

Уран и редкоземельные элементы в диктионемовых сланцах Прибалтийского бассейна (Кайболово-Гостилицкая площадь)

В.И. Вялов^{1*}, Т.А. Дю², Е.П. Шишов¹

¹Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург, Россия

²Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

В работе представлены результаты многолетних исследований диктионемовых сланцев (ДС) Прибалтийского бассейна (Ленинградская обл., Кайболово-Гостилицкая поисковая площадь) на уран и редкоземельные элементы (РЗЭ) – в качестве перспективного нетрадиционного источника дефицитного стратегического сырья для энергетики и целого ряда важнейших отраслей промышленности. Приведены новые данные по вещественно-петрографическому составу и металлоносности ДС, актуализированы и дополнены сведения по особенностям уранового оруденения ДС. Детализированы особенности распространения урана в пласте ДС по площади и в разрезе по профилям скважин. Впервые представлены данные по концентрациям РЗЭ в ДС, полученные на большом аналитическом материале (672 проб). Отмечены особенности распределения РЗЭ по площади поискового участка и в разрезе осадочной толщи по профилям скважин. Проведено дополнительное изучение минеральных примесей ДС по новой методике площадного сканирования препаратов электронно-зондовым микроанализатором с применением программного модуля Feature. Уточнены корреляционные связи между концентрациями урана и РЗЭ с другими микро- и макроэлементами, в том числе изучены связи урана и РЗЭ с C_{org} , описаны разнообразные формы нахождения урана и РЗЭ в ДС, показана роль органического вещества в их концентрации, детализированы условия формирования уранового и редкоземельного оруденения в черных сланцах. Оценено содержание урана в ДС в пределах отдельных участков Кайболово-Гостилицкой площади, уточнена стоимостная оценка возможных извлекаемых промышленных запасов потенциального рудного сырья изученных остродефицитных металлов. Обосновано положение о том, что минерально-сырьевая база урана и РЗЭ в России может быть значительно увеличена за счет их наличия в ДС Прибалтийского осадочного палеобассейна в условиях развитой инфраструктуры средней полосы Российской Федерации.

Ключевые слова: диктионемовые сланцы, черные сланцы, металлоносность, оруденение в черных сланцах, уран, редкоземельные элементы, прогнозные ресурсы

Для цитирования: Вялов В.И., Дю Т.А., Шишов Е.П. (2024). Уран и редкоземельные элементы в диктионемовых сланцах Прибалтийского бассейна (Кайболово-Гостилицкая площадь). *Георесурсы*, 26(1), с. 3–19. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.3>

Введение

Углеродистые водно-осадочные горные породы, так называемые черные сланцы, на протяжении долгого времени представляют огромный интерес для геологов. Черные сланцы – углеродсодержащие глинистые, карбонатно-терригенные, кремнистые, обычно рассланцованные породы, часто обогащенные рудными элементами. Черносланцевые образования залегают в отложениях разных осадочных фаций (озерных, дельтовых, литоральных, лагунных, мелководно- и депрессионно-шельфовых, континентального склона и подножия и, возможно, даже батинальных). Черные сланцы формировались в гумидных и в аридных климатических обстановках (Юдович, Кетрис, 1988). Черные сланцы могут являться стратонами, позволяющими маркировать некоторые эпохи в истории

стратисферы, по ним довольно часто удается скоррелировать разрезы удаленных регионов, с ними нередко связаны резкие изменения численности и таксономического разнообразия ископаемой флоры и фауны (Zheng et al., 2020; Ofili et al., 2022). Важнейшей особенностью черных сланцев является факт наличия в этих осадочных образованиях мощных геохимических аномалий U, Mo, V, Re, Se, Zn, Cu, Hg и ряда других редких и ценных элементов. В черносланцевых формациях мира известны также и промышленные скопления урана, благородных и цветных металлов (Беленицкая и др., 2015 и др.). Поэтому в последнее время в связи с возрастающими потребностями ряда отраслей промышленности и развитием новых технологий черные сланцы активно рассматриваются в качестве нового перспективного нетрадиционного источника руд остродефицитных (критических) металлов. При этом особое значение имеют элементы, наиболее востребованные в «зеленой» энергетике: уран и редкоземельные элементы (РЗЭ) – для атомных электростанций, генераторов ветряных турбин, гибридных автомобилей, перезаряжаемых батарей. Незаменимы РЗЭ в современных военных

* Ответственный автор: Владимир Ильич Вялов
e-mail: vi_vialov@mail.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

технологиях, приборах ночного видения, высокоточном вооружении, навигационном оборудовании, мобильных телефонах, телевизорах и др. К редкоземельным металлам относятся лантаноиды, иттрий и скандий. Традиционно лантаноиды подразделяются на две группы: цериевую и иттриевую, которые по-разному распространены в горных породах и рудах месторождений.

Однако вопросы условий формирования черносланцевых рудоносных толщ, генезиса развитого в них оруденения, в т.ч. уранового, и редкоземельной минерализации, относятся к числу недостаточно изученных (Неручев, 2007 и др.).

Образованные от среднего кембрия до позднего ордовика черносланцевые осадочные образования, богатые органическими веществами, известны на обширной территории Северной Европы под разными названиями (рис. 1).

В Швеции – это квасцовый сланец (Andersson et al., 1985) в районе Осло (Henningsmoen, 1960) и Борнхольма (Poulsen, 1966). В Эстонии его называют граптолитовым аргиллитом, «диктионемовым сланцем» (Мянниль, 1966), в Польше (Szymanski, 1973) и Северо-Западной России (Вялов и др., 2010 и др.) – кукурситом как собственно горючим сланцем.

Этот огромный осадочный бассейн известен как Прибалтийский бассейн диктионемовых и горючих сланцев, он простирается из Норвегии, Дании, Швеции и Эстонии в Ленинградскую обл., где в широтном направлении прослеживается примерно на 300 км от р. Нарва на западе до р. Сясь на востоке. Дальше на восток диктионемовые сланцы (ДС) скрываются под отложениями верхнего девона. Диктионемовые сланцы обладают большой площадью распространения и, соответственно, огромными ресурсами. Так, прогнозные ресурсы ДС при средней мощности пласта 2 м (до глубины 100 м) только на Ижорском участке составляют 5,7 млрд т (Киселев и др., 2002).

Происхождение балто-скандинавских черных сланцев и характер распределения высокометалльных концентраций в них остаются мало изученными, несмотря на их долгую историю разведки и эксплуатации (исторически в СССР, в Эстонии велись добыча урана и его обогащение).

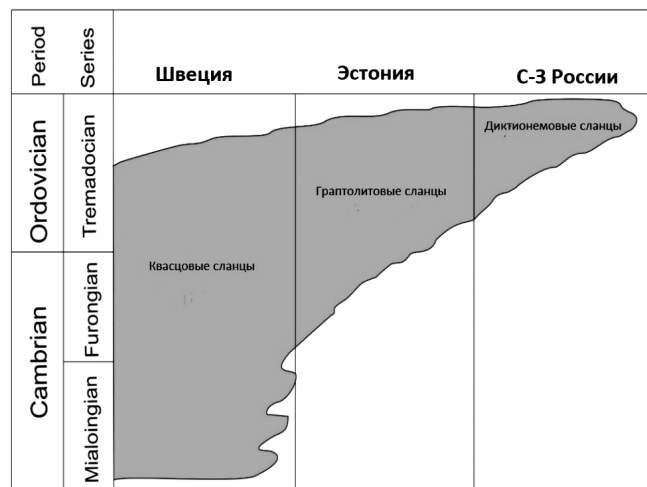


Рис. 1. Стратиграфия и распространение черных сланцев Балтийского палеобассейна по (Ofili et al., 2022)

Цель настоящей статьи – это расширенная и уточненная по сравнению с нашими предыдущими работами характеристика уранового и редкоземельного оруденения в ДС на территории Ленинградской обл. в пределах Кайболово-Гостилицкой поисковой площади (рис. 2). Для этого были выполнены следующие работы: анализ особенностей распространения оруденения по площади и в разрезе пласта, а также распределения урана и РЗЭ в ДС; уточнение потенциально промышленных концентраций U и РЗЭ, форм их нахождения и условий их формирования; детализация оценки прогнозных ресурсов металлов по участкам поисковой площади; уточнение начальной стоимостной оценки потенциального уранового сырья.

Материалы и методы

Использована оригинальная собственная аналитическая информация (база данных), полученная при проведении нами поисковых работ 2012–2014 гг. на Кайболово-Гостилицкой площади Ленинградской обл.¹, а также новые результаты исследований, полученные при выполнении проекта РНФ № 23-27-00427, <https://rscf.ru/project/23-27-00427/>.

Аналитические определения концентраций урана и РЗЭ проводили в Центральной лаборатории Всероссийского научно-исследовательского геологического института им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ) (аналитики В.Л. Кудряшов и В.А. Шишов) с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) по методикам предприятия. Применены, как это применялось при исследовании металлов в углях, оптимальные способы разложения исходной пробы (Олейникова и др., 2015): кислотное разложение для U, сплавление с флюсом с последующим растворением в кислотах для РЗЭ. Всего было выполнено более 670 анализов. Производили также рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Структуру и вещественно-петрографический состав ДС изучали на микроскопе Leica DM LP в проходящем и отраженном свете, а также на растровом электронном микроскопе Tescan VEGA II LMU с системами энергодисперсионного и волнодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (Oxford Instruments Analytical, Великобритания) в Центре исследований минерального сырья и состояния окружающей среды Южного федерального университета. В Центральной лаборатории ВСЕГЕИ в 2023 г. произведено дополнительное изучение минеральных примесей ДС на РЗЭ по новой методике – площадное сканирование препаратов электронно-зондовым микроанализатором с применением программного модуля Feature. Содержания общего углерода определяли на приборе SC-144DR (LECO Corporation, США) с использованием метода инфракрасной спектрометрии. Для определения карбонатного углерода ($C_{карб}$) применяли кулонометрический метод. Анализ проводили на анализаторе на углерод АН-7529 (ООО НПП «АНАЛИТПРОМПРИБОР», Россия). Органический углерод ($C_{орг}$) определяли по разности между общим содержанием углерода ($C_{общ}$) и карбонатным

¹ Отчет ВСЕГЕИ (отв. исп. В.И. Вялов) «Поисковые работы на рений в диктионемовых сланцах и фосфоритах Прибалтийского бассейна на Кайболово-Гостилицкой площади с оценкой прогнозных ресурсов рения по категориям Р2 – Р1» (Государственный регистрационный № 41-12-289 Росгеолфонда, 2014. Т. 1-4, 1 графическое приложение).

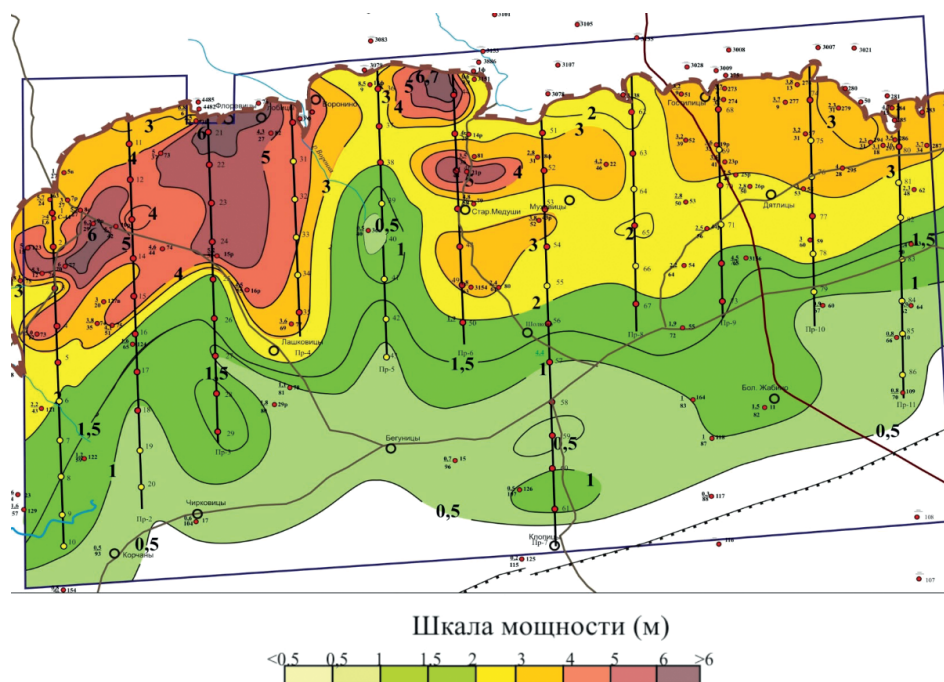


Рис. 3. Карта мощностей пласта диктионемовых сланцев Кайболово-Гостилицкой площади

проведенных Северной экспедицией Первого главного геологического управления МинГео СССР, были открыты крупнейшие ресурсы бедных урановых руд. Было установлено, что в эстонском граптолитовом аргиллите – метаморфизованном черном сланце – содержится аномально высокое содержание урана. В г. Силламяэ, на северо-востоке Эстонии, в 1948 г. был построен и запущен в эксплуатацию завод по обогащению урановой руды. В общей сложности 22500 т элементарного урана было получено из 271575 т граптолитового аргиллита, добытого из шахты близ г. Силламяэ. Из-за низкой концентрации и сложной малорентабельной технологии большая часть урана оставалась в виде твердых отходов (Soesoo et al., 2020). В 1952 г. добыча эстонского граптолитового аргиллита прекратилась, и в период с 1950 по 1977 г. более 4 млн т урановой руды было импортировано на завод из Средней Азии и Восточной Европы, в основном из Чехословакии и Восточной Германии. Расчетное количество элементарного урана, произведенного из этого ресурса, составило 25000 т (Soesoo et al., 2020). Завод действовал как советский сверхсекретный объект до 1991 г. После обретения Эстонией независимости, в 1997 г., он был приватизирован и переименован в AS Silmet. В настоящее время завод производит редкие металлы, редкоземельные металлы и их соединения и является одним из основных производителей РЗЭ в Европейском союзе.

В России изучение урана в ДС проводилось при геолого-съемочных работах масштаба 1:200 000 (в 1946–1947 гг. на Красносельском участке площадью 30 кв. км, координаты 59°42'00"–59°45'20" с.ш. и 29°58'00"–30°06'00" в.д.), при поисково-разведочных исследованиях в 1959 г. на фосфатное сырье в оболовых песчаниках, залегающих под ДС (участок Котлы-Копорье, где осуществлялись попутные поиски урана, а позднее – ревизионные работы (1962 г., там же)). В результате работ было окуплено 5 участков в ранге месторождений непромышленных руд с запасами урана (тыс. т): Котловское – 6,2; Ранноловское – 2;

Кайболовское – 5,7; Куммолдовское – 58; Красносельское – 13 (Вялов и др., 2017). Эти поисковые и разведочные работы сопровождались детальными литологическими и минералогическими исследованиями, которые проводили сотрудники Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского (Альтгаузен и др., 1967 и др.). В итоге было изучено строение пласта диктионемовых сланцев, установлены распределение в нем урана и его формы нахождения, а также содержания сопутствующих компонентов. В их числе наиболее часто в повышенных концентрациях были отмечены Mo, V, Ni, P, реже Zn, РЗЭ, Sc, Re и др.

Несмотря на то что в ДС были установлены значительные ресурсы урановых руд, ввиду невысоких содержаний (в среднем 0,016%) работы на уран были прекращены.

Во ВСЕГЕИ также проводились региональные металлогенические исследования на уран. Было установлено, что область развития ураноносных нижнеордовикских пород находится в зоне влияния мантийных и коровых разломов, проникающих из фундамента в осадочный чехол. Было сделано предположение о возможности эпигенетического перераспределения урана в зонах влияния разломов с возникновением более высоких концентраций по отношению к сингенетическим накоплениям.

С 2009 г. во ВСЕГЕИ проводятся исследования диктионемовых сланцев на остродефицитные (критические) металлы. В 2012–2014 гг. в Ленинградской обл. в районе Кайболово-Гостилицы сотрудниками института производились поисковые работы на рений, которые сопровождались массовым отбором проб из керна пробуренных скважин с последующими аналитическими исследованиями проб диктионемовых сланцев на целый ряд рудных металлов, включая уран. На основе точных количественных методов, таких как масс-спектрометрия, подтверждена высокая концентрация урана, на уровне забалансовых и промышленных руд. Диктионемовые сланцы характеризуются повышенными содержаниями

У и других стратегически важных металлов (Вялов и др., 2010; Вялов и др., 2013а, Вялов и др., 2013б). Впервые на уровне промышленных были установлены концентрации редких и рассеянных элементов: Sc, Rb, РЗЭ, Cs, Re и др. (Вялов и др., 2010; Вялов и др., 2013а; Вялов и др., 2013б; Вялов и др., 2017).

Разработка сланцев в качестве рудного сырья может являться рентабельной при извлечении урана попутно с другими ценными металлами. Государственным балансом учтен ряд месторождений со схожими содержаниями урана: Улуг-Танзекское в Тыве, Долматовское и Хохловское в Курганской обл. (Государственный баланс..., 2019а).

Рудным компонентом, доступным для промышленного извлечения из черных сланцев, являются остродефицитные РЗЭ. Большинство месторождений редкоземельных металлов, учитываемых Государственным балансом запасов полезных ископаемых Российской Федерации (Государственный баланс..., 2019б), являются комплексными, в которых РЗЭ являются попутными компонентами. При выщелачивании урана из дикионемовых сланцев в раствор могут параллельно извлекаться и редкоземельные металлы (Патент РФ..., 2013). Методика, описанная в указанном патенте, относится к способу комплексной переработки углерод-кремнеземистых черносланцевых руд, содержащих ванадий, уран, молибден и РЗЭ. Способ включает измельчение руды до крупности частиц не более 0,2 мм и две стадии выщелачивания. Сернокислотное окислительное выщелачивание проводят при атмосферном давлении. Автоклавное окислительное сернокислотное выщелачивание проводят при температуре 130–150°C в присутствии кислородсодержащего газа и вещества, образующего оксид азота, в качестве катализатора кислородного окисления. Из полученного продуктивного раствора ведут ионообменную сорбцию урана, молибдена, ванадия и РЗЭ. Техническим результатом является повышение степени извлечения ванадия до 95%, урана, молибдена до 90%, повышение комплексности использования руды за счет попутного 80%-ного извлечения РЗЭ.

Все вышесказанное обуславливает необходимость продолжения исследований ДС в качестве источника ценного комплексного дефицитного сырья.

Результаты исследований

Дополнительные разноплановые исследования 2023 г. показали, что петрографический состав ДС (рис. 4) имеет относительно выдержанный характер по площади, но постепенно меняется по разрезу.

Структура – алевритовая, текстура – волнисто-линзовидно-слоистая, микрослоистая. Минеральная часть ДС составляет 85–90%, состоит на 20–30% из гидрослюдистых глинистых частиц и на 70–80% из алевритового материала, главным образом кварца и полевых шпатов. Кварц (иногда в количестве до 60%) с разной степенью окатанности зерен, калиевые полевые шпаты – санидин, редко – микроклин. Включения кислых плагиоклазов, хлорита, глауконита, апатита и опала, сульфидов, а также карбонатных и фосфатных конкреций редки. Из акцессорных минералов встречаются циркон, сфен, эпидот, рутил, монацит.

Органическое вещество состоит из остатков граптолитов и низших водорослей (до 15%). Основная масса ОВ

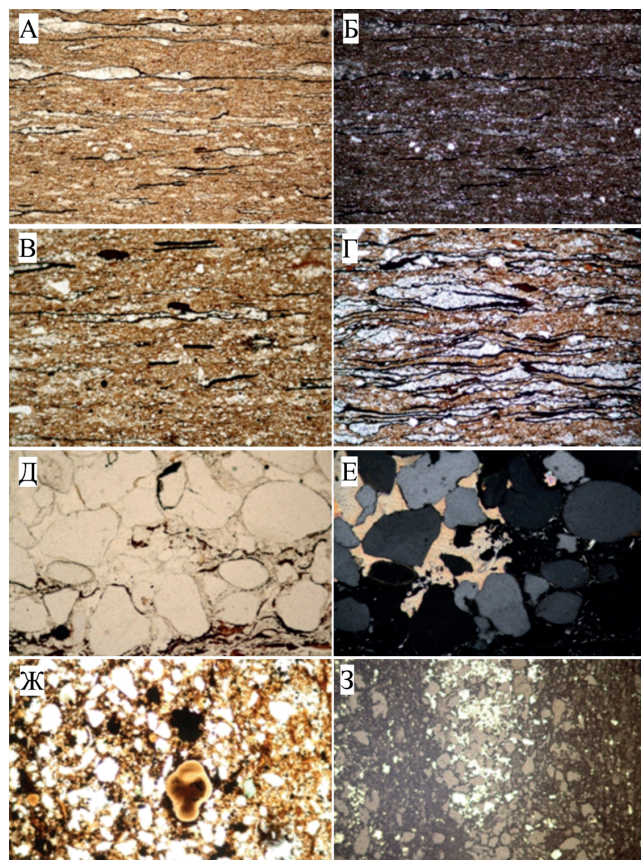


Рис. 4. Петрографический состав дикионемовых сланцев: А – коллоальгинит с глинистым веществом (николи ||, ув. $\times 50$); Б – то же (николи +, ув. $\times 50$); В – теки граптолитов в более глинистой части сланца (николи ||, ув. $\times 100$); Г – алевритовые гнезда (николи ||, ув. $\times 200$); Д – алевритовый прослой. Кварц, кальцит (николи ||, ув. $\times 200$); Е – то же (николи +, ув. $\times 200$); Ж – фосфатные конкреции (в центре, николи ||, ув. $\times 200$); З – вкрапленность сульфидов, глауконит (в центре, отраженный свет, ув. $\times 200$)

сложена коллоальгинитом сине-зеленых водорослей (от светло-желтого до буроватого цвета) в дисперсной смеси с глинистым веществом сланцев – гидрослюдами (иллит и др.), серицитом, мусковитом и биотитом, рассеянными по всему шлифу. Остатки граптолитов в виде вытянутых обрывков скелета (тек) отчетливо выделяются своим цветом (от темно-бурого до черного) и ясными очертаниями на более светлом фоне основной массы (рис. 4). В основном теки представлены остатками очень мелких размеров (от 0,01 до 0,06 мм), приуроченных к алевритистым прослоям шириной около 0,02 мм, реже крупными остатками до 1 мм. Теки граптолитов встречаются по всему разрезу пласта. Реже встречаются овальные тела (от темно-желтого до бурого цветов) – обрывки псевдовитринита неясной природы.

По петрографическому типу горючих сланцев, по А.И. Гинзбургу (Гинзбург, 1991), ДС относятся к алеврито-глинистому коллоальгинитовому типу, по составу керогенообразующего вещества – к классу собственно сапропелитов.

Уран. Содержания урана в ДС достигает минимально-промышленного уровня (300 г/т) с максимальной концентрацией в среднем по скважине 880 г/т при среднем

содержании по скважинам 188 г/т (это уточненные данные по 97 скважинам поискового бурения по пласту ДС со средней мощностью 3,4 м с учетом нижней пачки переслаивания). Содержание урана по бороздовым пробам поискового бурения – от 7 до 1130 г/т.

На рис. 5 показано распределение урана в пласте ДС без нижней пачки переслаивания, в так называемом продуктивном горизонте пласта ДС со средней мощностью 1,8 м в пределах Кайболово-Гостилицкой площади. Среднее содержание урана оказалось выше – 216 г/т.

Распределение урана по площади распространения пласта ДС неоднородно, имеются локальные участки повышенных концентраций. Установлено, что концентрация урана имеет обратную зависимость от мощности пласта сланцев. Чем меньше мощность пласта ДС, тем выше концентрация элемента. При сокращении мощности пласта ДС до 1 м и менее (рис. 3) происходит увеличение концентрации урана до > 250–350 г/т, в скважине 59 – > 436 г/т (среднее по скважине) (Вялов и др., 2017).

В разрезе пласта наиболее ураноносный слой располагается примерно в середине пласта (рис. 6, 7), в его продуктивном горизонте.

На рис. 6 и 7 видно некоторое обогащение ураном оболовых песчаников в виде шлейфов, полос или зоны под его высокими концентрациями в диктионемовых сланцах – вероятно, из-за выноса элемента из ДС грунтовыми водами, его перераспределением в эпигенезе.

В нижезалегающих оболовых песчаниках (фосфоритах) содержание урана значительно ниже (от 10–15 г/т, в среднем около 60 г/т).

Редкоземельные элементы. Содержание суммы лантаноидов и иттрия в ДС колеблется от 95 до 724 г/т,

т.е. иногда в 2 и более раза выше оценочных кондиций (340 г/т по (Вялов, Наставкин, 2019)). Среднее суммарное содержание РЗЭ в диктионемовых сланцах – 288,6 г/т. Распределение РЗЭ по площади развития пласта сланцев представлено на рис. 8, а в разрезе пласта – на рис. 9, 10.

Распределяются РЗЭ на площади развития пласта относительно равномерно, лишь изредка наблюдаются участки с содержанием выше 250 г/т. Локальные участки с повышенными концентрациями имеют линзовидную форму.

В нижезалегающих оболовых песчаниках концентрации РЗЭ выше.

Формы нахождения и условия образования урана и РЗЭ в ДС

Уран. Ранее считалось, что формы нахождения урана в виде настурана составляют до 10% от общего количества в ДС, в составе ОВ – до 30%. Уран предполагался в существенном количестве (30–40%) даже в силикатном и фосфатном веществах ДС (Альтгаузен и др., 1967; Давыдова, Гольдштейн, 1967; Альтгаузен, 1992; Михайлов и др., 2006).

Уран в виде закисно-окисной формы – настуран – визуально обнаружен при микрозондировании концентрически-зонального пирита диктионемовых сланцев в виде редких мелких (несколько мк) минеральных зерен. По данным микроанализа, U крайне неравномерно, от 15,8 до 2780 г/т (Вялов и др., 2013б), присутствует в сульфидах железа. По данным профессора С.И. Арбузова (личное сообщение), уран в сульфидах железа не может присутствовать в форме изоморфной примеси из-за высокого заряда и ионного радиуса. Следовательно, он присутствует

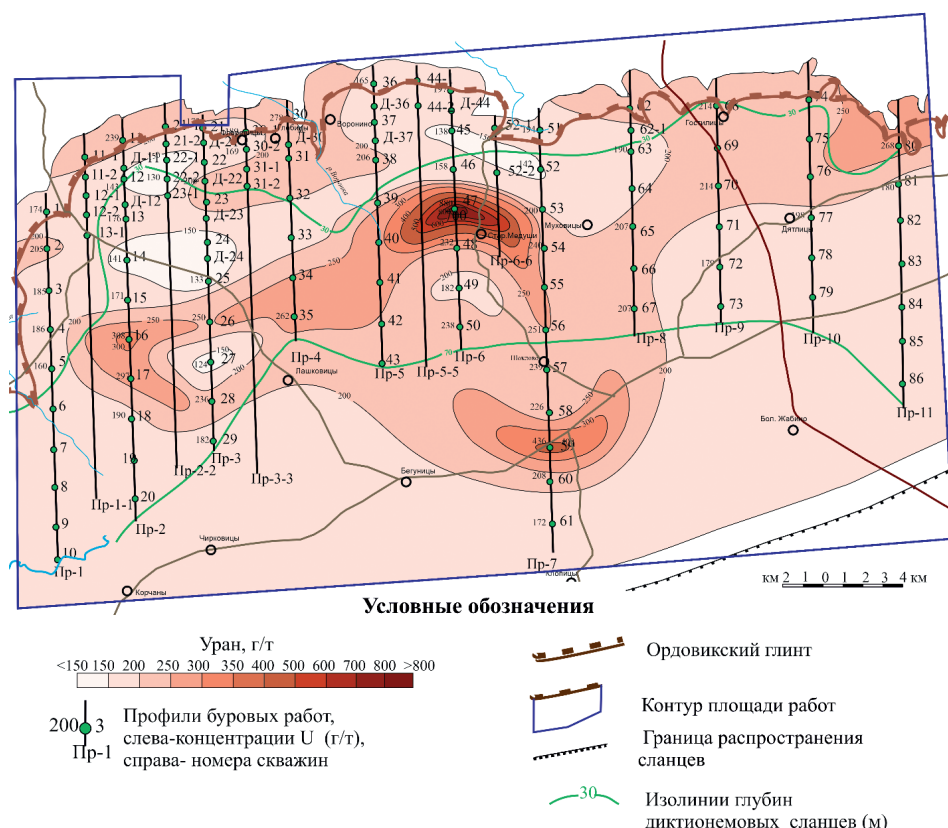


Рис. 5. Распределение средних концентраций урана по скважинам в продуктивном горизонте пласта диктионемовых сланцев в пределах Кайболово-Гостилицкой площади по (Вялов и др., 2017)

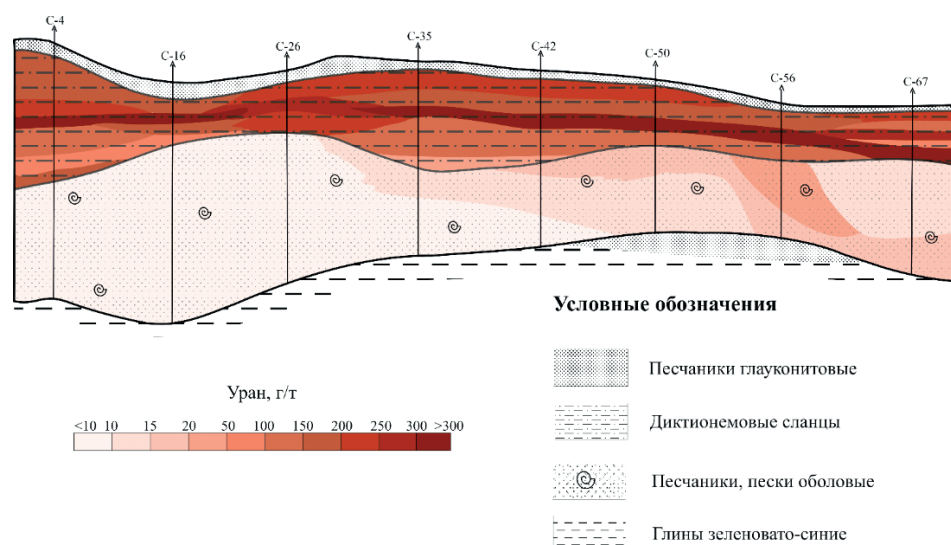


Рис. 6. Распределение урана в разрезе пласта диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников по профилю скважин C-4 – C-67 по (Вялов и др., 2017). Масштаб горизонтальный 1:100 000, вертикальный для сланцев и песчаников 1:100, для надсланцевой толщи 1:1 000

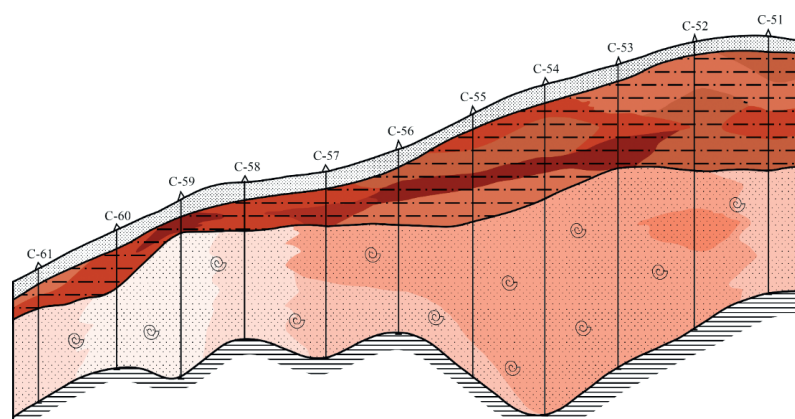


Рис. 7. Распределение урана в разрезе пласта диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников по профилю скважин C-61 – C-51. Условные обозначения см. на рис. 6. Масштаб горизонтальный 1:100 000, вертикальный для сланцев и песчаников 1:100, для надсланцевой толщи 1:1 000

только в форме микроминеральных включений. Уран (обычно в форме настурана – уранинита) образует минеральные фазы на поверхности пирита либо мелкозернистый настуран-пиритовый агрегат, что указывает на роль процессов диагенеза и эпигенеза в распределении урана.

Уран зафиксирован нами, по результатам исследований 2023 г., в апатите и монаците диктионемовых сланцев в виде изоморфной примеси (рис. 11, табл. 1).

Из табл. 1 видно, что урана больше в апатите (0,47%), чем в монаците (0,17% и, судя по данным таблицы, это куларит – безториевая гипергенная разновидность монацита).

По результатам ранговой корреляции уран коррелирует с рядом сопутствующих металлов (Вялов и др., 2017). Средние содержания целого ряда микроэлементов в ДС, установленные с помощью масс-спектрометрии, проведенной в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ, представлены в табл. 2 (Вялов, Дю, 2021).

При большом объеме выборки $n = 672$ коэффициенты корреляции (в порядке убывания значений r): V (0,78), Rb (0,78), Ga (0,7), Cs (0,69), Sc (0,6), Ag (0,6), Mo (0,55), Cr (0,51), Sb (0,5), Cu (0,4), Ni (0,3) (Вялов, Дю, 2021).

Представляют также интерес корреляционные связи содержания урана, РЗЭ не только с другими микроэлементами ДС, но и с количеством $S_{орг}$, $S_{общ}$, $S_{карб}$ и S . Корреляция была проведена по 72 образцам ДС (бороздовым пробам) с учетом количества произведенных анализов по углероду и сере, результаты представлены в табл. 3.

Как видно, указанные выше связи урана с другими элементами хорошо проявлены и на значительно меньшей (почти на порядок) выборке, что говорит об их устойчивости.

М.Н. Альтгаузену было замечено, что источником урана в ДС является морская вода, в которую он попадал из области сноса (Альтгаузен, 1992).

Разнообразие положительных корреляционных связей между ураном и рядом ценных металлов, видимо, обусловлено общностью их источника поступления в осадок – морской воды, в которой растворены многие элементы.

О связи урана с органическим веществом ДС. Известно, что все виды водных организмов имеют свойство накапливать растворенный в воде уран, при этом повышая его концентрацию по отношению к водной среде в десятки и сотни раз (Неручев, 2007).

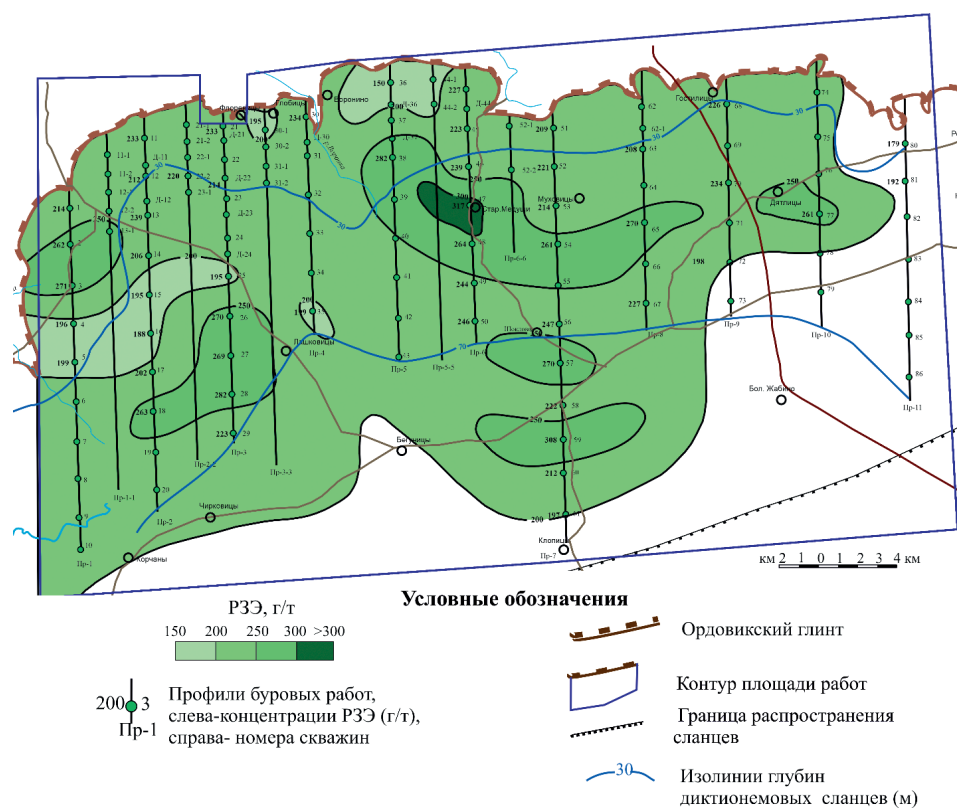


Рис. 8. Распределение средних концентраций РЗЭ по скважинам в пласте диктионемовых сланцев в пределах Кайболово-Гостилицкой площади

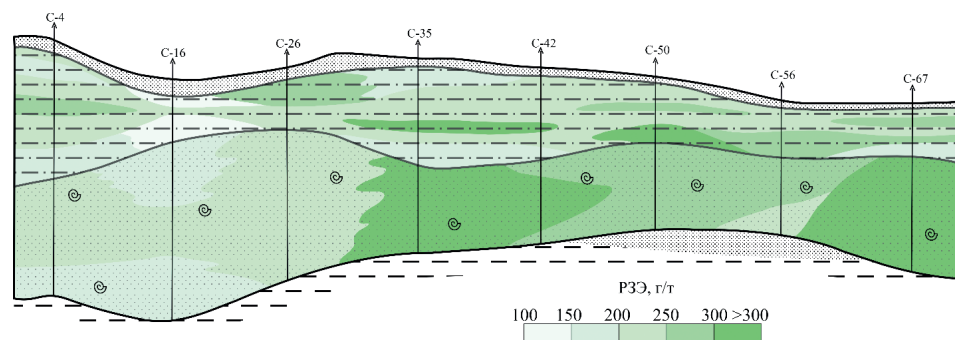


Рис. 9. Распределение РЗЭ в разрезе пласта диктионемовых сланцев и оболовых песчаников по профилю скважин C-4 – C-67. Условные обозначения см. на рис. 7. Масштаб горизонтальный 1:100 000, вертикальный для сланцев и песчаников 1:100, для надсланцевой толщи 1:1 000

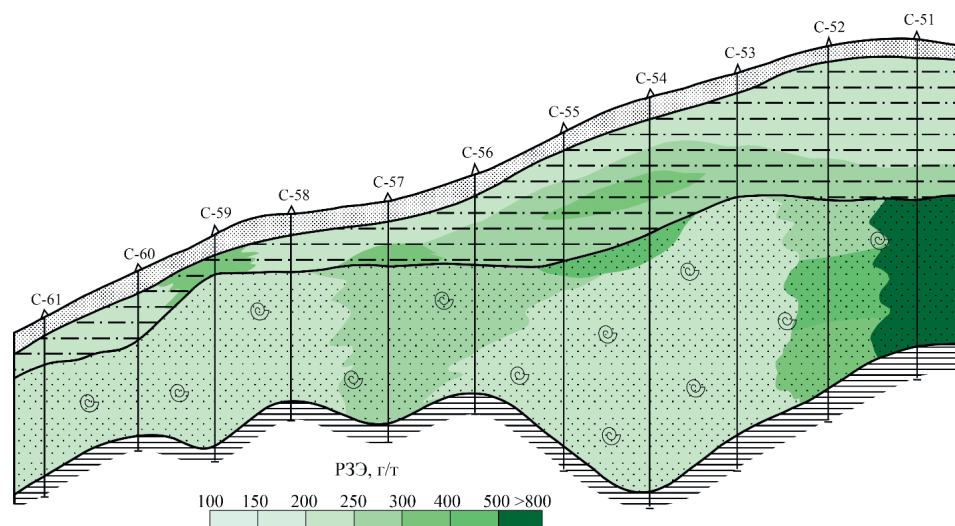


Рис. 10. Распределение РЗЭ в разрезе пласта диктионемовых сланцев и оболовых песчаников по профилю скважин C-61 – C-51. Масштаб горизонтальный 1:100 000, вертикальный для сланцев и песчаников 1:100, для надсланцевой толщи 1:1 000

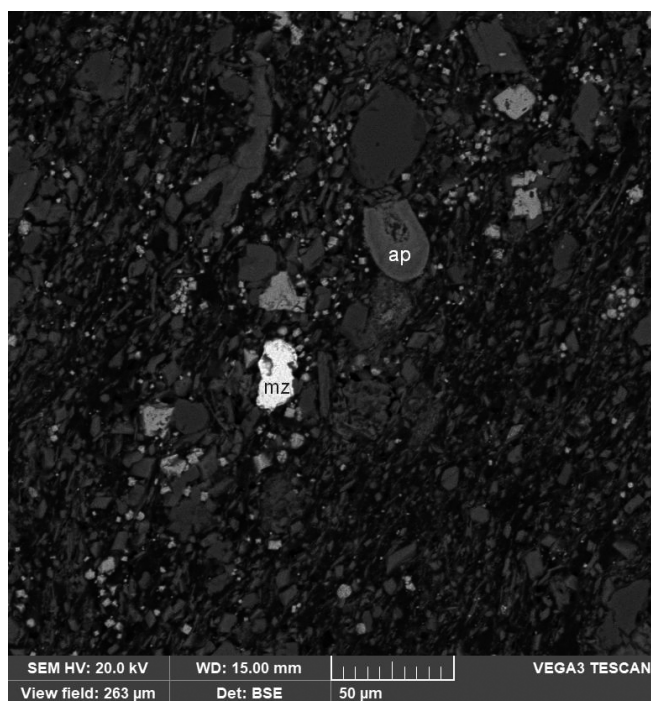


Рис. 11. Апатит (ap) и монацит (mz) в составе диктионемовых сланцев

Монацит	Мас. %	Апатит	Мас. %
O	27,59	O	37,95
Al	0,3	F	3,86
P	13,41	Na	0,84
La	13,83	P	15,5
Ce	31,1	S	1,08
Pr	2,9	Ca	39,44
Nd	9,94	Fe	0,32
Gd	0,75	Ce	0,53
U	0,17	U	0,47
Всего	100	Всего	100

Табл. 1. Содержания РЗЭ и U в аксессуориях диктионемовых сланцев по данным микрозондирования

Сорбционные свойства ОБ проявлялись как в результате прижизненного накопления металла (и многих других микроэлементов) граптолитами и сине-зелеными водорослями, так и при последующей сорбции урана (и многих других металлов) отмершим ОБ в донных осадках (Ключарев, Соесоо, 2018).

В табл. 3 также приведена значимая корреляционная связь урана с $C_{\text{орг}}$, т.е. фактически с ОБ. Между $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{общ}}$ существует сильная связь (рис. 12), поэтому и $C_{\text{общ}}$ также значимо коррелирует с ураном.

Следовательно, количество общего углерода в ДС определяется преимущественно органическим углеродом, т.е. ОБ.

В гуминовых кислотах (ГК), выделенных из образца ДС с содержанием урана 156 г/т, концентрация элемента составила 64,5 г/т (Вялов и др., 2013а). Выход ГК равен 15%, следовательно, уран составляет в них только 6,2% от общего количества. Но ГК являются не всем ОБ, имеются еще фульвокислоты, поэтому урана в ОБ будет несколько выше (около 10%) для изученной пробы ДС. Т.е. определенная часть урана однозначно находится в ОБ.

Особенности распределения урана (и РЗЭ) в минеральном веществе ДС могут быть изучены на основании корреляционных связей с породообразующими оксидами.

Средние содержания оксидов макроэлементов в золе ДС приведены в табл. 4.

По результатам корреляционного анализа (выборка 90 проб, значимый коэффициент корреляции $r = 0,23$) уран взаимосвязан со следующими макроэлементами: Mg (0,59), Al (0,57), K (0,52), Fe (0,45), Na (0,37) (Вялов, Дю, 2021).

В табл. 5 представлены новые данные по корреляции урана, РЗЭ с оксидами макроэлементов (при выборке $n = 55$ (определяемой количеством произведенных анализов (РСФА) на макроэлементы).

Набор оксидов породообразующих элементов, положительно взаимодействующих с ураном, остался прежним даже при уменьшении выборки с 90 до 55.

Вероятно, что уран сорбирован на глинистых минералах, входящих в состав ДС. Чем объяснить связь урана с TiO_2 ? Может быть это связано с тем, что гидратированный рутил (в осадках) проявлял высокую адсорбционную активность по отношению к водорастворимой форме урана (UO_2^{+2}) и может выступать в качестве ее сорбента, как это показано в работе (Разворотнева, Маркович, 2012).

Содержание урана имеет значительную отрицательную корреляцию не только с SiO_2 , но и с зольностью ДС (табл. 5), поскольку кремнезем является основным золаобразующим компонентом (табл. 4).

В табл. 6 показана корреляция между оксидами макроэлементов, зольностью ДС, разновидностями углерода и серой.

С возрастанием содержания кремнезема и зольности содержания общего углерода, органического углерода и даже карбонатного углерода уменьшаются (табл. 6, рис. 13).

Увеличение содержания кремнезема (кварца) ведет к росту зольности ДС и уменьшению количества ОБ, концентрирующего уран, что является косвенной причиной отрицательной связи урана с SiO_2 .

Корреляция содержания урана отрицательна также с CaO. Следовательно, щелочные условия среды не способствовали осаждению урана. Таким образом, как силикатное (кремнезем), так и карбонатное вещество ДС не может содержать уран в заметном количестве. Это не отвергает предположение, что уран до 30–40% может содержаться в силикатном и фосфатном веществах ДС (Альтгаузен и др., 1967; Давыдова, Гольдштейн, 1967; Альтгаузен, 1992; Михайлов и др., 2006): как выше предполагалось, он может быть сорбирован на глинах; в фосфатах ДС уран был экспериментально установлен в апатите и аксессуориях из области сноса (монацит).

Железо (по его значениям в окисной форме, по данным РСФА), имеет высокую корреляционную связь с серой (табл. 6, рис. 14), что указывает на преимущественную локализацию железа в сульфидах, это и отмечалось при петрографических исследованиях.

Корреляционная связь урана с железом имеется (при выборке $n = 90$ $r = 0,45$ (Вялов, Дю, 2021)), а при выборке $n = 55$ $r = 0,22$ получилась слабая связь (табл. 5). Это предполагает тесную ассоциацию урана с сульфидами, установлено, что уран крайне неравномерно, от 15,8

Элемент	X_{cp}	σ	min	max	Элемент	X_{cp}	σ	min	max
Li	15,4	4,9	3,0	34,2	Rb	79,3	21,6	9,0	127,0
Sc	8,0	2,5	0,3	28,3	Sr	70,6	31,5	38,6	414,0
Co	12,3	5,8	1,1	56,9	Zr	115,9	83,5	32,0	366,0
Ni	128,5	62,2	6,0	512,0	Nb	10,6	2,6	0,3	16,5
Cu	68,6	50,3	12,0	263,0	Mo	153,0	108,0	1,7	562,0
Ge	1,7	1,3	0,7	19,2	Cs	2,0	1,1	0,2	17,1
Ag	1,5	0,7	< 0,01	6,8	Ba	3,3	1,2	0,02	7,4
Sb	6,6	3,5	0,1	23,5	Ta	0,8	0,2	0,02	1,6
Te	0,3	0,3	< 0,01	1,53	W	12,2	66,4	0,5	1400
Re	0,11	0,1	0,01	1,3	Th	10,7	2,4	3,0	17,7
Be	1,8	0,8	0,12	7,3	U	166,3	63,0	7,0	829,0
V	718,8	356,5	14,0	1600	РЗЭ	265,1	59,9	95,0	724,3
Cr	49,6	18,3	14,2	137,0	МПГ	0,02	0,02	< 0,002	0,1
Ga	11,6	3,4	1,5	20,4	TiO ₂	0,6	0,07	0,4	0,8

Табл. 2. Микроэлементный состав диктионемовых сланцев по данным масс-спектрометрии в g/t ($n = 672$) (Вялов, Дю, 2021). X_{cp} – среднее значение; σ – стандартное отклонение; min – минимальное значение; max – максимальное значение; МПГ – металлы платиновой группы

	S	$C_{общ}$	$C_{карб}$	$C_{орг}$	Li	Sc	Co	Ni	Zn	Ge
U	0,05	0,24	-0,14	0,28	0,65	0,62	0,13	0,37	-0,01	0,32
РЗЭ	-0,12	-0,3	-0,25	-0,23	-0,16	0,11	-0,01	-0,07	-0,21	0,21
	Ag	Sb	Re	Be	TiO ₂ %	V	Ga	Rb	Sr	Y
U	0,66	0,37	0,31	0,45	0,55	0,67	0,56	0,53	-0,17	0,24
РЗЭ	0,27	0,13	0,08	0,16	0,24	0,24	0,04	0,03	0,21	0,89
	Zr	Nb	Mo	Cs	Ba	Ta	Th	U	РЗЭ	МПГ
U	0,2	0,59	0,59	0,48	0,46	0,31	0,7	1,00	0,2	0,24
РЗЭ	0,53	0,17	0,08	-0,07	0,12	0,34	0,44	0,2	1,0	-0,19

Табл. 3. Корреляция U и РЗЭ с разновидностями углерода, серой и другими элементами. Примечание: $n = 72$, $r = 0,22$ – критический коэффициент корреляции – корреляционная связь положительная начиная с 0,22, отрицательная – с -0,22, $p = 0,95$. Зеленый цвет – связь от 0,22 до 0,29, желтый цвет – связь от 0,30 до 0,69, оранжевый цвет – связь от 0,70 до 0,99

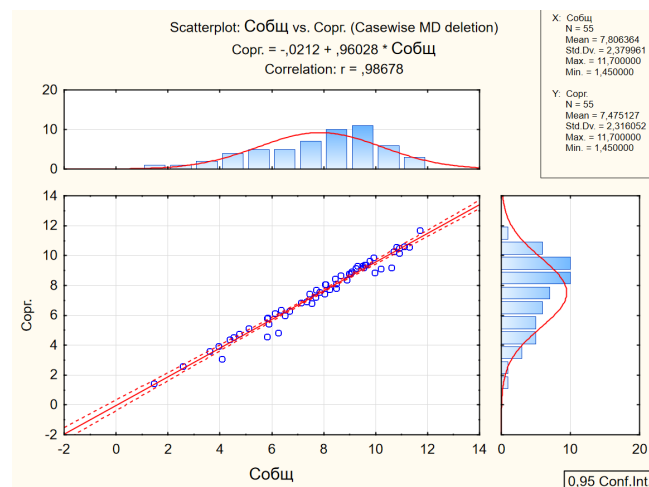


Рис. 12. Корреляция между $C_{орг}$ и $C_{общ}$

до 2780 г/т, диагностируется при микроанализе пирита (Вялов и др., 2013б).

Для аккумуляции из придонных вод U, а также V, Mo и других ценных металлов благоприятна восстановительная среда. Большое количество органики в осадке позволяет развиваться бактериям, которые восстанавливают сульфаты морской воды и выделяют сероводород, реагирующий с железом, с образованием пирита. Отметим, что содержание общей серы в ДС Прибалтийского бассейна определялось в количестве 2,26–3,81%, пиритной

серы – 1,46–2,98%, сульфатной – 0,26–0,48%, органической серы – 0,22–0,6% (Кивимяги, Лоог, 1973).

Представляется, что уран более всего связан с ОВ сланца, поскольку его содержание в залегающем стратиграфически ниже пласте оболовых песчаников (фосфоритов) значительно меньше в несколько раз – до порядка и более, обычно всего 10–15 г/т, очевидно, вследствие практического отсутствия в них ОВ (а ОВ является концентратором U, как было показано выше). Однако, в оболовых песчаниках и среда осадконакопления была щелочной или слабощелочной, что также не способствовало осаждению урана.

Редкоземельные элементы. Нахождение РЗЭ в минеральной части ДС аналогично урану: могут находиться в виде примесей в апатите или в собственном минерале – монаците (табл. 2, рис. 11), что отмечалось и раньше (Вялов и др., 2014 и др.). Однако в апатите из РЗЭ устанавливается только Се (0,53%), а в монаците спектр РЗЭ значительно шире – это не только преобладающий Се (31,1%), но и La, Pr, Nd, Gd. Это связано с образованием апатита при осадконакоплении и диагенезе, с растворимостью и подвижностью Се в воде, монацит же является аксессуарным, привнесенным из области сноса выветривавшихся магматических пород.

Условия формирования редкоземельной минерализации (применимые и к урану) в ДС были реконструированы по расчетам геохимических индикаторов (Вялов и др., 2014), значения которых позднее на большом фактическом

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП
58,3	0,55	8,41	5,89	0,03	0,99	2,3	0,11	5,03	0,42	18,1

Табл. 4. Содержания в диктионемовых сланцах основных петрогенных оксидов и потери при прокаливании (ППП) в % (Вялов, Дю, 2021)

Оксиды	U	РЗЭ
Зола	−0,46	0,26
SiO ₂	−0,43	0,16
Al ₂ O ₃	0,49	−0,13
TiO ₂	0,64	0,06
Fe ₂ O ₃ общ	0,22	0,24
MnO	−0,37	−0,04
MgO	0,29	−0,19
CaO	−0,36	−0,06
Na ₂ O	0,27	−0,29
K ₂ O	0,44	−0,19
P ₂ O ₅	−0,1	0,19
ППП	0,49	−0,22

Табл. 5. Корреляции урана, РЗЭ с оксидами макроэлементов. Примечание. ППП – потери при прокаливании. Значимый $r = 0,27$, $n = 55$, $p = 0,95$. Зеленый цвет – связь от 0,27 до 0,29, желтый цвет – связь от 0,30 до 0,69

материале были уточнены (Вялов, Дю, 2021): $Ce/Y = 1,8$; $Ce/Ce^* = 3,7$; $La/Yb = 9,8$. Соотношение Ce/Y позволяет различать континентальные и морские осадки, что обусловлено фракционированием РЗЭ в процессе седиментации. Как известно (Юдович, Кетрис, 2011), с глубиной содержание Ce снижается вследствие его окисления и осаждения с Mn-Fe-гидроксидными фазами, в то же время содержание остальных РЗЭ возрастает. Легкого лантаноида (Ce) в ДС почти в 2 раза больше, чем тяжелого (Y), что предполагает условия накопления вблизи континента. Цериевая аномалия Ce/Ce^* (3,7) указывает на осадконакопление в пассивной окраинно-континентальной обстановке. По значению отношения La/Yb , равному 9,8, можно сделать вывод о преобладании в областях питания кислых магматических образований – источников урана и других металлов области сноса (гранитоидов Балтийского кристаллического щита).

Поведение РЗЭ в ДС отличается от урана: имеется связь РЗЭ с зольностью ДС, а корреляционные связи с $S_{орг}$, $C_{общ}$, $C_{карб}$ и S отрицательные (с разновидностями углерода – значимые, с серой – ниже критического значения). РЗЭ сильно коррелируют с другими немногочисленными микроэлементами (Y , Zr), чем уран, имеется

невысокая связь с Ta, Th и слабая – с V, Ti, Ag (табл. 3). Непосредственно с ураном РЗЭ имеют слабую положительную корреляционную связь, немного ниже критических значений, объясняемую совместным нахождением в виде примесей в фосфатах.

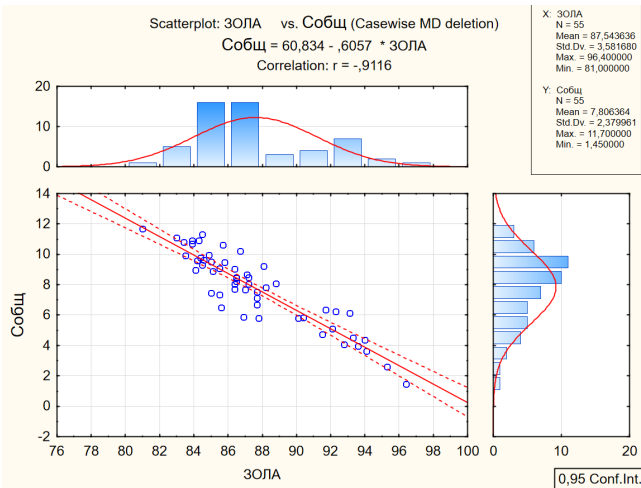


Рис. 13. Корреляция $C_{общ}$ – зольность диктионемовых сланцев

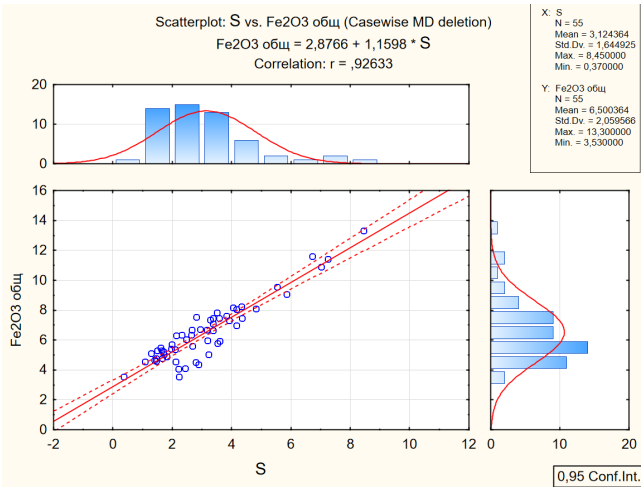


Рис. 14. Корреляция S и Fe_2O_3

Оксиды	Зола	S	$C_{общ}$	$C_{карб}$	$C_{орг}$
SiO ₂	0,88	−0,42	−0,86	−0,38	−0,82
Al ₂ O ₃	−0,84	−0,08	0,83	0,12	0,84
TiO ₂	−0,66	−0,1	0,56	−0,01	0,58
Fe ₂ O ₃ общ	−0,19	0,93	−0,07	0,13	−0,09
MnO	0,43	−0,03	−0,20	0,36	−0,27
MgO	−0,52	0,11	0,61	0,46	0,55
CaO	0,35	0,01	−0,1	0,4	−0,17
Na ₂ O	−0,48	0,3	0,49	0,29	0,46
K ₂ O	−0,84	−0,07	0,85	0,14	0,86
P ₂ O ₅	0,21	0,24	−0,29	−0,21	−0,26

Табл. 6. Корреляция между оксидами макроэлементов, зольностью диктионемовых сланцев, разновидностями углерода и серой. Примечание. Значимый $r = 0,27$, $n = 55$, $p = 0,95$. Зеленый цвет – связь от 0,27 до 0,29, желтый цвет – связь от 0,30 до 0,69, оранжевый цвет – связь от 0,70 до 0,99

Редкоземельные элементы в ДС имеют положительную корреляционную связь с фосфором ($r = 0,19$ при $n = 55$, табл. 6), ($r = 0,45$ при $n = 40$ в (Вялов и др., 2014)), что указывает на локализацию РЗЭ в разновидностях фосфорита двух типов: карбонат-фтор-апатит обломков раковин (Са, F, Р) и апатит в виде мелких кристаллов, диагностируемый при электронно-микроскопических исследованиях (Вялов и др., 2014). Корреляционная связь РЗЭ с марганцем и железом, вероятно, имеется, потому, что преобладающий в составе РЗЭ Се (и не только он) осаждался с Mn-Fe-гидроксидными фазами.

Ответ на вопрос, входят ли РЗЭ в органическое вещество ДС, установлен экспериментальным путем. Было произведено экстрагирование ДС различными растворителями (см. выше). Экстрагенты были проанализированы с помощью масс-спектрометрии. Результаты представлены в табл. 7.

Таким образом, в гуминовых кислотах, а также в карбоновых кислотах, в т.ч. фульвокислотах, выделенных из ДС, установлено невысокое (по сравнению с общей концентрацией в пробе) содержание РЗЭ, что говорит о незначительном влиянии ОВ на их концентрации. (По этим предварительным данным, не менее 5% количества РЗЭ может содержаться в ОВ дикиониевых сланцев, для изученной пробы с общим низким содержанием РЗЭ менее 65 г/т без иттрия. Предполагаем, что в сланцах с более высоким содержанием РЗЭ их относительная доля в ОВ может быть несколько выше).

Следует отметить, что в ДС относительное количество тяжелых, или иттриевых, лантаноидов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в суммарной концентрации всех лантаноидов (легких, или цериевых, – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и указанных тяжелых) составляет 15,6% (по данным табл. 1 (Вялов и др., 2014)). Таким образом, можно заключить, что в ДС доля тяжелых (и наиболее ценных) лантаноидов значительно выше, чем в мировых подтвержденных запасах РЗЭ, где на долю тяжелых РЗЭ приходится всего около 7% (Обзор рынка..., 2018).

Ресурсы урана и РЗЭ в ДС. В табл. 8 представлена металлоносность характеризуемых пород, приведены концентрации и ресурсы U и РЗЭ Кайболово-Гостилицкой площади, в т.ч. по участкам (рис. 15).

Как видно из табл. 8, на изученной поисковой площади и ее участках, в т.ч. перспективных для первоочередного освоения (карьер), сосредоточены колоссальные ресурсы урана и РЗЭ, сопоставимые с ранними оценками (Вялов и др., 2013; Вялов и др., 2017). По их потенциально промышленным извлекаемым запасам Кайболово-Гостилицкая площадь может считаться уникальным месторождением этих дефицитных металлов, бедных по отдельности, но потенциально промышленных комплексных руд.

Уточненные прогнозные ресурсы урана в продуктивном горизонте ДС в пределах данной площади по категориям P_2 и P_1 оцениваются в 630,9 тыс. т. При коэффициенте перевода прогнозных ресурсов урана в промышленные запасы $K_{\text{п}} = 0,2$ и коэффициенте извлечения урана $K_{\text{и}} = 0,8$ они составят 109,94 тыс. т. Стоимостная оценка промышленных запасов урана (по мировой спотовой цене на 22 марта 2022 г. 59,75 долл./фунт (https://www.tadviser.ru/index.php/Статья:Уран_рынок)) составляет 14,5 млрд долл.

Прогнозные ресурсы РЗЭ в ДС в пределах рассматриваемой площади по категории P_3 составляют 777 тыс. т. При $K_{\text{п}} = 0,2$ и $K_{\text{и}} = 0,6$ промышленные запасы составляют 93,24 тыс. т. Потенциальная стоимость извлекаемых промышленных запасов РЗЭ оценивалась около 470 млрд руб. (Балахонова и др., 2013).

Обсуждение и выводы

По результатам анализа с помощью метода масс-спектрометрии проб ДС из скважин на Кайболово-Гостилицкой площади установлено, что в сланцах развита потенциально промышленная минерализация урана и РЗЭ, перспективная для разработки при их совместном комплексном извлечении. Содержания урана и РЗЭ в ДС на территории Ленинградской обл. могут достигать

Фракции	La (19)	Ce (25,4)	Pr (2,58)	Nd (8,74)	Sm (1,4)	Eu (0,44)	Gd (1,08)
В-1	6,42	8,38	0,80	2,64	0,46	0,11	0,43
В-2	13,65	22,60	2,42	8,70	1,51	0,32	1,48
В-3	18,55	24,95	2,44	8,15	1,32	0,34	1,23
В-4	20,95	27,50	2,72	9,60	1,57	0,41	1,58
В-5	23,40	30,65	3,05	10,12	1,79	0,42	1,63
В-6	4,67	9,28	1,04	4,02	0,73	0,16	0,80
Предел обнаружения	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01
Фракции	Tb (0,17)	Dy (0,87)	Ho (0,18)	Er (0,61)	Tm (0,11)	Yb (1,03)	Lu (0,16)
В-1	0,05	0,30	0,06	0,20	0,04	0,32	0,05
В-2	0,19	1,16	0,24	0,76	0,12	0,93	0,15
В-3	0,15	0,80	0,19	0,53	0,10	0,95	0,14
В-4	0,19	0,90	0,18	0,57	0,10	0,94	0,15
В-5	0,19	1,00	0,21	0,59	0,11	0,98	0,15
В-6	0,10	0,50	0,09	0,23	0,03	0,21	0,03
Предел обнаружения	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,002

Табл. 7. Содержания элементов во фракциях дикиониевых сланцев, г/т (рядом с индексом элемента в скобках указано его содержание в рядовой пробе сланца, подвергнутой экстракции). Примечание. В-1 – гуминовые кислоты, В-2 – остаток после обработки HNO_3 , В-3 – остаток после обработки перекисью водорода, В-4 – остаток после экстракции бензолом, В-5 – остаток после удаления гуминовых веществ, В-6 – водорастворимые карбоновые кислоты, в т.ч. фульвокислоты (собранные на активированном угле)

	Вся площадь, без участка детализации	Участок Западный, без участка детализации	Участок детализации	Карьерный участок	Участок Восточный
Показатели					
S, км ²	593,4	159,4	46,6	10,8	270
Мощность пласта ДС, м	1,8	1,67	3,60	4,69	2,08
Уд. вес ДС, г/см ³	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403
Средние содержания, г/т					
Металлы					
U	219,3	197,2	168,7	179,7	226,3
РЗЭ	264,4	260,4	243,9	253,0	265,7
Прогнозные ресурсы, т					
Металлы	Вся площадь (без участка детализации) по категории P ₂	Участок Западный (без участка детализации) по категории P ₂	Участок детализации по категории P ₁	Карьерный участок по категории P ₁	Участок Восточный, по категории P ₂
U	562875	126144	68008	21873	305397
РЗЭ (наTR ₂ O ₃)	678633	168874	98323	30794	358569

Табл. 8. Содержания урана и РЗЭ и их прогнозные ресурсы в продуктивном горизонте пласта диктионемовых сланцев Кайболово-Гостилицкой площади

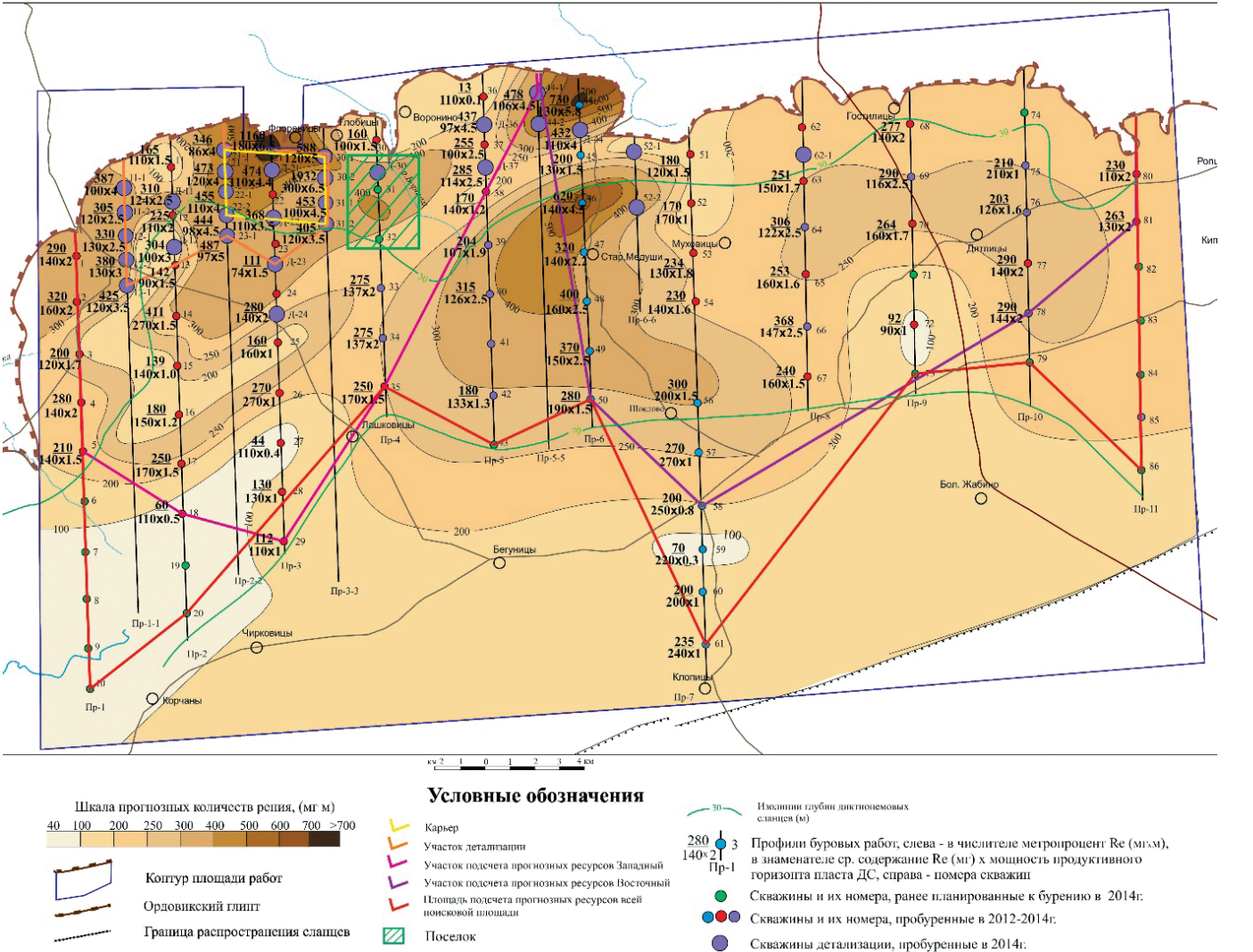


Рис. 15. Участки для подсчета прогнозных ресурсов U и РЗЭ

минимально-промышленных концентраций, указанных в Государственном балансе запасов полезных ископаемых Российской Федерации для промышленных типов руд на уран и редкие земли (Государственный баланс..., 2019а, 2019б).

Уран и РЗЭ в ДС находятся в акцессорных минералах – апатите и монаците – в заметных количествах (по данным микроанализа, уран соответственно до 0,47% и 0,17% (табл. 4). Однако в петрографическом составе ДС акцессории монацита редки (менее 1%). Апатит составляет

первые проценты. Вклад урана из акцессорного монацита или апатита в общую концентрацию его в сланцах представляется невысоким. Уран частично сорбирован на глинах, так как коррелирует с рядом макроэлементов глинистого вещества. По данным микроанализа, U крайне неравномерно, от 15,8 до 2780 г/т (Вялов и др., 2013б), ассоциирует с сульфидами железа, что указывает на большую роль процессов диагенеза и эпигенеза в его концентрации и распределении в ДС. Отрицательная корреляция урана с зольностью ДС, кремнеземом, положительная корреляционная связь урана с $C_{орг}$, его заметные концентрации в выделенных из сланца фракциях гуминовых, карбоновых кислот, в т.ч. фульвокислотах, однозначно свидетельствует о существенной роли ОВ в его накоплении.

Высокое содержание урана в карбонат-фтор-апатите обломков раковин (0,47%) свидетельствует о процессах его захвата из морских вод при замещении карбонатного детритового материала фосфором. Генезис фосфоритов в Прибалтийском осадочном палеобассейне был связан с явлением прибрежного апвеллинга, обеспечивающего высокую биологическую продуктивность фитопланктона (Вялов и др., 2014).

Для сравнения отметим, что в черных сланцах Буреинского массива (графитовых и графитистых сланцах) минеральными носителями РЗЭ являются монацит и, вероятно, ксенотим (Черепанов, Гостищев, 2017). Но в ДС Прибалтийского бассейна РЗЭ единичного монацита вряд ли могут вносить заметную долю в их общую концентрацию. Связь РЗЭ с фосфором однозначно указывает на локализацию РЗЭ в фосфоритах (в преобразованных в фосфорит обломках раковин оболочковых и в мелкокристаллическом апатите). Этих фосфоритов в ДС содержится первые проценты. Таким образом, вклад РЗЭ в апатитах в ДС более весомый, чем в монаците, но в апатите обнаруживается преимущественно Се.

Сорбция РЗЭ глинистым веществом, согласно отрицательной корреляции РЗЭ с Al, не происходила, а положительная корреляционная связь РЗЭ с кальцием, натрием, магнием свидетельствует о накоплении РЗЭ в щелочной обстановке.

В гуминовых кислотах, а также в карбоновых кислотах, в т.ч. фульвокислотах, выделенных из ДС, устанавливается низкое по сравнению с общей концентрацией в пробе сланца содержание РЗЭ. При невысоком количестве ОВ с диктионемовых сланцах (8–15%) и содержании гуминовых кислот из экстрагированной пробы (15%) это указывает на незначительную роль ОВ в концентрации РЗЭ.

Замечено (Вялов и др., 2014) фосфатное замещение и раскристаллизация склерозии с образованием мелких кристаллов апатита в ДС, явно происходившее в процессе диагенеза. Все это показывает большую сложность процессов накопления урана и РЗЭ при образовании ДС.

Изученные металлы накапливались в осадках будущих ДС в раннеордовикское время в условиях заливо-проливового мелководного морского бассейна с нормальной соленостью. Областью сноса были кислые магматические образования Балтийского щита – источники урана и РЗЭ, многих других металлов при выветривании этих пород. Большое количество органического материала

и существовавшие в то время восстановительные сероводородные обстановки создавали благоприятные условия для сорбции урана из придонных вод. Однако он мог концентрироваться при диагенезе и образовании апатита в виде примеси в этот минерал.

В диктионемовые осадки, которые формировались в условиях мелководного моря в восстановительной сероводородной среде, РЗЭ – содержащие фосфатизированные обломки раковин брахиопод рода *Obolus*, попадали, по всей видимости, при размыве и переотложении залегающих стратиграфически ниже диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников.

Проведенные исследования показали, что диктионемовые сланцы Прибалтийского осадочного палеобассейна являются потенциально ценным комплексным рудным минеральным сырьем на дефицитные стратегические металлы (U и РЗЭ) и представляют собой крупную потенциальную нетрадиционную минерально-сырьевую базу урана и РЗЭ даже в пределах изученной Кайболово-Гостилицкой площади. Источник этого сырья (Прибалтийский осадочный бассейн) расположен в благоприятных инфраструктурных условиях (Ленинградская обл.). Причем ресурсы урана и РЗЭ в перспективе могут быть многократно увеличены за счет других районов данного палеобассейна по сравнению с уже оцененными на изученной поисковой площади.

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00427, <https://rscf.ru/project/23-27-00427/>.

Литература

- Альтгаузен М.Н. (1992). Металлоносные черные сланцы венд-нижнепалеозойского возраста. *Горючие сланцы*, 9(3), с. 194–207.
- Альтгаузен М.Н., Гольдштейн Ц.Л., Давыдова Т.Н. (1967). Урановое оруденение Прибалтики. *Месторождения урана СССР*, Т. 2, Вып. 1: *Осадочные месторождения*. М., с. 278–319.
- Балахонова А.С., Вялов В.И., Неженский И.А., Семенов Е.В., Мирхалевская Н.В. (2013). Геолого-экономическая оценка металлоносности диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников Прибалтийского бассейна. *Региональная геология и металлогения*, (56), с. 88–93.
- Беленицкая Г.А., Петров О.В., Соболев Н.Н. (2015). Рифовые, соленосные и черносланцевые формации России. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 624 с. *Труды ВСЕГЕИ*. Новая серия, Т. 355.
- Вялов В.И., Балахонова А.С., Гамов М.И., Попов Ю.В., Наставкин А.В. (2013а). Минералого-геохимические особенности черных сланцев Прибалтики в связи с их комплексной металлоносностью. *Руды и металлы*, (6), с. 14–18.
- Вялов В.И., Богомолов А.Х., Михайлов В.А., Семенов Е.В. (2017). Ураноносность диктионемовых сланцев Кайболово-Гостилицкой площади Прибалтийского бассейна (Ленинградская область). *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (4), с. 25–30. <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2017-4-25-30>
- Вялов В.И., Дю Т.А. (2021). Уран в диктионемовых сланцах Прибалтийского бассейна (Ленинградская область). *Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Материалы VI Междунар. конф.* Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, Т. 1, с. 127–131.
- Вялов В.И., Ларичев А.И., Балахонова А.С. (2013б). Рудогенез диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников Прибалтийского бассейна. *Региональная геология и металлогения*, (55), с. 87–98.
- Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А. (2010). О металлоносности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна. *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*, (5), с. 19–23.
- Вялов В.И., Наставкин А.В. (2019). Уровни содержаний промышленно ценных микроэлементов в углях. *Химия твердого топлива*, (5), с. 63–67. <https://doi.org/10.1134/S0023117719050116>

Вялов В.И., Панова Е.Г., Семенов Е.В., Гамов М.И., Попов Ю.В., Ключарев Д.С. (2014). Редкоземельные металлы в диктионемовых сланцах и оболовых песчаниках Прибалтийского бассейна. *Руды и металлы*, (1), с. 30–35.

Гинзбург А.И. (1991). Атлас петрографических типов горючих сланцев. Л.: Недра, 116 с.

Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. (2019а). Вып. 33: Уран. М.: Рос. фед. геол. фонд.

Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации. (2019б). Вып. 26: Редкоземельные металлы. М.: Рос. фед. геол. фонд.

Давыдова Т.Н., Гольдштейн Ц.Л. (1967). Основные закономерности распределения урана в диктионемовых сланцах Прибалтики. *Месторождения урана СССР, Т. 2, Вып. 1: Осадочные месторождения*. М., с. 316–335.

Кивимяги Э.К., Лоог А.Р. (1973). Диктионемовые сланцы Эстонской ССР. *Формации горючих сланцев*. Таллин: Валгус, с. 11–17.

Киселев И.И., Проскуряков В.В., Саванин В.В. (2002). Геология и полезные ископаемые Ленинградской области. СПб.: Петерб. комплекс. геол. экспедиция, 236 с.

Ключарев Д.С., Соесоо А. (2018). Рудное будущее горючих сланцев. *Разведка и охрана недр*, (1), с. 57–62.

Михайлов В.А., Чернов В.Я., Кушнеренко В.К. (2006). Диктионемовые сланцы Прибалтийского бассейна – перспективный объект промышленного освоения на уран и другие полезные ископаемые. *Материалы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов: Инф. сб. Вып. 149*. М.: ВИМС, с. 92–98.

Мянниль Р.М. (1966). История развития Балтийского бассейна в ордовике. Таллин: Валгус, 200 с.

Неручев С.Г. (2007). Уран и жизнь в истории Земли. СПб.: ВНИГРИ, 326 с.

Обзор рынка редкоземельных элементов (металлов) в СНГ и мире (2018). М.: ООО «ИГ «ИНФОМАЙН», 166 с. <http://www.infomine.ru/research/38/48>

Олейникова Г.А., Кудряшов В.Л., Вялов В.И., Фадин Я.Ю. (2015). Особенности анализа микроэлементов в бурых углях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. *Химия твердого топлива*, 2, с.51–58.

Патент 2477327 РФ (2013). Способ комплексной переработки углерод-кремнезистых черносланцевых руд. Г.А. Сарычев, А.П. Денисенко, М.С. Зацепина, С.Ю. Деньгинова, А.С. Татаринов, К.М. Смирнов, В.А. Пеганов; заявл. 05.09.2011; опубл. 10.03.2013, Бюл. № 7, 13 с.

Разворотнева Л.И., Маркович Т.И. (2012). Физико-химические особенности аккумуляции уранил-иона на рутиле. *Вестник Отделения наук о Земле РАН*, 4(Спец. вып.). https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG

Черепанов А.А., Гостищев В.В. (2017). Углеродистые сланцы Буренинского массива как возможный источник редкоземельных металлов. *Руды и металлы*, (3), с. 68–76.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (1988). Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 272 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011). Геохимические индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 742 с.

Andersson A., Dahlman B., Gee D.G., Snäll S. (1985). The Scandinavian Alum Shales. *Sveriges Geologiska Undersökning*, (56), pp. 1–54.

Henningsmoen G. (1960). Cambro-Silurian deposits of the Oslo Region. Holtedahl O. (ed.). *Geology of Norway*. Norges geologiske undersøkelse, 208, pp. 130–150.

Ofili S., Soesoo A., Panova E.G., Hints R., Hade S., Ainsaar L. (2022). Geochemical Reconstruction of the Provenance, Tectonic Setting and Paleoweathering of Lower Paleozoic Black Shales from Northern Europe. *Minerals*, 12, 602.

Poulsen V. (1966). Cambro-Silurian Stratigraphy of Bornholm. *Medd. fra Dansk Geol. Forening*, (16), pp. 117–137.

Soesoo A., Vind J., Hade S. (2020). Uranium and Thorium Resources of Estonia. *Minerals*, 10(9), 798. <https://doi.org/10.3390/min10090798>

Szymanski B. (1973). The Tremadoc and Arenig sediments in the Bialowieza area. *Pr. Inst. Geol.*, 69, pp. 1–92. (in Polish)

Zheng S.C., Feng Q., Tribouillard N., Servais Th., Zhang Y., Gao B. (2020). New Insight into Factors Controlling Organic Matter Distribution in Lower Cambrian Source Rocks: A Study from the Qiongzhusi Formation in South China. *Journal of Earth Science*, 31(1), pp. 181–194. <https://doi.org/10.1007/s12583-019-1240-y>

Сведения об авторах

Владимир Ильич Вялов – доктор геол.-минерал. наук, главный научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского

Россия, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр. В.О., д. 74

e-mail: vi_vialov@mail.ru

Тимур Александрович Дю – аспирант, кафедра месторождений полезных ископаемых, Южный федеральный университет

Россия, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, д. 105/42

e-mail: Dyu.timur94@gmail.com

Евгений Павлович Шишов – ведущий инженер, Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского

Россия, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр. В.О., д. 74

e-mail: Evgeny_Shishov@vsegei.ru

Статья поступила в редакцию 06.10.2023;

Принята к публикации 31.01.2024;

Опубликована 30.03.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Uranium and Rare-Earth Elements in Dictyonema Shale of the Baltic Sedimentary Basin (Kaibolovo-Gostilitsy Area)

V.I. Vyalov^{1*}, T.A. Dyu², E.P. Shishov¹

¹A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute, Saint-Petersburg, Russian Federation

²Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

*Corresponding author: Vladimir I. Vyalov, e-mail: vi_vialov@mail.ru

Abstract. The article presents the results of the study of dictyonema shales of the Baltic basin (Leningrad Oblast, Kaibolovo-Gostilitsy prospecting area) for uranium (updated data on uranium mineralization of dictyonema shales) and rare earth elements (for the first time – as a new promising

raw material source). At the same time, updated author's data on the total metalliferous content of dictyonema shales was made. In relation to uranium, its average content in dictyonema shales has been clarified, the distribution of uranium in the section of sedimentary strata according to new well profiles

has been given, and the features of its distribution have been clarified, in comparison with earlier authors' publications on this object of research. For rare earth elements in dictyonema shales, the results on their concentrations on a much larger analytical material are presented (670 samples, instead of 88, data on which were published earlier). For the first time, the features of the distribution of rare earth elements over the prospecting area and in the section of sedimentary strata along the profiles of wells are illustrated. New data on the petrographic composition of dictyonema shales are presented. An additional study of mineral impurities of dictyonema shales was carried out using a new method of areal scanning of preparations with an electron probe microanalyzer using the "Feature" software module. The correlations between the concentrations of uranium and rare earths with other micro- and macroelements, the forms of uranium and rare earth elements in dictyonema shales, geochemical indicators, conditions and genesis of the formation of uranium and rare earth mineralization developed in them was clarified. Based on an earlier assessment of the resource potential of uranium and rare earths, a modern assessment of their prognostic mineral resources and possible recoverable industrial reserves and the cost of potential ore raw materials of the studied acute-deficient metals for energy and a number of important industries has been made. The authors express the opinion that the mineral resource base of uranium and rare earth elements in Russia can be significantly increased due to the presence of these critical metals in the dictyonema shales of the Baltic sedimentary basin, since only within the studied Kaibolovo-Gostilitsy prospecting area the largest uranium resources and large resources of rare earths have been discovered, which may increase even more with further geological research in the conditions of a developed infrastructure of the middle zone of the Russian Federation.

Keywords: dictyonema shales, black shales, metalliferous, mineralization in black shales, uranium, rare earth metals, prognostic mineral resources

Recommended citation: Vyalov V.I., Dyu T.A., Shishov E.P. (2024). Uranium and Rare-Earth Elements in Dictyonema Shale of the Baltic Sedimentary Basin (Kaibolovo-Gostilitsy Area). *Georesursy = Georesources*, 26(1), pp. 3–19. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.1.3>

Acknowledgements

This study was supported by the Russian Science Foundation project No. 23-27-00427, <https://rscf.ru/project/23-27-00427/>

References

- Altgauzen M.N. (1992). Metalliferous black shales of the Vendian-Lower Paleozoic age. *Goryuchie slantsy [Oil Shale]*, Is. 9/3, pp. 194–207 (In Russ.)
- Altgauzen M.N., Goldshteyn Ts.L., Davydova T.N. (1967). Uranium mineralization of the Baltic Region. *Coll. papers: Uranium deposits of the USSR*, Vol. 2, Is. 1, *Sedimentary deposits*. Moscow: pp. 278–319 (In Russ.)
- Andersson A., Dahlman B., Gee D.G., Snäll S. (1985). The Scandinavian Alum Shales. *Sveriges Geologiska Undersökning*, (56), pp. 1–54.
- Balakhonova A.S., Vyalov V.I., Nezhenskiy I.A., Semenov E.V., Mirkhalevskaya N.V. (2013). Geological and economic assessment of metal content of dictyonem shales and obolus sandstones of the Baltic basin. *Regional'naya geologiya i metallogeniya = Regional Geology and Metallogeny*, 56, pp. 88–93. (In Russ.)
- Belenitskaya G.A., Sobolev N.N., Petrov O.V., Karpunin A.M. (2015). Reef, salt-bearing and black shale formations of Russia. St.Petersburg: VSEGEI, 624 p. *Trudy VSEGEI. Novaya seriya*, Vol. 355. (In Russ.)
- Ginzburg A.I. (1991). Atlas of petrographic types of oil shales. Leningrad: Nedra, 116 p. (In Russ.)
- Henningsmoen G. (1960). Cambro-Silurian deposits of the Oslo Region. Holtedahl O. (ed.). *Geology of Norway*. Norges geologiske undersøkelse, 208, pp. 130–150.
- Kiselev I.I., Proskuryakov V.V., Savanin V.V. (2002) Geology and minerals of the Leningrad Oblast. St. Petersburg: TEKST, pp. 122–123 (In Russ.)
- Kivimägi E.K., Loog A.R. (1973). The Dictyonema Shale of the Estonian SSR. Formation of oil shale (Methods of investigating and genetic classification). Tallinn: Valgus, pp. 11–17. (In Russ.)
- Klyucharev D.S., Soesoo A. (2019). Ore future of combustible shales. *Razvedka i okhrana nedr*, (1), pp. 57–62. (In Russ.)
- Männil R. (1966). Evolution of the Baltic Basin during the Ordovician. Tallinn: Valgus, 200 p. (In Russ.)
- Mikhaylov V.A., Chernov V.Ya., Kushnerenko V.K. (2006). Dictyonem shales of the Baltic basin are a promising object of industrial development for uranium and other minerals. *Materials on the geology of deposits of uranium, rare and rare earth metals*, Vol. 149, pp. 92–98. (In Russ.)
- Neruchev S.G. (2007). Uranium and life in the history of the Earth. St.Petersburg: VNIGRI, 328 p. (In Russ.)
- Ofili S., Soesoo A., Panova E.G., Hints R., Hade S., Ainsaar L. (2022). Geochemical Reconstruction of the Provenance, Tectonic Setting and Paleoweathering of Lower Paleozoic Black Shales from Northern Europe. *Minerals*, 12, 602. <https://doi.org/10.3390/min12050602>
- Oleinikova, G.A., Kudryashov, V.L., Vyalov, V.I. et al. (2015). Determination of trace elements in brown coals by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Solid Fuel Chem.*, 49, 109–116. <https://doi.org/10.3103/S0361521915020093>
- Patent RF No. 2477327 (2013). Complex processing method of carbon-silicic black-shale ores. Sarychev G.A., Denisenko A.P., Zatschina M.S., Den'gina S.Yu., Tatarinov A.S., Smirnov K.M., Peganov V.A. 13 p.
- Poulsen V. (1966). Cambro-Silurian Stratigraphy of Bornholm. *Medd. fra Dansk Geol. Forening*, (16), pp. 117–137.
- Razvorotneva L.I., Markovich T.I. (2012). Physicochemical features of the accumulation of uranyl ion on rutile. *Vestnik Otdeleniya nauk o Zemle RAN*, (4). https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG
- Review of the rare earth elements (metals) market in the CIS and the world (2018). Moscow: LLC "IG "INFOMINE", 166 p. <http://www.infomine.ru/research/38/48>
- Soesoo A., Vind J., Hade S. (2020). Uranium and Thorium Resources of Estonia. *Minerals*, 10(9), 798. <https://doi.org/10.3390/min10090798>
- State balance of mineral reserves of the Russian Federation for 2019. Uranium (2019a). Russian Federal Geological Fund. (In Russ.)
- State balance of mineral reserves of the Russian Federation for 2019. Rare-Earth elements (2019b). Russian Federal Geological Fund. (In Russ.)
- Szymanski B. (1973). The Tremadoc and Arenig sediments in the Bialowieza area. *Pr. Inst. Geol.*, 69, pp. 1–92. (in Polish)
- Vyalov V.I., Balakhonova A.S., Gamov M.I., Popov Yu. V., Nastavkin A.V. (2013a). Mineralogical and geochemical features of the Baltic states sterile coals in connection with their complex metal content. *Rudy i metally = Ores and Metals*, (1), pp. 30–35. (In Russ.)
- Vyalov V.I., Bogomolov A.H., Mihailov V.A., Semenov E.V. (2017). Uranium of dictyonema shale of Kaibolovo-Gostilitsky area of Baltic basin (Leningrad region). *Moscow University Bulletin. Series 4. Geology*, pp. 25–30. (In Russ.). <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2017-4-25-30>
- Vyalov V.I., Dyu T.A. (2021). Uranium in the dictyonema shale of the Baltic Basin (Leningrad Region). Radioactivity and radioactive elements in environment. *Proceedings of VI international conference*. Vol. 1. Tomsk. Izd-vo Tomskogo politekhnicheskogo universiteta, pp. 127–131. (In Russ.)
- Vyalov V.I., Larichev A.I., Balakhonova A.S. (2013b). Ore genesis of dictyonema shales and obolus sandstones of the Baltic basin. *Regional'naya geologiya i metallogeniya = Regional Geology and Metallogeny*, 55, pp. 87–98. (In Russ.)
- Vyalov V.I., Mironov Yu.B., Nezhenskiy I.A. (2010). On the metal content of dictyonema shale in the Baltic basin. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*, 5, pp. 19–23. (In Russ.)
- Vyalov V.I., Nastavkin, A.V. (2019). Concentration Levels of Industrially Valuable Trace Elements in Coals. *Solid Fuel Chem.*, 53, pp. 314–318. <https://doi.org/10.3103/S0361521919050112>
- Vyalov V.I., Panova E.G., Semenov E.V., Gamov M.I., Popov Yu.V., Klyucharev D.S. (2014). Rare earth metals in dictyonema shale and obolus

sandstone in Baltic basin. *Rudy i metally = Ores and Metals*, (1), pp. 30–35. (In Russ.)

Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (1988). Geochemistry of black shales. Leningrad: Nauka, 272 p. (In Russ.)

Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2011). Geochemical Indicators of Lithogenesis. Syktyvkar: Geoprint, 742 p. (In Russ.)

Zheng S.C., Feng Q., Tribovillard N., Servais Th., Zhang Y., Gao B. (2020). New Insight into Factors Controlling Organic Matter Distribution in Lower Cambrian Source Rocks: A Study from the Qiongzhusi Formation in South China. *Journal of Earth Science*, 31(1), pp. 181–194. <https://doi.org/10.1007/s12583-019-1240-y>

Manuscript received 6 October 2023;

Accepted 31 January 2024;

Published 30 March 2024

About the Authors

Vladimir I. Vyalov – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Chief Researcher, A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute

74, Sredny pr., Saint Petersburg, 199106, Russian Federation

e-mail: vi_vialov@mail.ru

Timur A. Dyu – Postgraduate Student, Southern Federal University

105/42, B. Sadovaya str., Rostov-on-Don, 344006, Russian Federation.

e-mail: Dyu.timur94@gmail.com

Evgeny P. Shishov – Leading Engineer, A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute

74, Sredny pr., Saint Petersburg, 199106, Russian Federation

e-mail: Evgeny_Shishov@vsegei.ru