EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1968, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1968, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1968.4.17

А. ЛООГ

РЕДКИЕ ЗЕМЛИ В ОБОЛОВЫХ ФОСФОРИТАХ ЭСТОНИИ

A. LOOG. HARULDASED MULLAD EESTI OOBOLUSFOSFORIIDIS

A. LOOG. RARE EARTHS IN ESTONIAN OBOLID PHOSPHORITES

В мелко- и среднезернистых кварцевых песчаниках пакерортского горизонта (нижний ордовик) встречаются линзовидные скопления фосфатных створок брахиопод из семейства Obolidae (содержание в створках $P_2O_5 \sim 36\%$). Эти биогенные фосфориты, известные под названием оболовых фосфоритов (со средним содержанием P_2O_5 15%), имеют характерный комплекс редких и рассеянных элементов. Содержание их было определено автором в Институте геологии АН ЭССР методом приближенного количественного спектрального анализа.

В оболовых фосфоритах, по данным спектрального анализа ста образцов, встречаются: Ba (среднее содержание 0,015%), Be (0,0001%), Cr (0,0003%), Cu (0,0025%), Mo (0,0002%), Ni (0,0007%), Pb (0,009%), Sr (0,17%), V (0,0003%), Zr (0,013%) и Ti (0,05%). В единичных образцах были обнаружены Ag, Co, Ga и Zn. Особенно высоко содержание в оболовых фосфоритах редких земель, в том числе и иттрия, по сравнению с их кларковым содержанием (Лоог, 1962а).

В нескольких образцах оболовых фосфоритов было химически определено содержание $\sum TR_2O_3$ и P_2O_5 (табл. 1).

Таблица 1

Содержание $\sum TR_2O_3$ в оболовых фосфоритах

№ образца	Пачка	$\sum TR_2O_3$, %	P_2O_5, %
907	$A_{2-3}M$	0,16	26,21
17	$A_{2-3}M$	0,14	24,51
3	$A_{2-3}M$	0,07	11,74
4	$A_{2-3}M$	0,06	10,13
1202	$A_{2-3}M$	0,09	14,42
434	$A_{2-3}S$	0,16	27,59
Среднее		0,11	19,10

Среднее содержание суммы редких земель в оболовых фосфоритах (0,11%) в пять раз выше, чем в земной коре (0,022% по А. Виноградову, 1962), немного больше, чем в фосфоритах СССР (0,08% по Е. Семенову, В. Холодову и Р. Баринскому, 1962), и совпадает со средним содержанием их в фосфоритах по К. Краускопфу (1959).

Для выяснения характера распределения отдельных лантаноидов в оболовом фосфорите в рентгеноспектральной лаборатории Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР

Р. Баринским был определен состав лантаноидов в четырех химически выделенных осадках редких земель с точностью 5—7% и чувствительностью 0,05% (табл. 2). Иттрий при этом не определялся. Количественно преобладают лантаноиды цериевой группы, имеющие в основном цериевый максимум (табл. 2; рисунок, обр. 907). Это характерно также для распределения лантаноидов в земной коре (по В. Гольдшмидту, 1938) и в фосфоритах (по Е. Семенову, В. Холодову и Р. Баринскому, 1962). Только в одном случае (обр. 3) встречается неодимовый максимум.

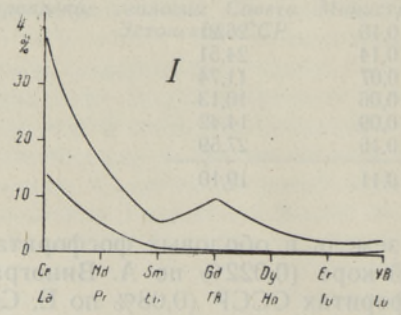
Таблица 2

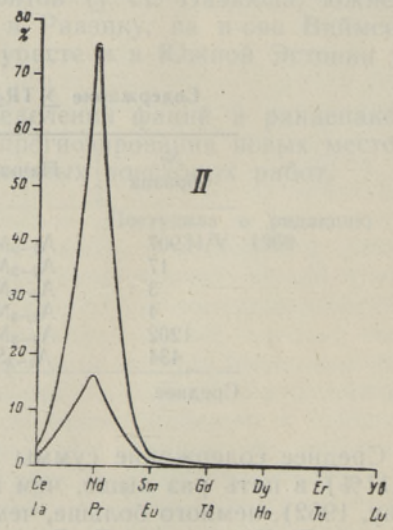
Содержание и состав лантаноидов в оболовых фосфоритах ($\sum TR_2O_3 = 100\%$)

№ образца	TR_2O_3, %	Состав редких земель, %													
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
907	0,16	13,7	37,9	5,2	16,3	5,9	0,7	9,8	0,7	4,6	—	1,9	—	2,6	0,7
17	0,14	12,7	35,9	5,1	16,5	14,4	0,3	5,8	0,5	3,4	0,3	2,1	0,5	2,1	0,4
3	0,07	2,0	3,1	16,3	75,8	1,9	0,3	0,5	—	0,1	—	—	—	—	—
4	0,06	15,1	39,8	5,4	15,7	5,4	0,6	7,8	1,2	3,6	0,6	1,8	(0,3)	3,0	(0,5)

Данные табл. 1 показывают, что между содержанием в породе P_2O_5 и суммой TR_2O_3 существует прямая зависимость. Следовательно, содержание редких земель, а также иттрия зависит от насыщенности породы фосфатами. Так как в песчаниках пакерортского горизонта фосфатный материал в основном представлен фосфатными створками оболид, то можно сказать, что редкие земли концентрируются в створках оболид. Они могут изоморфно входить в решетку фосфатного минерала (франколита), из которого сложены створки (Лоог, 1962б).

Редкие земли, по всей вероятности, находились в воде раннетремадокского бассейна Прибалтики в состоянии резкого недосыщения. В организмах оболид они выполняли определенную физиологическую роль и могли впоследствии накапливаться в створках. Из этого следует, что концентрация редких земель в оболовых фосфоритах является в основном сингенетической. Но иногда относительное обогащение фосфатных створок оболид неодимом происходит в процессе диагенеза. По Е. Семенову и Р. Баринскому (1958), при окислительно-





Состав лантаноидов в оболовых фосфоритах: I — обр. 907; II — обр. 3.

восстановительных процессах в осадках церий может окисляться до четырехвалентного состояния. Так как четырехвалентный церий малопод-

вижен и трудно растворим, то в иловых растворах наблюдается нарушение нормального спектра редких земель. Таким образом и в створках оболид могла появляться ассоциация лантаноидов с неодимовым максимумом (рисунок, обр. 3).

ЛИТЕРАТУРА

Виноградов А. П. 1962. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, № 7.

Гольдшмидт В. М. 1938. Принципы распространения химических элементов в минералах и горных породах. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.—Л.

Краускопф К. Б. 1959. Осадочные месторождения редких металлов. В сб.: Проблемы рудных месторождений. М.

Лоог А. Р. 1962а. К геохимии нижнего ордовика Эстонии. Тр. Ин-та геол. АН ЭССР, 10.

Лоог А. Р. 1962б. О фосфатном материале оболовых фосфоритов. Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 11, № 3.

Семенов Е. И., Баринский Р. Л. 1958. Особенности состава редких земель в минералах. Геохимия, № 4.

Семенов Е. И., Холодов В. Н., Баринский Р. Л. 1962. Редкие земли в фосфоритах. Геохимия, № 5.

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию 5/V 1968