноидов в фосфоритах и в субплатформенных гранитоидах Юго-Западной Финляндии

1 - фосфориты Раквереского фосфоритоносного района (по табл. 4); 2 - осадочные фосфориты (табл. 5); 3 - субплатформенные граниты Юго-Западной Финляндии (табл. 5); 4 - кларковые содержания.

Таблица 5

Спектр Ln в осадочных фосфоритах и субплатформенных гранитах Южной Финляндии

№ п.п.	Наименование фосфоритов, пород	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Ф О С Ф О Р И Т Ы															
1	Ракушняковье, Раквереского района	16,9	36,3	4,94	18,9	4,85	1,19	6,56	0,87	4,69	0,86	2,38	0,41	1,11	0,21
2	Ракушняковье, Кингисепского месторождения	16,4	39,3	4,2	20,2	4,1	1,5	6,9	0,5	3,4	0,4	1,5	0,3	1,2	0,2
3	Ракушняковье, Маардуского месторождения	17,0	35,4	4,7	19,9	4,9	1,1	5,2	0,9	5,0	1,0	2,8	0,5	1,4	0,2
4	Пастовые, Каратау ^X	23,8	27,5	5,2	21,3	5,0	0,6	6,2	0,6	4,3	0,7	2,5	0,3	1,7	0,5
5	Желваковье, Русская платформа ^X	19,7	44,7	3,9	20,9	2,8	0,3	2,9	0,3	2,1	0,3	1,0	0,1	0,9	0,1
6	Ракушняковье и ракушняково-зернистые, Сибирская платформа ^X	12,0	41,8	3,6	19,0	5,6	1,4	6,5	0,6	5,0	0,5	1,8	0,3	1,4	0,5
7	Флорида, США ^X	31,4	25,1	6,3	14,7	6,3	0,9	3,0	0,9	3,4	0,9	4,4	0,4	1,7	0,6
8	Алжир ^X	21,7	33,3	5,2	20,8	5,0	1,1	4,1	0,6	3,4	0,7	2,0	0,3	1,5	0,3
9	Костный дендрит (неоген) ^X	22,5	31,6	3,3	19,7	3,9	0,7	5,6	0,6	2,8	0,3	1,7	0,1	1,3	0,3
10	Кларк осадочных пород	27,6	34,5	3,45	15,9	4,49	0,69	4,49	0,62	3,11	0,69	1,73	0,17	2,07	0,48

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
II	Кларк кислых интрузивных пород	23,3	38,8	4,65	17,8	3,49	0,58	3,49	0,97	2,60	0,78	1,55	0,12	1,55	0,39
I2	Кларк океанической воды	28,1	12,6	5,83	2,23	4,08	10,7	5,83		7,09	2,14	5,83	0,97	4,85	9,71
I3	Гранит Финляндии "Лва"xx	25,5	34,0	8,47	12,8	4,29	0,79	5,09	0,79	2,60	0,79	2,15	-	2,15	0,79
I4	Гранит Финляндии "Обнес"xx	22,4	37,3	5,17	15,0	4,48	0,69	5,98	0,69	2,30	0,69	2,30	0,69	1,50	0,69
I5	Гранит Финляндии "Онас"xx	12,0	29,9	6,0	24,0	6,0	1,0	6,0	1,2	5,0	1,2	3,0	0,6	2,9	1,2
		<u>С о д е р ж а н и е I₂, г/т</u>													
I6	Гранит "Мярьямаа"	439	832		304	28	5,8		0,68					7,0	1,2
I7	Габбро "Сигула"	148	236		67	20	2,5		0,46					3,8	0,79

x по Д.А. Минееву /1974/

xx по Sahama, Vähatalo, 1941 /Геохимия, ..., 1964/

О поведении F, Sr и P_2O_5 в фосфоритах в процессах обогащения дают представление результаты исследований, сведенные в табл. 5 и отраженные на рис. 8. К сожалению, лабораторные анализы выполнены из разных навесок пробы и плохо сопоставимы. Но, несмотря на это, приведенные данные свидетельствуют, что содержание F по отношению к P_2O_5 повсеместно постоянно и, следовательно, F практически полностью сконцентрирован в фосфатном веществе. Относительное содержание Sr также достаточно постоянно, но оно увеличивается в шламах и хвостах обогащения. По-видимому, часть Sr, хотя и ничтожная, связана с другими минералами. Содержание Sr в хвостах обогащения низкое, 50-340 г/т и кроме концентрации его в фосфатных минералах оно обусловлено кларковыми содержаниями Sr в песчаниках, в которых отношение Sr/P_2O_5 еще существенно больше. Аналогичная картина наблюдается также при распределении PЗЗ в ходе обогащения фосфоритов. Но ввиду того, что содержание ΣTK_2O_3 в фосфатных створках отличается и зависит, главным образом, от места отбора пробы, а также от абсолютного содержания фосфатных минералов в ней, относительное содержание ΣTK_2O_3 в продуктах обогащения фосфоритов существенно отличается.

Ракушнякковые фосфориты образуют самостоятельную рудную формацию, генезис и палеогеографические условия накопления которых несомненно имеют свои специфические черты. Как горная порода, фосфориты состоят из двух главных компонентов разного генезиса - аллохтонного кварца алевроитовой и песчаной размерности и биогенных фосфатных створок беззамковых брахиопод от целых створок до детрита алевроитовой размерности. Другие компоненты, глинистые минералы, минералы железа и др. как породообразующие минералы значения не имеют. Локально повышенное содержание доломита, а также кальцита, во всяком случае частично носит явно более поздний наложенный характер по сравнению с накоплением кварца и фосфатных раковин.

Приведенный в предыдущих разделах фактический материал однозначно свидетельствует, что большая часть F, Sr и PЗЗ сконцентрирована в фосфатных минералах, в которых их содержание примерно на 20 % выше, чем в фосфатных концентратах с содержанием P_2O_5 28-30 % (табл. 6). Доля этих элементов, содержащихся в терригенной части фосфоритов, на закономерности их распределения в фосфоритах заметного влияния не оказывает. Поэтому основные закономерности и отличия в содержании и

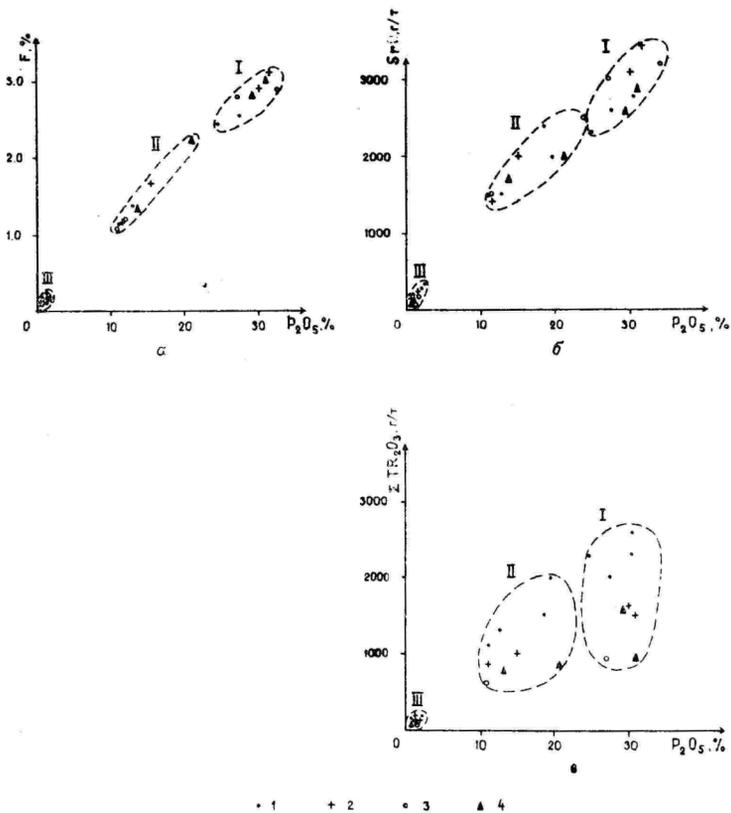


Рис. 8. Зависимость содержания F (а), Sr (б) и TR_2O_3 (в) от содержания P_2O_5 в продуктах обогащения фосфоритов Раквереского фосфоритоносного района
 Поля: I - фосконцентраты; II - шламы; III - хвосты обогащения.
 Месторождения фосфоритов: I - Тоулсе; 2 - Рядавере; 3 - Кабала; 4 - Ассамалла

закономерности распределения рассматриваемых малых элементов в фосфоритах, по-видимому, обусловлены существенно повышенным их содержанием в палеобассейне в растворенном состоянии, а также "изоморфемкостью" фосфатных створок беззамковых брахиопод в отношении этих элементов на стадии их роста. Только этим реально объяснить, что по сравнению со средним содержанием рассматриваемых элементов в неорганической части живых организмов /Vinogradov, 1954/ фосфатные створки оболид обогащены F в 102 раза, Y - в 35 раз, Fe - в 4,4 раза, P - в 3,4 раза и Sr - в 2,5 раза (табл. 7).

Из приведенного выше фактического материала и литературных сведений /Фосфатоносные, ..., 1979/ вытекает, что содержание F в фосфатных минералах створок оболид не только Раквереского фосфоритоносного района, но и в Прибалтийско-Ладожском бассейне в целом выдержанное и не зависит от абсолютного содержания фосфатных минералов как по горизонтальному, так и по вертикальному направлениям. Видимо, в пределах бассейна содержание растворимого F было достаточно высоким, позволяющим полностью заполнить данным элементом изоморфемкость створок в ходе их роста даже в стадии их максимального накопления. Содержание Sr в палеобассейне, однако, было невысоким и уже на участках максимальной концентрации створок ощущался его дефицит. "Изоморфемкость" фосфатных створок на стадии их роста в отношении Sr осталась частично не заполненной из окружающей среды.

Концентрация PЗЭ в фосфоритах находится в зависимости как от площадного распространения фосфоритов, так и от абсолютного содержания фосфатных минералов в фосфоритах. Вполне закономерный характер распределения относительного содержания ΣTR_2O_3 и выдержанность спектра ΣTR_2O_3 в фосфоритах свидетельствует, что существенного переноса и перемещения фосфатных створок в палеобассейне на стадиях роста и жизни беззамковых брахиопод, а также в процессах осадконакопления не намечалось. Несомненно, в палеобассейне осуществлялся дефицит PЗЭ, и "изоморфемкость" створок оболид на стадии их роста этими элементами осталась незаполненной даже в пределах месторождения Тоолсе, где содержание их в створках наивысшее. Характерно, что спектр PЗЭ на всей площади Раквереского фосфоритоносного района выдержан и в створках оболид не наблюдается избирательной концентрации каких-либо из рассматриваемых PЗЭ.

Содержание избранных элементов в продуктах обогащения фосфоритов
Ракверского фосфоритно-песчаного района

Таблица 6

№ п.п.	№ скв.	№ проб	Место отбора (месторождение)	Инд. про-дукт. обога-щения	Содержание, %					Содержание, г/т					Отношение			
					P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₂	P	Si	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Si ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1		T-35	Тонкое	к	24.33	0.80	2.81	0.45	2.43	2300	2300	410	0.099	95	94	17	0.18	
					10.96	0.68	4.44	0.94	1.16	1500	1100	220	0.106	137	95	20	0.20	
2		T-7	Тонкое	к	0.73	0.21	0.02	0.37	0.12	140	120	20	0.16	192	164	21	0.17	
					27.50	1.60	2.40	2.43	2.55	2600	2000	480	0.093	95	73	17	0.24	
3		T-9	Тонкое	к	12.77	1.15	2.95	2.10	1.40	1500	1300	280	0.11	117	101	22	0.22	
					1.25	0.15	0.78	0.29	0.12	140	120	20	0.09	133	114	19	0.17	
4		T-10	Тонкое	к	30.33	0.53	2.24	2.41	3.15	2800	2300	450	0.103	92	76	15	0.20	
					18.50	0.53	3.26	2.51	1.87	2400	1500	330	0.101	130	82	18	0.22	
5	p-1564	T-29	Кабала	к	1.93	0.04	0.85	0.59	0.24	290	190	30	0.12	150	98	16	0.16	
					30.65	0.83	1.86	1.80		2800	2600	480		92	85	16	0.18	
6	p-1724	ПТ-26	Кабала	к	19.62	0.75	2.79	1.92	2000	2000	390		102	102	20	0.20		
					2.17	0.06	0.70	0.53		360	190	60		138	77	24	0.32	
7	p-1710	ПТ-58	Кабала	к	27.03	3.08	1.55	0.24	2.77	3000	930	210	0.103	111	34	78	0.23	
					10.89	2.67	2.97	0.27	1.05	1500	650	110	0.096	138	60	10	0.17	
8	p-1506	T-20	Рягавере	к	0.43	0.17	0.65	0.09	0.06	50	60	20	0.140	116	140	46	0.33	
					34.16					3200		350		94	10			
9	T-102	T-48	Рягавере	к	23.83					2500		270		105		11		
					1.20					200		20		167		17		
10	p-1608	T-12	Ассамалка	к	33.12				2.85			170	0.086			5.1		
					12.15				1.20			90	0.099			7.5		
11	p-1651	T-18	Ассамалка	к	1.40				0.16			20	0.114			14		
					31.50	2.17	2.28	2.13	3.40	3400	2000	360	0.096	108	63	12	0.18	
12	p-1651	T-18	Ассамалка	к	10.31	0.87	4.24	0.86	1.10	1400	870	170	0.097	124	77	15	0.24	
					0.83	0.19	0.86	0.47	0.08	120	110	30	0.096	144	133	36	0.27	
13	p-1651	T-18	Ассамалка	к	30.12	1.41	2.71	2.55	2.90	3100	1600	380	0.096	103	53	13	0.24	
					15.17	0.83	3.33	1.34	1.57	2000	1000	270	0.103	132	66	18	0.27	
14	p-1651	T-18	Ассамалка	к	1.52	0.11	1.01	0.59	0.13	200	110	20	0.086	132	73	13	0.18	
					31.13	1.60	1.02	0.30	3.00	2900	930	220	0.096	93	30	7.1	0.24	
15	p-1651	T-18	Ассамалка	к	21.03	0.83	2.65	0.18	2.28	2000	880	190	0.107	95	42	9.4	0.22	
					0.85	0.13	0.83	0.09	0.09	100	70	20	0.082	116	83	23	0.28	
16	p-1651	T-18	Ассамалка	к	28.90	1.18	1.83	1.56	2.77	2600	1600	350	0.096	100	55	12	0.22	
					13.29	0.92	3.63	0.78	1.33	1700	830	220	0.100	128	62	17	0.27	
17	p-1651	T-18	Ассамалка	к	0.45	0.08	0.73	0.36	0.06	80	100	20	0.13	178	222	44	0.20	

* к - фосфофосфат, ш - шлам, х - хвосты обогащения

Анализ содержания P, F, Sr и PЗЭ, а также Mg и Fe в ракушняковых фосфоритах бассейна позволяет предположить, что специфические палеографические условия и химический состав воды в палеобассейне создавали благоприятные условия для аномально-массового развития сравнительно бедной и однообразной по составу фауны беззамковых брахиопод.

Фосфоритоносные отложения Прибалтийско-Ладожского бассейна ассоциируют с металлонесными керогенсодержащими алевролитами и аргиллитами черносланцевой формации, они перекрываются глауконитовыми песчаниками, в которых также установлено повышенное содержание P. Простые расчеты свидетельствуют, что доля P, сконцентрированного в месторождениях фосфоритов, определяется первыми процентами от общего P в фосфоритоносных отложениях. Привнос такого количества P в палеобассейн в процессе осадконакопления с поверхностными водами нереален. Трудно предполагать также привнос P и постоянно сопутствующих ему малых элементов по площади в большой, но мелководный палеобассейн с помощью апвеллинга. Геохимические характеристики фосфоритов не противоречат мнению С. Риггс /Riggs, 1980/, предполагавшего существование благоприятных условий для аномально-массового развития беззамковых брахиопод в связи с притоком в палеобассейн обогащенных P, F, Sr, PЗЭ, Fe и др. элементами подводных гидротерм из глубинных источников через трещиноватые зоны платформенной активизации северо-запада Русской платформы в стадии каледонского орогенеза. Одна из таких широких зон каледонской активизации прослеживается в субширотном направлении вдоль южного берега Финского залива от острова Хийумаа на западе через Кохила-Аэгвйду-Ульясте в район Нарвского водохранилища и далее на восток-северо-восток.

В пределах Эстонии она выделяется нарушением нормального залегания осадочных пород, нередко водно-гелиевыми аномалиями, а также линеаментами на аэро- и космофотоснимках. В кристаллическом фундаменте она совпадает с Волховской зоной глубинных нарушений и ее продолжением на запад /Карта, ..., 1981/ и в Западной Эстонии подтверждена глубоководной сейсмикой /Булин, 1978/. Предполагается, что приток в палеобассейн богатых избранными элементами подводных гидротерм обусловил в палеобассейне не только повышенную концентрацию P, F, Sr, PЗЭ и др. элементов, но и создал относительно кратковременные благоприятные условия для массового развития только узкой группы фауны беззамковых брахио-

Таблица 7

Содержание избранных элементов в неорганической части живого вещества /Vinogradov, 1954/,
в фосфоритах и в породах формации анортозит-рапакиви

№ п.п.	Элемент	Среднее содержание на неорганич. часть живого вещества, %	Фосфориты месторождения Тоолсе, %			Коэффициент концентрации в створках	Породы формации анортозитрапакиви, %	
			фосруды	фосконцентраты	расчетные содержания в створках		гранитоиды массива Мярьямаа	Габбро массива Сигула
1	P	4,60	4,39	12,31	15,73	3,42	0,15	0,58
2	Ca	32,85	10,62	28,29	36,15	1,10	2,20	5,83
3	Mg	2,63	0,19	0,94	1,17	0,44	0,88	2,65
4	Fe	0,66	0,92	2,33	2,89	4,38	4,10	10,25
5	F	0,033	0,89	2,71	3,36	10,18	n.0.1	0.34
6	Sr	0.131	0.117	0.263	0.326	2.49	0.041	0.101
7	Y	0.0013	0.0145	0.0364	0.0450	34.69	0.008	0.004
8	TR	0.066	0.0666	0.1568	0.1950	-	>0.16	>0.05

под, ракушки которых образованы минералами группы фторапатита. Образовавшиеся палеогеографические условия для жизнедеятельности других широкораспространенных групп нижнесредовикской фауны были неблагоприятны.

Наиболее вероятными источниками гидротерм служили раскрявшиеся в ходе каледонской тектонической активизации северо-запада Русской платформы глубинные источники, генетически связанные с протерозойскими субплатформенными магматическими очагами гранитоидов и габброидов формации анортосит-рапакиви. Это подтверждается совпадением контрастно-повышенной положительной геохимической ассоциации элементов (P, F, Sr PЗЭ и др.) в фосфоритах и интрузивных породах упомянутой формации в Северной Эстонии и Южной Финляндии (табл. 7), а также спектром La (табл. 5).

Л и т е р а т у р а

- Будин Н. Результаты инструментальных сейсмологических исследований в эпицентральной зоне Осмуссаареского землетрясения // Изв. АН ЭССР. Геология. - 1978. - № 27/3. - С. 96-102.
- Карта разломов территории СССР и сопредельных стран. - М.: ГУГК, 1980.
- Краткий справочник по геохимии. - М.: Недра, 1977. - 183 с.
- Минеев Д.А. Лантаноиды в рудах. - М.: Наука, 1974. - 239 с.
- Петерсель В., Минеев Д., Лоог А. О минералогии и геохимии оболовых песчаников и диктионемовых сланцев Северной Эстонии // Уч. зап. / Тарт. ун-т. - 1981. - Вып. 561: Труды по геологии. - Т. IX. - С. 30-48.
- Раудсеп Р.В. Литология продуктивной толщи в Раквереском фосфоритоносном районе Эстонской ССР: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. - Таллин: ИГ АН ЭССР, 1984. - 28 с.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. - М.: Наука, 1964. - Т. I: Геохимия редких элементов. Лантаноиды. - С. 210-283.
- Фосфатоносные отложения ордовика Прибалтики. - М.: Недра, 1979. - 130 с.
- Altschuler Z., Berman S., Cuttita F. Rare earths in phosphorites - geochemistry and potential recovery // Geol. Surv. Profess. Paper - 1967. - N 575b. - P.
- Riggs S.R. Tectonic model of phosphate genesis // Fertilizer

mineral potential of Asia and the Pacific Honolulu.-
E-W Resource Syst. Inst., 1980. - P. 159-190.

Vinogradov A. Elementary chemical composition of marine
organisms. - New Haven, 1954.

FLUORINE, STRONTIUM AND RARE-EARTHS IN THE PHOSPHORITES OF RAKVERE PHOSPHORITE DISTRICT

V. Petersell, A. Loog, D. Mineyev,
O. Petunina

S u m m a r y

The distribution of fluorine, strontium and rare-earths in the phosphorites of Rakvere Phosphorite District is presented (Tables 1 - 4).

It has been established that a great part of F, Sr and rare-earths is concentrated into phosphate minerals (Table 5). The share of these elements in the terrigenous part of phosphorites does not affect the regularities of their distribution in phosphorites. The main regularities of distribution are related to both their concentrations in the paleobasin in dissolved state and syngenetic isomorphic displacement in the lattice of phosphate mineral, of which the shells of inarticulated brachiopods consist.