

РУДОГЕНЕЗ ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦЕВ И ОБОЛОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ ПРИБАЛТИЙСКОГО БАССЕЙНА

Приведены результаты исследований петрографического и геохимического состава диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников (фосфоритов) Прибалтийского бассейна и их металлоносности. Установлено, что в диктионемовых сланцах концентрации Re, Rb, Cs, Sc; Cu, Zn, W; Pt, Pd, Rh находятся на промышленном уровне. Подтверждены рудные содержания в них V, Ti, Mo, U. В оболочковых песчаниках установлены также промышленные концентрации REE, MPG, W. Это позволяет рассматривать диктионемовые сланцы и оболочковые песчаники как нетрадиционные комплексные руды нового типа. Изучены особенности формирования диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников и условия рудогенеза в них металлов.

Ключевые слова: *диктионемовые сланцы, оболочковые песчаники, Прибалтийский бассейн, петрографический состав, условия формирования, металлоносность, рудогенез.*

Results of researches of petrographic and geochemical structure of dictyonema shales and obolus sandstones (phosphorites) of Baltic sedimentary basin and them metalliferous are presented. It is established that the concentration Re, Rb, Cs, Sc; Cu, Zn, W; Pt, Pd, Rh in dictyonema shales are at industrial level. Ore maintenances in shales V, Ti, Mo, U are confirmed. In obolus sandstones industrial concentration REE, MPG, W are established also. It allows to consider dictyonema shales and obolus sandstones as nonconventional complex ores of new type. The features of formation dictyonema shales and obolus sandstones and conditions of ore formation in them metals.

Keywords: *dictyonema shales, obolus sandstones, Baltic basin, petrographic composition, formation conditions, metalliferous, ore genesis.*

Диктионемовые (или черные) сланцы и песчаники с обломками раковин *Obolus* (эпоха раннего ордовика, тремадокский ярус, пакерортский горизонт) широко распространены в Ленинградской области России и других районах Балтоскандии.

Диктионемовые сланцы (ДС) являются потенциальным энергетическим низкосортным топливом (теплотворная способность 1060–1300 ккал/кг, выход смолы около 3%, теплота сгорания 8800–9600 ккал/кг), а также сырьем для получения урана (бедные или убогие урановые руды, хотя уран из ДС все же извлекался на заводе в г. Силламяэ). Кроме урана, раньше в ДС в повышенных количествах фиксировались редкие и рассеянные металлы, хотя количественные их оценки были далеки от совершенства. Но это послужило основанием считать ДС потенциальным источником редких металлов [9].

Масс-спектрометрия во ВСЕГЕИ позволила конкретизировать как сам рудный спектр металлов в ДС, так и их концентрации вплоть до минимально промышленных в известных типах руд [7]. Было показано, что ДС фактически заключают в себе ряд месторождений металлов: рений — по запасам крупное, руды нормальные; молибден — по запасам среднее, руды бедные; МПГ; серебро — по запасам среднее, руды бедные; золото — по запасам крупное, руды бедные; цезий — по запасам мелкое до среднего, руды бедные; рубидий — по запасам среднее, руды на порядок хуже бедных; скандий — по запасам среднее, руды бедные; ванадий — по запасам крупное, руды для россыпи нормальные; медь — по запасам очень мелкое, руды хуже бедных; титан — по запасам среднее, руды хуже бедных, никель — по запасам мелкое,

руды хуже бедных, уран — по запасам уникальное, руды убогие, бедные [7]. Наличие в ДС целого ряда ценных металлов при их комплексном извлечении меняет представление как о промышленных содержаниях элементов, так и о запасах «месторождений-в-месторождениях».

Оболочковые песчаники (ОП) уже в XIX в. рассматриваются и используются как сырье для производства фосфорных удобрений. На площади между г. Кохтла-Ярве на западе и р. Сясь на востоке выявлены многочисленные проявления и месторождения фосфоритов (ОП с фосфатизированными обломками раковин *Obolus* и валовым содержанием P_2O_5 более 3–15%). Промышленная залежь фосфоритов (ОП) к западу от Кингисеппа со средним содержанием P_2O_5 6,5% отрабатывалась, как и месторождение Маарду в Эстонии.

Цель данной работы — подчеркнуть значение диктионемовых сланцев и оболочковых песчаников (фосфоритов) тремадокского яруса нижнего ордовика Прибалтийского осадочного бассейна как перспективных комплексных руд, а также реконструировать в них условия рудогенеза металлов.

Фактический материал и методы исследований. С 2009 по 2013 г. проанализировано более 350 бороздовых и штупфных проб ДС и ОП, отобранных сотрудниками ВСЕГЕИ из скважин и обнажений на территории Ленинградской области, а также собранных Е. Г. Пановой в Эстонии и Швеции. Методом масс-спектрометрии с лазерной абляцией производился микроанализ, выполнялись электронно-микроскопические исследования на микроскопе VEGA II LMU фирмы Tescan в ЮФУ (проф. М. И. Гамов, доц. Ю. В. Попов), совмещен-

Содержание органического углерода и серы в образцах ДС

Номера проб	C _{орг} , %	S, %
1	10,15	3,37
2	10,48	1,29
3	8,37	3,29
4	10,61	1,99
5	9,36	2,09
6	6,3	2,81

Химический состав ДС Ленинградской области, мас. %

Компоненты	Номера скважин (n – кол-во проб)			
	44 (n = 18)	46 (n = 14)	48 (n = 7)	59 (n = 1)
SiO ₂	63,54	60,86	57,83	56,80
Al ₂ O ₃	8,71	8,84	8,85	10,40
TiO ₂	0,59	0,59	0,60	0,77
Fe ₂ O ₃	5,70	6,47	8,27	7,53
MnO	0,03	0,03	0,03	0,02
MgO	0,82	0,94	0,98	1,16
CaO	2,60	4,30	3,49	1,45
Na ₂ O	0,12	0,11	0,21	0,13
K ₂ O	4,96	5,05	5,01	5,60
P ₂ O ₅	0,42	0,60	0,64	0,91
п.п.п.	12,21	11,91	13,68	14,80
Сумма	99,68	99,62	99,53	99,60

ные с микроанализом. В ЦЛ ВСЕГЕИ основной химический состав фосфоритов и сланцев определяется рентгеноспектральным флуоресцентным анализом (XRF), C_{карб} – методом кулонометрии, C_{общ} и S – с помощью инфракрасной спектроскопии, содержания микроэлементов определялись ICP-МС, а Au, Pt, Pd – атомно-абсорбционным и масс-спектрометрическим методами.

Геологические особенности ДС и ОП. Прибалтийский сланцево-фосфоритный бассейн располагается в юго-западном и южном обрамлении Балтийского кристаллического щита и входит в состав венд-палеозойского платформенного чехла.

Известно, что осадки Прибалтийского бассейна прослеживаются из районов Норвегии, Дании, Южной Швеции и Эстонии в Ленинградскую область примерно на 300 км от р. Нарва на западе до р. Сясь на востоке. Северная граница их распространения маркируется протяженным ордовикским глинтотом в виде уступа. Он тянется вдоль южного берега Финского залива Балтийского моря и далее до Ладожского озера. В южном направлении мощность осадочных пород бассейна постепенно уменьшается до полного выклинивания.

Бассейн является составной частью Прибалтийской и Ладожской моноклиналей Русской плиты. Мощность пород нижнего отдела ордовика пакерортского горизонта тремадокского яруса от нескольких до 20 м. Нижняя часть горизонта сложена мелко-среднезернистыми песчаниками, насыщенными обломками фосфатизированных раковин беззамковых брахиопод *Obolus*, это т. н. оболочные песчаники или пески (фосфориты при рудных содержаниях P₂O₅). ДС в свою очередь налагают на оболочные пески и песчаники. Иногда между пластами ДС и ОП образуется переходная пачка – переслаивание тонких слоев песчаников и сланцев. Мощность пласта ДС от 0,3 до 8,0, ОП от 0,7 до 7 м.

Состав и металлоносность ДС и ОП. Диктионемовые сланцы Прибалтийского бассейна представляют собой темно-коричневые, во влажном состоянии почти черные аргиллиты, обычно тонкослоистые.

Их петрографический состав изучался нами при различных увеличениях на электронном микроскопе (рис. 1, А–В)*.

В ДС (после удаления ОВ) с помощью рентгенофазового анализа (аналитик В. Ф. Сапега) диагностированы кварц 60 ± 4, К – полевой шпат (микроклин, санидин) 24 ± 3, иллит 6 ± 3, элементарная сера 5 ± 2 и селен ≈ 2, сульфиды железа (пирит, марказит и макинавит) около 2, а также рентгеноаморфная фаза ≈ 1%. В глинистой составляющей ДС – гидрослюда, каолинит, хлорит, монтмориллонит и другие слюды, а в составе алевро-песчаной примеси – кварц, калиевый полевой шпат, монацит, апатит, сульфиды железа (пирит, марказит и макинавит). Содержания органического углерода и серы в ДС приведены в табл. 1.

Органическое вещество (ОВ) – преимущественно остатки граптолитов *Dictyonema flabelliformis Eichw.* с некоторым количеством сине-зеленых водорослей – в изученных образцах ДС составляет в среднем 9,2, а серы 2,47% (табл. 2). Значительное

содержание серы свидетельствует о восстановительных условиях среды осадконакопления.

Металлоносность диктионемовых сланцев. Микроэлементный состав ДС Прибалтийского бассейна определен с помощью масс-спектрометрического метода – аналитики В. А. Шишлов, В. Л. Кудряшов (табл. 3). Выделены концентрации элементов, соответствующие минимально промышленным содержаниям (или выше) в известных типах руд (россыпных, алюмосиликатных и др.). Это целый ряд редких и рассеянных металлов (Re, Rb, Cs, Sc), благороднометаллы (Pt, Pd, Rh). Au присутствует, однако до промышленных его содержаний далеко, Ag иногда (скв. 59) приближается к минимально промышленному уровню в россыпных типах руд. Концентрации V, Ti, Cu, Zn, Mo, W – на промышленном уровне, содержания урана – на уровне минимально промышленных, но забалансовых, или между забалансовыми и промышленными. По ВИМС, это бедные или убогие урановые руды.

Нами впервые, на большом фактическом материале, в диктионемовых сланцах российской части Прибалтийского бассейна количественно-достоверно установлены рений, платиноиды, а также повышенные концентрации редкоземельных и некоторых других металлов.

ДС Эстонии, а также Швеции характеризуются близкими к российским ДС набором металлов и концентрациями (табл. 3). Подтверждаются данные по Re [12] по сланцам Эстонии.

Наличие платиноидов в ДС в Ленинградской области якобы отмечалось ранее [11]. Конкретных

* Результаты энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT в вес.% приведены под снимками.

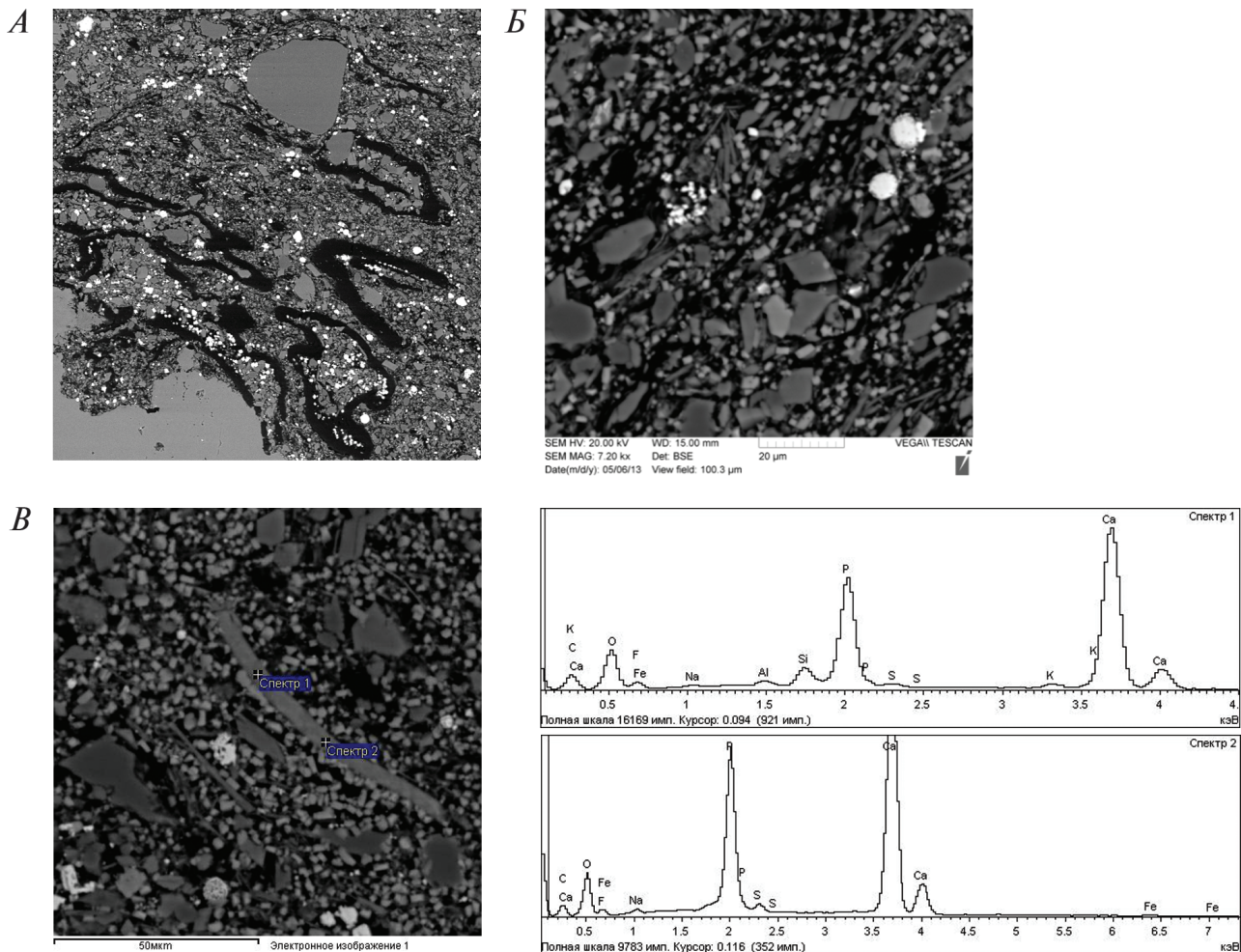


Рис. 1. Петрографический состав ДС

А – кварц (вверху), мелкие кристаллы калиевого полевого шпата (серое), органическое вещество – черное. Белые зерна – сульфиды; Б – зерна и обломки кварца, полевого шпата (темно-серое), многочисленные кристаллики апатита (светло-серое), сферолиты сульфидов, ОВ; В – фосфоритизированный обломок *Obolus* в ДС (см. спектры). Рентгенограмма фосфоритов

концентраций Pt, Pd, Rh не приведено, а даны только их соотношения, в которых преобладает платина. В ЦЛ ВСЕГЕИ (Г. А. Олейникова и др.) методом масс-спектрометрии удалось достоверно определять платиноиды. Это позволило установить их в ДС, хотя и в небольшом количестве (суммарные платиноиды в среднем составляют 0,025 г/т). Однако оно вполне достойно включения в Государственный баланс запасов (ГБЗ) месторождений полезных ископаемых Российской Федерации, так как в нем фигурируют попутные платиноиды рудных объектов с существенно меньшей концентрацией МПГ. По нашим данным, в ДС платины и палладия примерно одинаково, а родия больше всего, иридий практически не обнаруживается.

Наиболее актуален в ДС рений, так как его МСБ слабо изучена, и он не извлекается из молибденовых и меднопорфировых руд (Сорское, Ак-Суг и некоторые другие месторождения). Для разработки технологии извлечения рения необходим ответ на вопрос, где он находится в веществе ДС.

Известно, что в природных условиях рений обнаруживает четкую избирательность, в основном он накапливается в органических соединениях [14]. Для проверки связи рения с ОВ произведена его

корреляция с содержанием $C_{орг}$ – коэффициент корреляции 0,86 ($n = 20$). Представляется, что органическое вещество ДС сыграло большую роль в концентрации рения и многих других металлов.

По Е. Г. Пановой, в глинистой составляющей ДС может накапливаться в 3–7 раз больше рения, чем в пробе в целом, что объясняется более высокой сорбционной емкостью глинистых минералов.

Для изучения особенностей распределения рения и сопутствующих ему металлов В. В. Гонцовым (ВНИГРИуголь) произведено экстрагирование образца ДС (с уже известными содержаниями металлов в рядовой пробе) различными растворителями (обработка HNO_3 , перекись водорода, бензол) с выделением гуминовых кислот (15 вес.%). Концентрация рения в гуминовых кислотах 0,77 г/т при содержании в рядовой пробе 1,74 г/т. Рассчитано, что в гуминовые кислоты перешло рения 7, ванадия и урана по 6, молибдена и хрома по 15, меди 20, серебра и никеля около 50%. Содержание рения и других металлов в гуминовых кислотах ДС объясняется их сорбционными, ионообменными и биологически активными свойствами.

Во ВСЕГЕИ, в соответствии с разработанным нанотехнологическим способом определения нали-

Микроэлементный состав диктиономовых сланцев Прибалтийского бассейна (г/т)

Элемент	Мин. пром. конц.*	Номера скважин (Ленинградская область), n – кол-во проб														Средние значения			
		21 (n=13)	44 (n=18)	45 (n=6)	46 (n=14)	47 (n=7)	48 (n=7)	49 (n=7)	50 (n=4)	56 (n=3)	57 (n=2)	58 (n=2)	59 (n=1)	60 (n=2)	61 (n=2)	Россия (n=88)	Эстония (n=10)	Швеция (n=12)	
Re	0,05	0,18	0,09	0,08	0,10	0,14	0,13	0,12	0,16	0,20	0,27	0,25	0,22	0,20	0,24	0,14	0,15	0,09	
Ga	19	12,7	10,9	9,7	10,6	12,7	10,2	12,3	12,5	13,5	13,5	14,1	13,6	14,5	10,9	11,64	14,68	21,07	
Ge	5	1,4	1,3	1,5	1,3	1,6	1,7	1,8	1,8	1,9	1,7	1,6	1,8	1,7	1,5	1,50	1,26	1,41	
Sc	5	7,8	7,9	6,7	7,6	11,6	8,5	7,9	9,0	8,5	7,9	8,0	9,6	8,0	5,5	8,14	11,80	11,63	
Rb	71	87,3	74,6	67,1	76,2	91,2	70,5	89,1	94,9	98,8	101,1	106	93,7	101,5	73,2	82,23	106,63	154,87	
Cs	2,5	3,6	2,8	2,8	2,8	3,8	2,7	3,9	4,1	4,2	4,2	4,5	3,75	4,4	3,1	3,31	5,30	9,57	
PЗЭ+У	340	233,3	236,7	220,1	237,9	316,6	243,2	247,1	269,7	247,4	269,8	222,1	308,1	212,3	197,4	244,61	166,60	170,62	
Ag	5	2,4	1,3	1,1	1,4	2,0	1,5	1,8	1,9	2,1	2,1	2,1	3,4	2,5	1,8	1,73	1,8	0,77	
Au	0,1	0,003	—	—	0,002	0,002	—	0,005	0,003	0,006	0,007	0,006	—	0,008	0,004	0,004	0,017	0,006	
Pt	—	0,008	0,007	0,003	0,003	0,003	0,004	0,017	0,004	0,008	0,008	0,011	—	0,012	0,009	0,007	0,002	0,019	
Pd	0,003–	0,011	0,005	0,007	0,004	0,004	0,006	0,011	0,005	0,010	0,013	0,013	—	0,014	0,013	0,007	0,0075	—	
Rh	0,012	0,014	0,005	0,005	0,006	0,014	0,012	0,012	0,007	0,025	0,021	0,013	—	0,018	0,035	0,011	0,009	0,009	
ΣМПГ	—	0,033	0,017	0,015	0,013	0,021	0,022	0,04	0,016	0,043	0,042	0,037	—	0,044	0,057	0,025	0,019	0,028	
Cu	100	112,9	124,4	74,7	127,9	98,3	139,3	132,0	91,0	101,1	96,3	99,4	82,7	103,5	133,0	115,31	130,68	63,71	
Ni	—	137,2	112,8	114,9	115,1	160,0	126,9	154,5	149,3	168,3	154,0	153,5	128	183,5	151,5	133,18	109,9	48,78	
Zn	500	411,4	434,1	924,1	307,9	1444,5	1152,7	855,5	981,8	991,5	1785	1735	982	2055	444	762,59	31,79	20,18	
Co	—	16,0	11,8	9,6	15,7	13,0	14,7	13,9	15,0	15,3	18,2	18,1	11,3	17,7	17,6	14,20	8,88	8,44	
Sb	30	6,1	6,7	5,0	7,1	8,4	8,2	7,6	8,2	9,2	10,4	9,8	8,1	11,9	8,8	7,38	5,47	6,20	
V	224	758,3	718,8	494,3	737,4	967,9	749,3	822,0	1044	1014,7	1040	1115	1600	1115,0	921,0	807,53	718,60	476,39	
Mo	100	161,5	161,4	90,1	171,5	228,9	185,9	185,3	291,2	245,2	287,0	306,5	103	235,0	153,0	183,11	221,66	168,27	
Cr	—	49,6	98,2	51,3	102,5	57,6	116,1	54,7	59,1	54,8	48,4	53,5	111	57,2	49,2	75,94	60,71	62,16	
Sr	775	64,8	60,0	65,6	76,0	66,3	70,1	70,9	78,7	74,1	91,6	78,6	78,8	72,1	181,5	71,53	61,25	99,47	
Ba	—	373,3	336,8	270,5	299,9	341,1	268,0	299,4	327,5	317,3	331,5	329,0	341	326,0	237,0	319,84	377,80	1524,40	
W	35	35,6	53,0	1,3	71,5	1,6	69,0	21,8	1,3	4,0	1,2	1,5	17,5	1,4	43,2	36,38	1,58	2,71	
Nb	70	12,1	11,2	9,8	11,2	12,0	10,4	12,8	13,2	13,0	12,8	13,3	14,2	13,4	10,4	11,67	13,11	13,85	
Ta	—	1,0	1,1	0,8	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,34	1,0	0,7	1,03	0,99	1,28	
Zr	670	151,4	157,2	172,2	159,4	168,3	157,6	174,3	168,5	149,7	139,0	139	235	157,0	126,5	159,60	145,05	125,39	
U	100	171,7	163,0	119,7	131,3	880,3	185,8	154,8	214,3	250,7	239	225,5	436	207,5	171	227,27	132,86	58,02	
Th	—	11,3	10,6	10,3	11,2	12,8	10,1	13,1	14,1	13,1	12,8	12,8	2,48	12,3	9,0	11,37	13,20	9,15	
Ti	1900	3533	3233	2994	3234	3653	2994	3653	3832	3832	3832	4012	4132	3892	3054	3409			

* Минимально промышленные концентрации приведены из выпусков ГЕЗ Российской Федерации.

чия и количественного содержания редких и рассеянных химических элементов в горных породах, рудах и продуктах их переработки, Г. А. Олейниковой и др. рассматривались возможности извлечения нанодробей рения и сопутствующих ему металлов. Нанодробь представляет собой часть пробы, в которой химические элементы находятся в ионной, молекулярной и коллоидной форме с размером частиц 1–1000 нм и извлекается водным раствором при специально подобранных условиях (описано в российском патенте). Выход нанодробей из пробы ДС 1,94%. Содержание рения в нанодробе 22,6 г/т. При концентрации в штучной пробе 1,74 г/т извлечение Re в нанодробь составило 25,3%. Извлечение части рения водой из ДС можно объяснить тем, что этот редчайший элемент присутствует в породе преимущественно в состоянии рассеяния, т. е. практически не образует собственных минеральных форм. Наиболее вероятно локализация наночастиц рения в трещинах и поровом пространстве породы. В этом случае при обеспечении максимального доступа воды к месту локализации образуется коллоидный раствор частиц рения (в комплексе с солями и наночастицами других элементов). При удалении воды из коллоидного раствора (при высушивании) образуются фрактальные структуры.

Аналогично ведут себя сопутствующие рению металлы в нанодробях проб из ДС: повышается содержание золота (до аналитически определяемых концентраций), а также платины, палладия, урана в 2–4 раза. Рений и ряд сопутствующих ему металлов могут быть достаточно легко извлечены из ДС в количестве 25–32% и более.

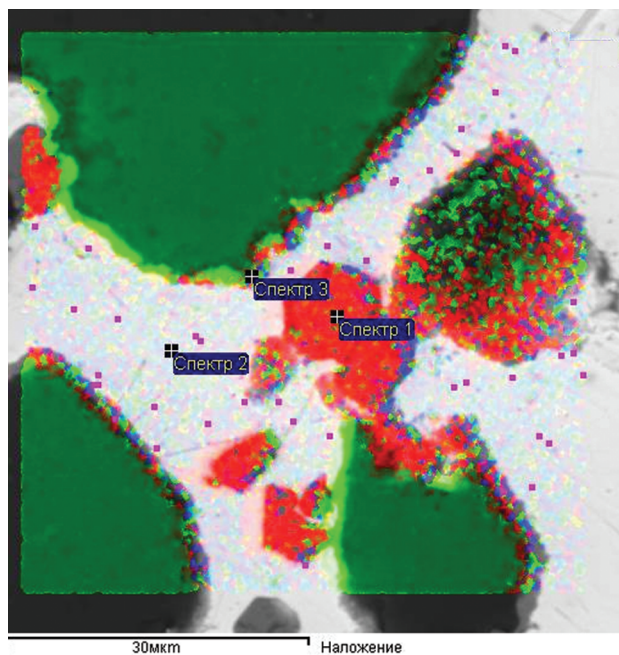
В целях прямого определения рения и сопутствующих ему металлов в сульфидах (рис. 2, 3) во ВСЕГЕИ выполнены микроанализ и масс-спектрометрия с лазерной абляцией (аналитик В. А. Шишлов) по образцам, взятым из сульфидного прослоя в ДС. Микроанализ образца сульфидов 1 (на рис. 2 показана съемка поверхности в разных режимах) произведен по семи точкам размером 1 × 1 мм.

Результаты анализа (в скобках приведено содержание элемента в рядовой пробе, г/т): Re 0,4–2,3 (0,12), Cu 308–20950 (421), Zn 13,7–96 (94,1), Ga 1,15–2,63 (1,46), Ge 0,43–1,16 (0,74), As 477–662 (42,6), Mo 8,35–96,8 (17,4), Sb 16,3–33,2 (10,7), W 0,19–1,77 (21,8), Au от 0 до 0,38 (0,019), Pb 134–444 (5970), Th 9,52–79,4 (3,99), U 76–1090 (19,3).

Сравнение результатов микроанализа и данных масс-спектрометрии по рядовой пробе показывает, что содержания Zn, Ga, Ge, Mo, Ta в сульфидах и рядовой пробе (смесь сульфидов и кварца) близки, W и Pb обнаруживают на один-два порядка более высокие концентрации в рядовой пробе, чем в сульфидах, Re, Cu, As, Th, U – значительно более высокие концентрации в сульфидах.

Микроанализ сульфидов по образцам 2–3. Сульфиды представлены натечно-зональным пиритом (рис. 3).

Re в них оказалось всего 0,0075–0,044, Cu 37,2–55,4, Zn 20,7–115, Ga 0,18–0,53, Ge 1,39–2,91, As 2560–6590, Mo 74,1–214, Ag 0,45–1,56, Sb 7,51–42,5, W 0,0093–0,28, Au 0,013–0,067, Pb 72,9–468, Th 3,3–5,98, U 15,8–2780 г/т. В одном образце Pt 0,012 г/т. Сумма РЗЭ 6,676–55,6, РЗЭ + Y 8,656–92,3 г/т. Зафиксированы мелкие минеральные зерна урана (рис. 3, Б).



Спектр	Компоненты и их содержание, %				
	S	Fe	Ni	Cu	Pb
1	49,64	46,02	0,54	0,18	1,34
2	12,93	0,19	–	0,21	84,40
3	25,78	22,05	–	25,13	14,30

Рис. 2. Пирит (спектр 1), галенит (спектр 2), халькопирит (спектр 3)

Установлено крайне неравномерное распределение в сульфидах Re, Cu, As, Th, U, что указывает на перераспределение этих металлов в процессах эпигенеза.

Корреляционные связи металлов с макроэлементами и их окислами (табл. 4) могут свидетельствовать о приуроченности микроэлементов к той или иной минеральной форме (кварц, полевые шпаты, глины), указывать на сорбцию на поверхности терригенных частиц и на определенные условия осадконакопления и рудогенеза.

Наличие железа в закисной форме (FeO, по результатам XRF и РФА) говорит о восстановительных условиях среды, корреляция рения и ряда сопутствующих ему микроэлементов с двухвалентным железом – о восстановительных условиях рудогенеза данных металлов в ДС и связи их с ОВ. Отрицательная связь этих металлов с CaO показывает негативное влияние щелочной среды. Положительная корреляция спектра металлов с оксидами Al, K, видимо, обусловлена сорбцией металлов на глинах (чем больше глинистой составляющей, тем выше концентрация металлов), а отрицательная – увеличением доли кварца в составе ДС, что не способствует концентрации многих металлов (сорбция уменьшается).

Совсем по-другому ведут себя Au и Pt, поскольку имеют положительную корреляцию с кремнием. Возможно, эти благородные металлы находятся в самородном виде в ассоциации с кварцем. Уникаль-

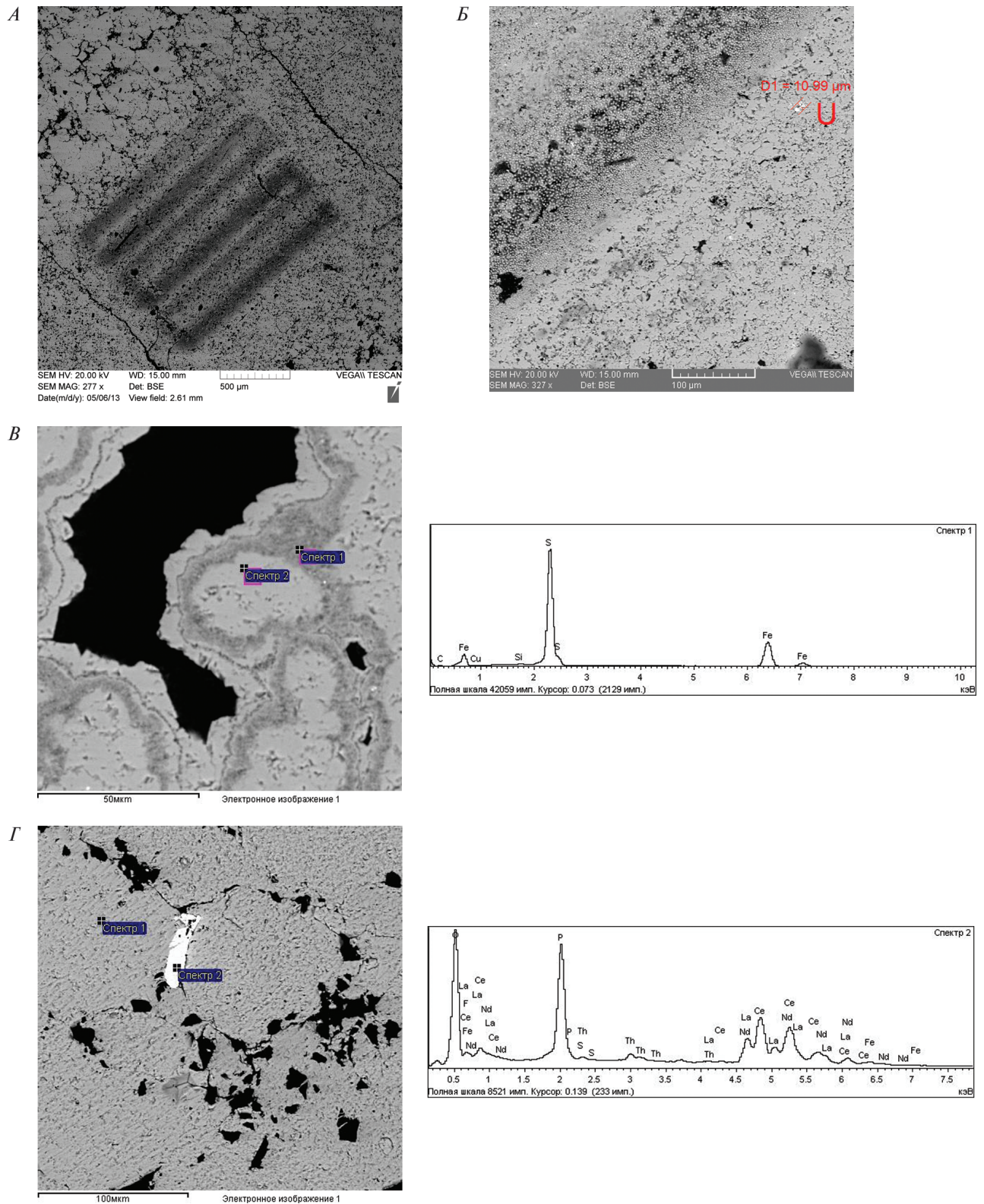


Рис. 3. Микроанализ сульфидов (пирит)

А – площадь зондирования в сульфидах; *Б* – поверхность сульфидов со следами микроанализа (слева сверху), сверху справа – минеральное зерно урана (белое); *В* – сульфиды в ДС. Мелкие белые зерна урана. Черное – аморфный кремнезем. Спектры сульфидов (пирит) в ДС; *Г* – зерно и *спектр 2* монацита в сульфидах – *спектр 1* (Fe – 46,38, S – 53,62%)

Корреляционные связи микроэлементов и оксидов в ДС (n = 40, R_{кр} = 0,31)

Элементы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃ + FeO
V	-0,85	0,88	0,82	-0,47	0,85	-0,42	-0,26	0,85	-0,48	0,23	0,73	0,31
Rb	-0,79	0,98	0,92	-0,65	0,89	-0,57	-0,26	0,97	-0,46	0,01	0,72	0,10
Cs	-0,78	0,98	0,92	-0,65	0,88	-0,57	-0,28	0,97	-0,45	-0,01	0,70	0,08
W	-0,38	0,15	0,08	0,11	0,32	0,12	-0,07	0,15	0,10	0,34	0,18	0,36
U	-0,61	0,57	0,64	-0,34	0,59	-0,35	-0,16	0,52	-0,30	0,35	0,45	0,39
Sc	-0,83	0,87	0,80	-0,41	0,84	-0,36	-0,29	0,86	-0,44	0,16	0,68	0,23
Cu	0,20	-0,34	-0,38	0,28	-0,13	0,28	-0,12	-0,32	0,49	0,11	-0,13	0,09
Zn	-0,31	0,37	0,29	-0,22	0,35	-0,18	-0,79	0,39	-0,21	-0,08	0,33	-0,04
Ag	-0,89	0,83	0,71	-0,37	0,86	-0,30	-0,27	0,81	-0,40	0,31	0,76	0,40
Re	-0,89	0,93	0,78	-0,50	0,89	-0,38	-0,39	0,93	-0,35	0,11	0,80	0,20
Au	0,27	-0,21	-0,18	0,05	-0,29	-0,06	-0,17	-0,21	0,08	-0,24	-0,29	-0,27
Pt	0,42	-0,28	-0,20	-0,03	-0,44	-0,05	-0,07	-0,26	0,13	-0,22	-0,52	-0,28
Pd	-0,07	0,19	0,06	-0,17	0,06	-0,05	-0,17	0,23	0,02	-0,38	0,09	-0,36
Rh	0,08	-0,24	-0,31	0,35	-0,21	0,39	0,08	-0,23	-0,02	-0,05	-0,23	-0,08
Mo	-0,79	0,92	0,81	-0,51	0,84	-0,40	-0,32	0,92	-0,38	0,00	0,69	0,08
P3Э	-0,03	-0,03	0,13	-0,01	0,14	0,00	0,13	-0,08	0,27	0,32	0,01	0,32

Таблица 5

Корреляционные связи БМ с химическими элементами (n = 80, R_{кр} = 0,22)

Ag – TiO ₂	0,71	Ag – Cs	0,84	Ag – Li	0,83	Ag – Sb	0,94	Pt – Co	-0,39
Ag – V	0,94	Ag – Ba	0,76	Ag – Sc	0,91	Ag – Re	0,87	Pt – Ag	-0,38
Ag – Cr	0,67	Ag – Ta	0,73	Ag – Co	0,51	Ag – Hf	-0,65	Pd – Ge	-0,49
Ag – Ga	0,82	Ag – Th	0,77	Ag – Mo	0,79	Au – Th	0,38	Pd – Y	-0,50
Ag – Pt	-0,38	Ag – Nb	0,72	Ag – Ni	0,90	Pt – V	-0,37	Pd – Zr	-0,40
Ag – Ge	0,52	Ag – U	0,76	Ag – Zn	0,40	Pt – W	-0,37	Pd – ΣP3Э	-0,48
Ag – Rb	0,81	Ag – Zr	-0,71	Ag – Sn	0,50	Pt – Th	-0,40	Pd – Hf	-0,39

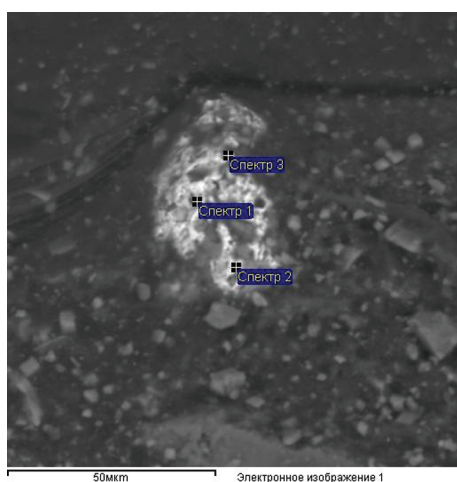


Рис. 4. Монацит в ДС

Спектр	Компоненты и их содержание, %				
	O	F	Al	Si	P
1	54,51	-2,63	1,55	4,76	15,25
2	15,98	-0,73	0,27	1,54	12,74
3	39,12	0,27	0,53	12,62	9,54

Спектр	Компоненты и их содержание, %				
	K	Ca	La	Ce	Nd
1	0,49	0,08	17,18	24,30	5,61
2	0,16	0,12	17,88	26,80	5,80
3	0,26	0,41	13,48	18,97	4,18

ность поведения Pt подчеркивается отрицательной корреляцией с другими металлами (табл. 5).

Известно, что аномалии палладия отмечают преимущественно в илистых осадках [5, 6] (об этом свидетельствует корреляционная связь Pd с Al и K). Следует отметить существенную положительную связь Ag с U.

P3Э (и Cu) образуют положительную корреляционную связь с фосфором, что прямо указывает на локализацию P3Э в фосфорите. Фосфорит часто

диагностируется в ДС при электронно-микроскопических исследованиях (рис. 1). Концентрации P3Э в ДС (приближающиеся к промышленным значениям, особенно по скважинам 47, 59) явно определяются не только присутствием единичных обломков раковин, но и наличием мелких кристаллов апатита (рис. 1). Какой-то вклад в общее содержание P3Э в ДС и ОП вносят собственные минералы P3Э: монацит в ДС тоже отмечался, но эпизодически (рис. 4).

Корреляционные связи Re с химическими элементами ($n = 81$, $R_{\text{кр}} = 0,22$)

Re – TiO ₂	0,74	Re – Zr	–0,84	Re – Li	0,82	Re – Sb	0,92
Re – V	0,9	Re – Cs	0,92	Re – Sc	0,84	Re – Sn	0,53
Re – Cr	0,63	Re – Ba	0,82	Re – Co	0,64	Re – Nb	0,74
Re – Ga	0,9	Re – Ta	0,72	Re – Ni	0,92	Re – Mo	0,91
Re – Rb	0,9	Re – Th	0,69	Re – Zn	0,43	Re – Hf	–0,79
Re – Sr	–0,4	Re – U	0,59	Re – Ag	0,87		

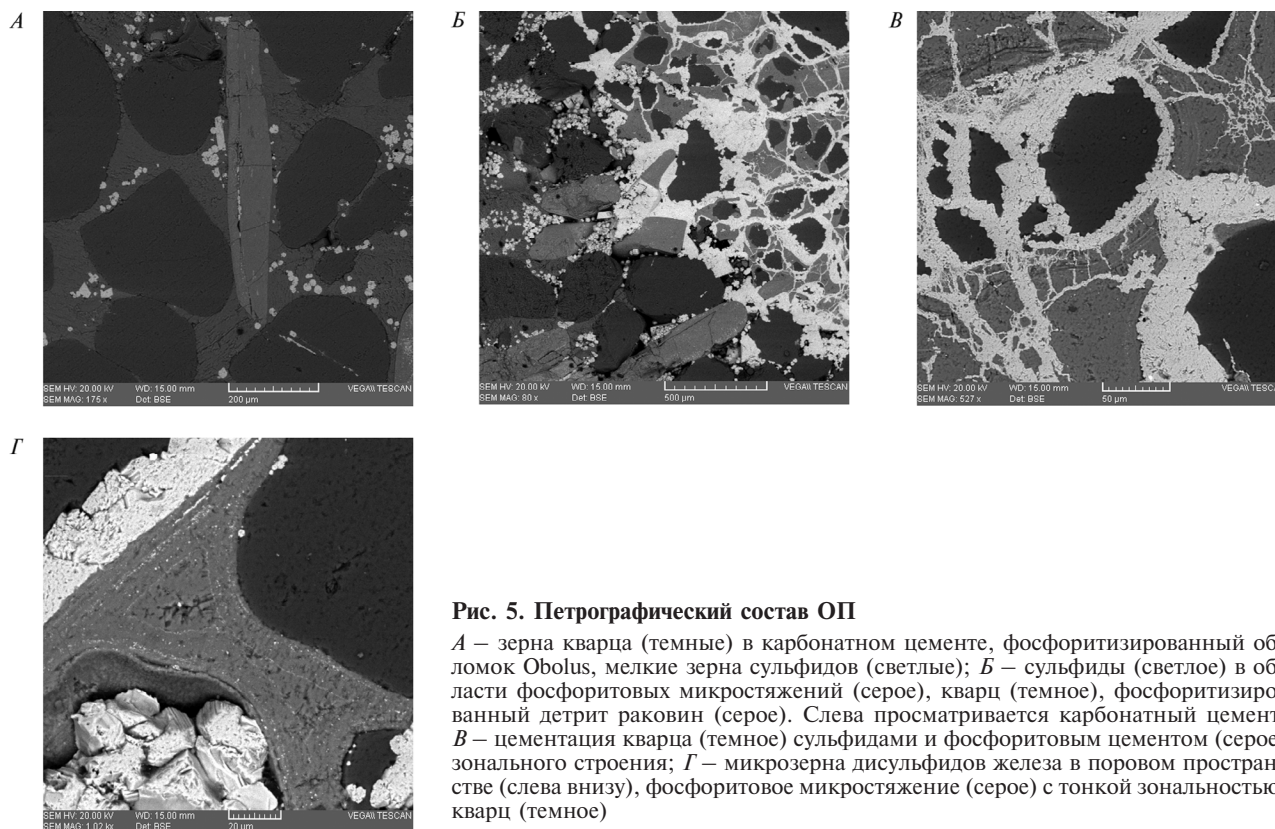


Рис. 5. Петрографический состав ОП

А – зерна кварца (темные) в карбонатном цементе, фосфоритизированный обломок *Obolus*, мелкие зерна сульфидов (светлые); *Б* – сульфиды (светлое) в области фосфоритовых микростяжений (серое), кварц (темное), фосфоритизированный детрит раковин (серое). Слева просматривается карбонатный цемент; *В* – цементация кварца (темное) сульфидами и фосфоритовым цементом (серое) зонального строения; *Г* – микростяжения дисульфидов железа в поровом пространстве (слева внизу), фосфоритовое микростяжение (серое) с тонкой зональностью, кварц (темное)

Корреляционные связи $\Sigma PЗЭ$ Ge 0,65, Th 0,42, U 0,45, т. е. Ge, U и Th присутствуют в фосфоритах – основных носителях PЗЭ.

Положительные связи рения с металлами, которые коррелируют с макроокислами положительно (Ti, V, Rb, Cs, U, Sc, Zn, Ag, Mo), вполне закономерны. Но оказывается, имеется еще ряд микроэлементов, положительно связанных с рением, – Sr, Ga, Ta, Th, Li, Co, Ni, Sb, Sn, Nb (табл. 6).

Такое большое разнообразие редких, цветных металлов и даже Ag с одинаковым поведением при рудогенезе в ДС может объясняться их концентрацией и осаждением из одного источника – морской воды, как это утверждается для урана [1].

Оболовые песчаники представлены обломками фосфатных раковин с кварцевым песком и содержат до 6–14% P₂O₅.

В составе ОП зерна кварца и фосфоритизированный детрит раковин *Obolus*, часто инкрустированный мелкими сульфидами, сцементированы кальцитовым базальным, местами поровым цементом с обилием микростяжений сульфидов железа (рис. 5).

Обычная примесь в кальците – железо 0,2–0,4 вес.%, магний 0,2–0,6 и марганец 0,1–0,3%. На фоне массивной основной массы породы отмечаются фосфоритовые микростяжения, насыщенные сульфидами (рис. 5, Б). Кварцевые и детритовые обломки цементируются фосфатом; терригенные частицы часто обрамляются дисульфидами железа, на них в свою очередь нарастают каймы фосфорита (рис. 5, В). Пылевидная вкрапленность сульфидов железа подчеркивает зональное строение (рис. 5, Г).

В фосфатной массе цемента и фосфоритизированного детрита сульфиды представляют собой не только рассеянную тончайшую вкрапленность, но они нарастают и на поверхности терригенных зерен в поровом пространстве в виде хорошо ограненных таблитчатых кристаллов марказита и пентагондодекаэдрических (реже кубооктаэдрических) кристаллов пирита (рис. 6).

При производстве электронно-микроскопических исследований в ЮФУ Ю. В. Поповым в качестве примесей (< 1%) в пирите и марказите местами были отмечены As и Ni, в микропоровом

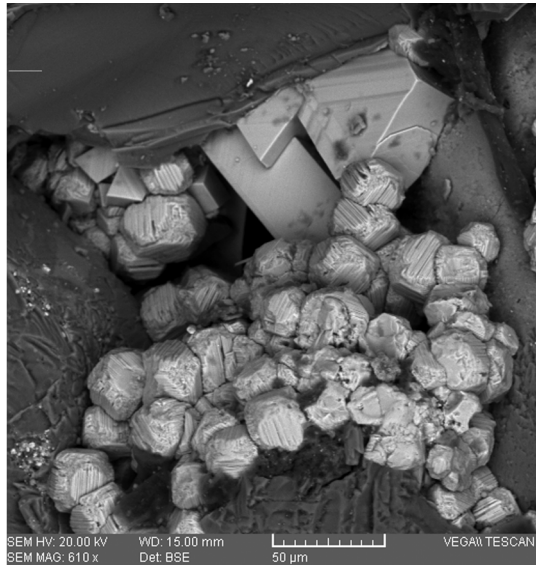
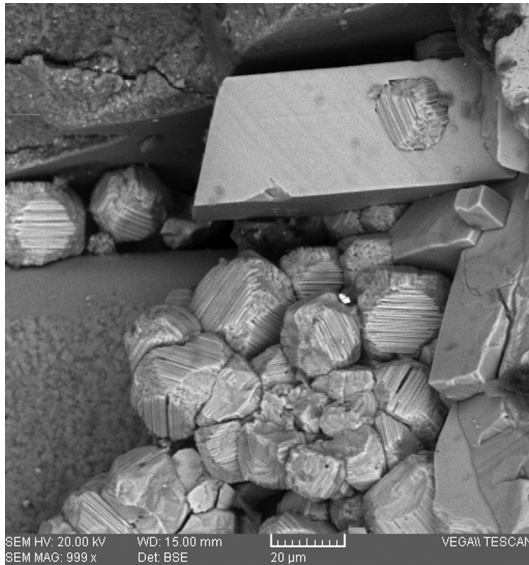


Рис. 6. Формы нахождения сульфидов в ОП

пространстве – также единичные микроагрегаты (размером менее 5 мкм) самородного Ag на поверхности апатита. Среди плотной массы сульфидов присутствуют единичные зерна железистого сфалерита, цериевого монацита и фаз оксида урана (табл. 7).

Известно, что фосфор мигрирует в слабокислой среде и осаждается в диапазоне pH 6,5–9. Карбонатные обломки раковин *Obolus* создавали благоприятную среду для его осаждения. Связывание фосфора происходило на щелочном геохимическом барьере, карбонатный детритовый материал насыщался и замещался фосфором.

Диagenетические преобразования привели к перераспределению части фосфора в микростяжения в среде с низким содержанием углекислоты (поскольку нет сидерита, служащего критерием резко- или умеренно восстановительной обстановки).

Присутствуют две генерации апатита в составе фосфоритов: карбонат-фтор-апатит замещения детрита раковин (рис. 1, В, на спектрах 1–2 при микроанализе обломков раковин Ca и F просматривается); в виде фосфатного цемента стяжений (поскольку заметны зональность или натечность, возможен и карбонат-гидроксил-апатит?). Нераскристаллизованность фосфатного цемента и наличие метастабильных фаз сульфидов железа в ассоциации с пиритом указывают на относительно высокую скорость захоронения осадка (табл. 8).

В ОП рений не достигает промышленной концентрации, его в 7 раз меньше, чем в ДС. Платиноидов в ОП меньше чем в ДС в два раза, но они все же достигают минимально промышленных концентраций (как попутные компоненты). Содержание РЗЭ в ОП 360,7 г/т в среднем, т. е. они являются рудой этих металлов, их больше чем в ДС в 1,5 раза. В ОП также больше стронция (в 3 раза), но промышленной концентрации он не достигает. А вольфрам наоборот. Содержания всех остальных металлов ниже чем в ДС и часто весьма значительно (например, урана в 7 раз).

Детрит раковин *Obolus* извлечен Г. С. Искюль из ОП и отдельно проанализирован методом масс-спектрометрии (табл. 8). Полученные данные по-

Таблица 7

Химический состав ОП Ленинградской области, мас. %

Компоненты	Фосфориты		Раковины оболид	
	Номера скважин (кол-во проб)			
	47 (n = 3)	58 (n = 1)	47 (n = 2)	58 (n = 2)
SiO ₂	78,12	81,92	0,58	0,65
Al ₂ O ₃	0,21	0,20	0,13	0,1
TiO ₂	0,03	0,02	0,13	0,12
Fe ₂ O ₃	0,66	0,92	1,23	1,11
MnO	0,04	0,03	0,13	0,11
MgO	0,19	0,14	0,7	0,6
CaO	8,91	7,53	48,5	50,1
Na ₂ O	0,14	0,12	1,1	1,07
K ₂ O	0,07	0,07	0,05	0,04
P ₂ O ₅	6,65	5,40	38,2	37,4
F	1,64	1,28	3,49	3,5
CO ₂	0,76	0,64	2,99	2,54
п.п.п.	2,14	1,66	2,49	2,54
Сумма	99,55	99,95	99,69	99,8

казали ураганную концентрацию РЗЭ в обломках раковин (т. е. в карбонат-фтор-апатите замещения детрита) до 2,52 кг/т. Это отмечено по Эстонии и по данным [2]. Локализация РЗЭ в фосфатном цементе также не исключается.

Концентрации РЗЭ находятся в тесной положительной связи с фосфором, кальцием (что доказывает их присутствие в апатите), а также с окислами Na, Mg, Fe, Mn, Ti. Корреляция отрицательная (табл. 9) с глинистой составляющей (окислы Al и K).

Условия и факторы формирования диктионемовых сланцев и оболых песчаников и их металлоносности. Геохимические индикаторы рассчитаны по полученным нами результатам в соответствии с методикой, приведенной в [13].

Известно, что отношение **Ti/Mn** служит показателем фациальной изменчивости. Содержание

Микроэлементный состав оболочек песчанников Прибалтийского бассейна (г/т)

Элементы	Мин. пром. конц.	Номера скважин (Ленинградская область)																	Среднее	
		21 (n = 1)	44 (n = 4)	45 (n = 2)	46 (n = 3)	47 (n = 3)	48 (n = 1)	49 (n = 2)	50 (n = 4)	57 (n = 2)	58 (n = 1)	59 (n = 3)	60 (n = 2)	61 (n = 2)	47/1* (n = 2)	Россия (n = 30)	Эстония ** (n = 6)			
Re	0,05	0,14	0,01	0,01	<,005	0,01	<,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,02	0,009
Ga	19	8,82	7,33	3,10	1,86	2,13	13,60	2,57	1,90	2,28	1,67	1,01	4,03	1,59	5,1	3,44	3,6	5,1	3,44	3,6
Ge	5	1,27	2,59	2,18	1,23	1,01	1,25	1,06	0,91	1,03	0,72	0,79	0,79	0,76	0,9	1,27	—	0,9	1,27	—
Sc	5	3,85	4,51	2,04	1,74	0,97	1,24	0,83	0,82	0,93	0,58	1,04	1,84	0,67	5,11	1,70	5,1	5,11	1,70	5,1
Rb	71	61,90	33,09	7,35	7,22	9,18	93,70	11,96	6,68	8,14	5,00	4,25	12,95	4,75	<2	15,73	2,7	<2	15,73	2,7
Cs	2,5	2,69	1,52	0,38	0,25	0,36	3,75	0,45	0,35	0,41	0,26	0,21	0,58	0,25	<0,1	0,69	0,1	<0,1	0,69	0,1
PЗЭ	340	334,7	808,5	651,3	433,9	258,2	310,3	299,0	254,1	252,2	181,9	206,0	130,8	191,7	1750,715	360,72	1135,9	1750,715	360,72	1135,9
Ag	5	0,11	0,07	0,05	0,04	0,10	<0,01	0,08	0,07	0,14	0,07	0,03	0,06	0,06	0,0525	0,070	0,25	0,0525	0,070	0,25
Au	0,1	0,007	0,003	0,005	0,002	0,002	—	—	0,004	0,005	—	—	0,005	0,003	<0,002	0,004	—	<0,002	0,004	—
Pt	—	0,007	—	0,013	—	—	—	—	0,002	0,008	0,015	—	0,003	0,007	<0,002	0,007	—	<0,002	0,007	—
Pd	0,003–0,012	—	—	—	—	—	—	—	—	0,003	0,006	—	0,005	0,001	<0,1	0,003	—	<0,1	0,003	—
Rh	—	0,002	—	0,001	—	—	—	—	—	0,003	0,002	—	0,002	0,003	—	0,002	—	—	0,002	—
МПГ	—	0,009	—	0,014	—	—	—	—	—	0,014	0,023	—	0,01	0,011	—	0,013	—	—	0,013	—
Cu	100	30,50	30,60	28,40	33,63	22,03	43,30	113,40	16,60	67,65	59,30	32,03	22,95	65,70	6,31	39,37	26,7	6,31	39,37	26,7
Ni	—	13,30	13,62	9,22	8,14	13,80	2,53	8,50	9,33	16,60	11,90	7,34	16,87	11,45	12,05	11,09	18,5	12,05	11,09	18,5
Zn	500	23,70	19,19	83,45	81,13	110,67	33,20	89,75	49,60	87,60	76,20	183,00	28,25	78,90	19,7	75,62	14	19,7	75,62	14
Co	—	7,28	6,06	2,87	1,77	1,72	3,55	11,48	2,65	4,44	8,76	3,77	4,91	2,92	3,495	4,32	6	3,495	4,32	6
Sb	30	0,46	0,32	0,33	0,46	0,69	0,31	0,40	0,52	0,97	0,63	0,41	0,83	0,51	1,32	0,52	2,9	1,32	0,52	2,9
V	224	55,90	36,10	22,30	25,73	31,37	1600,0	29,70	28,33	78,75	62,80	15,36	27,40	52,70	68,1	87,18	25,3	68,1	87,18	25,3
Mo	100	1,56	3,02	3,91	3,69	4,78	103,00	4,71	2,63	9,47	4,15	0,88	1,63	3,94	4,45	6,89	19	4,45	6,89	19
Cr	—	39,60	19,58	28,20	64,90	29,50	66,10	19,60	26,95	17,75	17,60	59,63	27,65	15,05	3,155	32,93	38,8	3,155	32,93	38,8
Sr	775	181,00	687,50	444,00	321,00	196,67	78,80	243,50	253,25	256,50	276,00	218,00	96,35	292,50	3145	305,72	3160	3145	305,72	3160
Ba	—	243,00	197,00	89,70	60,07	63,13	341,00	71,30	50,55	58,10	50,20	42,30	79,20	48,95	94	93,85	169	94	93,85	169
W	35	10,30	1,44	18,83	40,47	6,25	2,48	112,31	23,78	47,15	86,50	62,13	37,61	31,90	1,045	34,08	0,85	1,045	34,08	0,85
Nb	70	10,30	6,33	8,27	5,42	4,67	14,20	4,03	3,05	3,43	3,35	3,05	6,12	2,99	<0,5	5,15	0,98	<0,5	5,15	0,98
Ta	—	0,84	0,51	0,57	0,49	0,35	1,34	0,32	0,22	0,27	0,24	0,21	0,45	0,22	0,73	0,41	0,1	0,73	0,41	0,1
Zr	670	212,00	158,20	72,05	69,07	75,97	235,00	230,00	83,35	63,70	45,80	41,10	302,50	53,40	5,825	115,36	39,3	5,825	115,36	39,3
U	100	24,90	36,65	16,15	13,46	20,83	436,00	14,75	14,75	21,05	10,50	6,82	4,07	10,40	52,35	31,11	49,5	52,35	31,11	49,5
Th	—	8,35	5,34	6,79	4,02	3,13	17,50	3,71	3,07	3,13	2,64	2,51	4,25	2,63	4,675	4,40	2,4	4,675	4,40	2,4
Ti	1900	3053,8	1901,2	2245,5	1477,1	1257,5	4131,7	1107,8	778,4	958,1	838,3	778,4	1886,2	808,38	1443,1	1443,1	2,4	1443,1	1443,1	2,4

* Образец 47/1— детрит брахиопод *Obolus*.

** По данным [2].

Корреляция РЗЭ с окислами ($n = 32$, $R_{кр} = 0,349$)

РЗЭ – Na ₂ O	0,76	РЗЭ – P ₂ O ₅	0,76	РЗЭ – TiO ₂	0,79	РЗЭ – Sc	0,88
РЗЭ – MgO	0,82	РЗЭ – K ₂ O	-0,70	РЗЭ – MnO	0,84	РЗЭ – V	-0,46
РЗЭ – Al ₂ O ₃	-0,71	РЗЭ – CaO	0,72	РЗЭ – Fe ₂ O ₃	0,62	РЗЭ – Cr	-0,72

титана в 18 раз больше, чем марганца, что говорит о морских условиях отложения.

Отношение **Ce/Y** позволяет отличать континентальные и морские обстановки осадконакопления, что обусловлено фракционированием РЗЭ в процессе седиментации. Присутствие легкого лантаноида (Ce) в ДС почти в два раза больше тяжелого (Y), предполагает условия осадконакопления вблизи континента.

Отношение **Fe/Mn** в ДС 109 указывает на мелководно-прибрежную фациальную обстановку.

Отношение **Sr/Ba** 0,23 указывает на условия морского мелководья.

Цериевая аномалия **Ce/Ce*** в глинистых породах – геохимический индикатор обстановок осадконакопления. Коэффициент > 1 указывает на то, что осадконакопление происходило в пассивной окраинно-континентальной обстановке. Положительные аномалии Ce также говорят об условиях формирования осадков в воде с нормальной соленостью.

Для реконструкции придонных концентраций кислорода используют геохимические индикаторы DOP (степень пиритизации осадков), U/Th, «аутигенный U», V/Cr. Индексы U/Th 18, «аутигенного U» 130, V/Cr 14 означают, что глинистые сланцы формировались в бескислородных восстановительных условиях.

Отношение **Mo/Mn** 1,1 говорит о плохо аэрируемых водоемах, возможно, с сероводородным заражением.

Индекс **V/(V+Ni)** 0,86 соответствует отложениям отчетливо выраженных редокс-обстановок.

Величиной дифференциации легких и тяжелых редких земель является отношение **La/Yb** 10,6. Можно сделать вывод о преобладании в области сноса кислых магматических образований – источников урана и других металлов области сноса.

Условия формирования рудной минерализации ДС и ОП (фосфоритов) реконструируются следующим образом.

Считается, что после континентального перерыва в верхнем кембрии море трансгрессировало в самом начале нижнего ордовика, образовался эпиконтинентальный заливо-проливообразный бассейн. Сначала здесь накапливались песчаные осадки с фосфатными створками беззамковых брахиопод *Obolus*, а на завершающей его стадии – диктионемовые илы [3]. ДС накапливались в прибрежно-морских обстановках мелководного шельфа при нормальной солености.

Содержание больших масс питательных элементов в зоне фотосинтеза благоприятствовало развитию биологической продуктивности моря (обилию планктона, в частности граптолитов). Отмершие организмы захоронялись в донном осадке, где из-за наличия и разложения ОВ с участием бактерий создавалась восстановительная среда [3].

Металлоносность ОП (накопление РЗЭ) обусловлена фосфоритизацией обломков раковин *Obolus* и образованием цемента фосфоритовых стяжений. Связывание фосфора происходило на щелочном геохимическом барьере совместно с РЗЭ.

Металлоносность ДС связана с осадочно-диагенетическим процессом преобразования морских осадков, обогащенных органическим веществом (граптолитов) и фосфатизированным детритом брахиопод. В иловых водах палеобассейна существовала восстановительная сероводородная обстановка, благоприятная для осаждения тяжелых металлов и сорбции урана [4].

Представляется, что проявления вулканизма являются главной причиной ренеевого оруденения в диктионемовых сланцах. Физические свойства металла говорят о том, что для его появления в земной коре и на поверхности необходима колоссальная энергия – вулканическая деятельность. Известно, что в настоящее время активный выброс рения происходит на вулкане Кудрявый о. Итуруп. В состав ДС входит высокотемпературный калиевый полевой шпат – санидин, характерный для вулканогенных пород. Причиной появления санидина в ДС являлся древний вулканизм. Он активно проявился во время каледонской складчатости (тектогенеза), результатом которой стали каледонские структуры Британских островов и Скандинавии, Северной и Восточной Гренландии и др. По Штилле, начало каледонской орогенической эры начинается на границе ордовика и силура (Таконская фаза складчатости). Позднее различными исследователями был выделен еще ряд фаз складчатости: Богемская в конце позднего кембрия и Трюсильская (Трисильская) в начале ордовика с местом выделения в Норвегии. Последняя фаза складчатости по времени совпадает как с возрастом образования прибалтийских ДС, так и их положением вблизи Скандинавии. Океан Япетус, образовавшийся в раннем кембрии и разделявший Северную Америку (Лаврентию) и Европу (Балтику), затем начал расширяться, отодвигая Лаврентию и Балтику. В начале ордовика океан достиг ширины 2000 км. Тектонические движения плит сопровождались многочисленными вулканическими извержениями, которые заполняли туфами, лавами и пеплом морские бассейны [10]. В активных континентальных окраинах Западной Европы и на севере Скандинавского п-ова накапливались терригенные породы: конгломераты, пески, песчаники, глинистые сланцы. Большое количество эффузивов, слагающих вместе с терригенными образованиями слоистые толщи кембрия и ордовика, свидетельствует об интенсивной вулканической деятельности [8]. Породы ордовикского возраста Северной Англии сложены аргиллитами, похожими на сланцы Прибалтики, крупнозернистыми песчаниками и вулканическими породами, мощность которых достигает 4000–5000 м в районе Уэльса [8]. Все это подтверждает наличие действующих в то время вулканов

вблизи Прибалтики. В раннеордовикское время происходили вулканические извержения с выбросами рения, он поступал в морские воды и связывался с органическим веществом формировавшихся ДС.

Синхронное проявление вулканизма и осадконакопления привело к образованию рениевого и сопутствующего ему оруденения в диктионемовых сланцах. Некоторые благородные металлы, РЗЭ, уран, цветные металлы могли поступать из разных источников (вулканизм, области сноса, рудопроявления). В качестве источника Pt рассматриваются вулканогенные продукты, участвующие в формировании осадочных толщ (учитывая корреляцию Pt с кремнием).

Генезис фосфоритов, как известно для современных подводных окраин континентов, был связан с явлением прибрежного апвеллинга, обеспечивавшего высокую биологическую продуктивность фитопланктона, накопление обогащенных подвижным фосфором биогенных осадков, диагенетических фосфатных образований [2] и др.

Авторы выражают благодарность за сотрудничество и помощь проф. М. И. Гамову и доценту Ю. В. Попову (ЮФУ), проф. Е. Г. Пановой (СПбГУ).

1. *Альтгаузен М.Н.* Металлоносные чёрные сланцы венд-нижнепалеозойского возраста // Oil Shale – Горючие сланцы. Таллинн, 1992. 9/3. – С. 194–207.

2. *Батулин Г.Н., Ильин А.В.* Сравнительная геохимия ракушечных фосфоритов и диктионемовых сланцев Прибалтики // Геохимия. 2013. № 1. – С. 27–37.

3. *Бауков С.С., Котлуков В.А.* Формации горючих сланцев. Таллинн, 1973. – С. 7–17.

4. *Бойцев В.Е.* Геология месторождений урана. – М.: Недра, 1989. – С. 279–292.

5. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я.* и др. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия. 1994. № 6. – С. 814–824.

6. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я.* и др. Комплексообразование как причина концентрирования платиновых металлов углеродистым веществом пород и потеря этих металлов в аналитических операциях // Геология и генезис месторождений платиновых металлов. М.: Наука, 1994. – С. 277–286.

7. *Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А.* О металлоносности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2010. № 5. – С. 19–23.

8. *Гордиенко И.В.* История развития Земли. – Новосибирск: «Гео», 2008. – С. 140–145.

9. *Киселев И.И., Проскураков В.В., Саванин В.В.* Геология и полезные ископаемые Ленинградской области. – СПб., 2002. – 236 с.

10. *Кузьмин М.И., Корольков А.Г.* Историческая геология с основами тектоники плит и металлогении. – Иркутск, 2000. – С. 193–195.

11. *Малов Н.Д., Безукладнов А.А., Руденко Д.Г.* Вклад геологов ФГУП «Севзапгеология» в развитие минерально-сырьевой базы Северо-Запада РФ // Разведка и охрана недр. 2011. № 4. – С. 50–54.

12. *Наумов Б.Е.* Рений и другие редкие и рассеянные металлы в горючих сланцах Прибалтики и в медномolibденовых рудах Средней Азии как ценный природный ресурс // Тр. Института экономики и управления. Вып. 4. – Таллинн: СИЭУ, 2006. – С. 125–145.

13. *Панова Е.Г., Ахмедов А.М.* Геохимические индикаторы генезиса терригенных пород. – СПб.: СПбГУ, 2011. – С. 3–60.

14. *Поплавко Е.М., Иванов В.В., Орехов В.С., Тархов Ю.А.* Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения об их генезисе // Геохимия. 1978. № 9. – С. 1411–1418.

Вялов Владимир Ильич – доктор геол.-минер. наук, зав. отделом, ВСЕГЕИ. <Vladimir_Vyalov@vsegei.ru>.

Ларичев Андрей Иванович – канд геол.-минер наук, зам. ген. директора по ГТР нефти и газа, ВСЕГЕИ. <Andrey_Larichev@vsegei.ru>.

Балахонова Алина Сергеевна – науч. сотрудник, ВСЕГЕИ. <Balakhonova_Alina@vsegei.ru>.