

А.Ю. Белякова^{1,2}, Е.В. Лазарева¹, С.М. Жмодик¹, А.В. Толстов¹

*¹ – Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия
a.belyakova@g.nsu.ru*

² – Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

Углефицированные органические остатки в Nb-РЗЭ рудах месторождения Томтор (Арктическая Сибирь)

A.Yu. Belyakova^{1,2}, E.V. Lazareva¹, S.M. Zhmodik¹, A.V. Tolstov¹

*¹ – Sobolev Institute of Geology and
Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia*

² – Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

Coalified organic residues in Nb-REE ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia)

Abstract. The coalified organic residues with significant amounts of Ti, Fe, V, Nb, Ba were found in rich Nb-REE ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia). The morphology and trace element ratio of samples from various parts of the ore bed are compared. A bacterial nature of selective accumulation of elements is suggested.

Томторский комплекс (ТК) является крупнейшим в мире комплексом щелочных пород и карбонатитов. В пределах ТК разведаны уникальные богатые Nb-РЗЭ руды (Nb_2O_5 – 4.5 мас. %, REE_2O_3 – 7–10 мас. %), которые залегают в виде трех пластовых залежей (участки Буранный, Северный и Южный) на коре выветривания по карбонатитам. В профиле выветривания, помимо рудного горизонта, также выделяются (сверху вниз) сидеритовый, гетитовый и франколитовый горизонты [Минерагения..., 2011]. Рудные залежи перекрываются пермскими терригенными угленосными отложениями, морскими осадками юрского возраста и четвертичными отложениями. В рудах участка Буранный резко преобладают пироклор, минералы группы крандаллита (МГК) и монацит. Существует несколько гипотез образования руд, и три из них предполагают, что одним из агентов, концентрирующих металлы, является органическое вещество – живое или детритовое [Лазарева и др., 2015]. Органические остатки описаны, главным образом, в терригенных пермских отложениях, которые содержат прослои углей. В рудах участка также установлены органические растительные остатки [Лазарева и др., 2015] и описаны структурно-морфологические признаки участия микроорганизмов в формировании руд [Жмур и др., 1994; Добрецов и др., 2021].

Авторами при изучении руд участка Южный (скв. 328/58.3 м) методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с рамановской спектроскопией выявлены углефицированные органические остатки двух типов: 1) облаковидные выделения, внутри которых проявляется клеточная структура, контрастированная фосфатами РЗЭ с повышенным содержанием Th (Org1), и 2) плотные, почти однородные прослои, разбитые вертикальными трещинами с равномерным высоким содержанием Ti, Fe, Mn, Ba, V и Nb (Org2) [Белякова и др., 2023]. Целью настоящей работы является выявление углефицированных остатков типа Org2 в образцах рудных пластов участков Южный и Северный, сравнение морфологии и определение содержаний элементов-примесей в их составе. Исследовались образцы руд, полученные в результате разведочного бурения (ГУГПП РС(Я) «Якутскеология», 2015–2016 гг.). Состав и микроморфология минералов и органического вещества изучены на СЭМ MIRA 3 LMU (Tescan Ltd) с системой микроанализа INCA Energy 450+ XMax 80 (Oxford Instruments Ltd).

Углефицированные остатки органического вещества, подобные по морфологии и составу таковым, обнаруженным в рудах участка Южный, установлены в образцах богатых тонкослоистых руд участков Северный (обр. TS-70, скв. 224/63 м) и Южный (обр. TS-224, скв. 307/62.8 м; TS-270, скв. 326/28.8 м; TS-295, скв. 328/58.3 м).

Образец TS-70 представляет контакт богатых темно-коричневых тонкослоистых руд (Nb_2O_5 1.9 мас. %, REE_2O_3 20.1 мас. %, Y_2O_3 0.64 мас. %) и грубообломочного материала пермских терригенных отложений, которыми они перекрыты. В тонкозернистом рудном веществе перемежаются слои, сложенные колломорфными МГК и агрегатами монацита, часто биоморфными (рис. 1а, б). Остатки Орг2 наблюдаются в виде слоев толщиной 5–15 мкм и длиной 100–180 мкм с редкими включениями монацита. Основными примесями в остатках являются Ti, Fe, Mn, Ba, V и Nb (табл.). Содержания Ti, V, Nb и Ba близкие, но наблюдается небольшой разброс в содержаниях Fe, которое является основной примесью в образце (табл., рис. 2). Остатки также содержат незначительные количества Na, Ca, Sr, Al, Si, Cr, Mn, Zn, Ce, La, P и S, которые сильно варьируют, в отличие от основных примесных элементов, вероятно, вследствие близкого расположения или включений МГК и монацита, на что указывает также положительная корреляция Al–Ca–Sr и Ce–La–P.

Образец TS-224 является образцом тонкослоистой руды (Nb_2O_5 1.18 мас. %, REE_2O_3 15.5 мас. %, Y_2O_3 0.57 мас. %), сложенной черным скрытокристаллическим материалом. В минеральном составе преобладают монацит, МГК, встречаются обломки рутила, пироклор, замещенный Ba-, Sr- и Pb-разностями, и сульфиды. Участки Орг2 площадью более 150×150 мкм ассоциируют с биоморфными агрегатами монацита (рис. 1в) и зональными кристаллами МГК. Наблюдаются обломки зонального рутила. В углефицированных остатках установлены самые высокие содержания Ti, Ba и V из всех образцов при самом низком содержании Fe. Содержания основных примесных элементов колеблются незначительно (рис. 2, табл.).

Для образца TS-270 характерно более высокое содержание Nb_2O_5 (6.38 мас. %) и меньшее – РЗЭ (REE_2O_3 7.21 мас. %, Y_2O_3 0.48 мас. %), чем в предыдущих образцах. Порода имеет желтовато-бежевый цвет, в веществе преобладают МГК, количество монацита ниже, чем в образцах TS-70 и TS-224, установлены высокие содержания обломков сидерита, пироклора и рутила. В слоях, сложенных преимущественно МГК (преобладает В минал), присутствуют прослойки Орг2 мощностью до 400 мкм с плотной структурой, разбитые поперечными трещинами (рис. 1г). Присутствуют однородные слои с крупными фрагментами, отделенными друг от друга участками мелких фрагментов. Внутри прослоев углистого вещества наблюдаются обломки рутила, пироклора, агрегаты МГК (преобладает Sr минал). В веществе встречаются трубчатые агрегаты монацита, подробно описанные ранее и характерные для руд участка Буранный [Лазарева и др., 2015]. По составу элементов-примесей образец характеризуется наибольшим содержанием Fe и наименьшими – Ti, V, Ba и Mn (табл., рис. 2).

Образец TS-295 представляет собой руду (Nb_2O_5 0.55 мас. %, REE_2O_3 4.67 мас. %). Материал тонкослоистый, коричневого цвета, обломочный материал (преимущественно сидерит) переслаивается со слоями, сложенными колломорфными МГК. Среди мелкозернистого агрегата МГК (преобладает РЗЭ минал) установлены растрескавшиеся слои углефицированного вещества шириной 25–50 мкм и длиной до 1 мм, разбитые поперечными трещинами (рис. 1д, е). Зерна пироклора (замещенного на Ba и Sr разности с признаками растворения) и рутила распределены по всему объему породы, но в большем количестве наблюдаются в слоях, сложенных МГК, и на отдельных участках содержатся внутри органических остатков. По сравнению с углефицированным веществом, описанным в других образцах, здесь зафиксированы наивысшие содержания Mn и Nb, а также содержатся Zn и Th (табл., рис. 2). Характерной чертой образца является присутствие Орг1 [Белякова и др., 2023], литифицированного фосфатом Th и РЗЭ (рис. 1д) и сохранившего клеточную структуру, и Орг2.

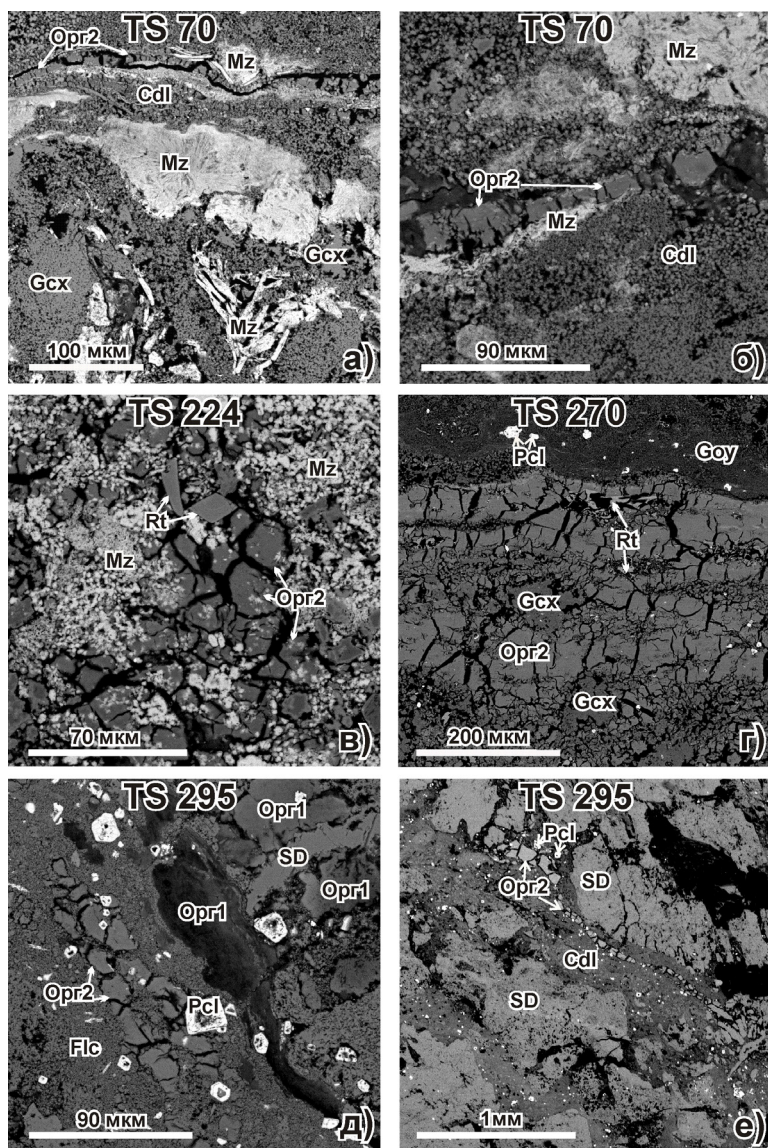


Рис. 1. Внешний вид углефицированного органического вещества и окружающие его минералы в образцах богатых руд участков Северный и Южный месторождения Томтор: а – Opr2 среди агрегатов монацита и МГК (Cdl), в том числе, горсейкита (Gcx); б – Opr2 с включениями монацита (Mz) среди агрегатов монацита и МГК (Cdl); в) Opr2 с включениями монацита (Mz) среди агрегатов монацита и рутила (Rt); г – прослой Opr2 с включениями кристаллов рутила (Rt) и горсейкита (Gcx), окруженный мелкозернистым агрегатом гоэцита (Goy) с кристаллами пирохлора (Pcl); д – Opr2 и Opr1 среди агрегата флоренсита (Flc) с кристаллами пирохлора (Pcl), и обломки сидерита (SD); е – Opr2 среди агрегата МГК (Cdl) с кристаллами пирохлора (Pcl), цементирующего обломки сидерита (SD).

Таким образом, исследованные углефицированные остатки Opr2 имеют общие морфологические черты: это плотные прослой длиной до 1 мм и шириной в большинстве случаев от 5 до 150 мкм, местами с более крупными участками шириной до 400 мкм. Угlistое вещество в пределах каждого образца имеет постоянный состав основных элементов-примесей

Средние содержания элементов-примесей в углефицированном веществе Орг2, мас. %

| Образец | TS-70 (n = 14) | TS-224 (n = 3) | TS-270 (n = 4) | TS-295 (n = 12) |
|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Скважина/интервал, м | 224/63 | 307/62.8 | 326/28.8 | 328/58.3 |
| Ti | 6.82 ± 0.98 | 8.37 ± 0.13 | 4.17 ± 0.19 | 4.89 ± 0.62 |
| V | 4.9 ± 0.76 | 9.71 ± 0.3 | 2.11 ± 0.14 | 6.17 ± 0.62 |
| Fe | 16.8 ± 3.02 | 6.9 ± 0.17 | 26.0 ± 0.39 | 12.9 ± 0.66 |
| Nb | 3.7 ± 0.64 | 9.9 ± 0.25 | 9.1 ± 0.22 | 15.0 ± 1.55 |
| Ba | 4.2 ± 0.4 | 6.9 ± 0.34 | 2.0 ± 0.06 | 4.2 ± 0.89 |
| O | 24.0 ± 2.19 | 22.1 ± 1.78 | 22.1 ± 1.19 | 25.1 ± 1.64 |
| Сумма | 67.6 ± 3.66 | 69.1 ± 0.25 | 66.9 ± 2.03 | 72.8 ± 3.19 |
| C* | 32.4 | 30.9 | 33.1 | 27.2 |
| Mg | н.о. | н.о. | н.о. | 0.22 ± 0.04 |
| Ca | 0.65 ± 0.08 | 0.54 ± 0.06 | 0.33 ± 0.013 | 0.76 ± 0.19 |
| Sr | 0.6 ± 0.57 | 0.37 ± 0.05 | н.о. | 0.12 ± 0.11 |
| Al | 1.8 ± 1.26 | 0.57 ± 0.04 | 0.69 ± 0.01 | 0.58 ± 0.36 |
| Si | 0.64 ± 0.09 | 1.12 ± 0.03 | 0.55 ± 0.026 | 0.76 ± 0.27 |
| Cr | 0.42 ± 0.36 | 0.37 ± 0.05 | н.о. | 0.05 ± 0.05 |
| Mn | 0.26 ± 0.07 | 0.26 ± 0.03 | 0.13 ± 0.03 | 0.95 ± 0.46 |
| Zn | 0.48 ± 0.17 | н.о. | н.о. | 0.43 ± 0.14 |
| Ce | 0.68 ± 0.53 | 0.13 ± 0.23 | н.о. | н.о. |
| La | 0.65 ± 0.43 | 0.65 ± 0.19 | 0.21 ± 0.29 | н.о. |
| Th | н.о. | н.о. | н.о. | 0.71 ± 0.12 |
| Pb | н.о. | 0.63 ± 0.17 | н.о. | 1.4 ± |
| P | 1.01 ± 0.84 | 0.28 ± 0.1 | н.о. | н.о. |
| S | 0.09 ± 0.06 | 0.26 ± 0.08 | н.о. | н.о. |

Примечание. н.о. – не обнаружены; n – количество анализов в выборке, C* – содержание углерода (мас. %), принятое равным разности 100 мас. % и суммы.

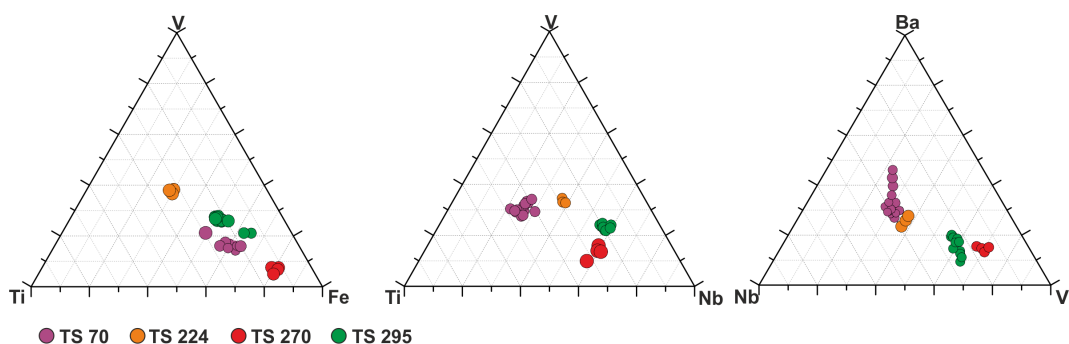


Рис. 2. Соотношение основных элементов-примесей (мас. %) в углефицированном органическом веществе образцов богатых руд участков Северный (TS-70) и Южный (TS-224, TS-270, TS-295) месторождения Томтор.

(Ti, Fe, Mn, Ba, V и Nb), но в различных образцах их содержания и соотношение отличаются. Специфический состав примесей в системе с высокими содержаниями РЗЭ позволяет высказать предположение, что углефицированное вещество не просто сорбировало элементы из растворов, а является остатками микробального сообщества, которое избирательно кон-

центрировало содержащиеся в системе высокозарядные элементы. Известно, что V и Fe являются основными элементами металлоферментов [Gustafsson, 2019]. Отмечается накопление Ti в каналах микротрубчатых организмов в ассоциации с бактериоморфными образованиями [Ауурова et al., 2017]. О каких-либо биологических функциях Nb до сих пор не известно. Обломки рутила позволяют предположить, что источником высокозарядных элементов мог быть именно этот минерал, разлагая который бактерии накапливали все составляющие минерала. Однако Ti, Fe, V, Nb находятся в разных пропорциях в рутите (7.4 : 6.3 : 1 : 4.3) и углефицированном веществе (1.3 : 4.3 : 1 : 2.4). В таком случае, следует рассматривать вероятность селективного поглощения элементов, а именно V – основного элемента V-нитрогеназы – фермента, используемого для восстановления $N_2(g)$ до биологически усваиваемого NH_4^+ . Накопление Va в минеральных образованиях в зонах разгрузки гидротермальных источников также связывают зачастую с деятельностью микроорганизмов [Соктоев и др., 2015].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-63-10017.

Литература

Белякова А.Ю., Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Толстов А.В. Особенности состава органических остатков в Nb-REE руде участка Южный Томторского месторождения (Арктическая Сибирь) // Минералообразующие системы месторождений высокотехнологичных металлов: достижения и перспективы исследований. Москва: ИГЕМ, 2023. С. 21–23.

Добрецов Н.Л., Жмодик С.М., Лазарева Е.В. и др. Структурно-морфологические признаки участия микроорганизмов в формировании богатых Nb–REE-руд Томторского месторождения (Россия) // Доклады Академии наук. 2021. Т. 496. № 2. С. 154–157.

Жмур С.И., Кравченко С.М., Розанов А.Ю., Жегалло Е.А. О генезисе редкоземельно-ниобиевых руд Томтора (север Сибирской платформы) // Доклады Академии наук. 1994. Т. 336. № 3. С. 372–375.

Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Добрецов Н.Л. и др. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор (Арктическая Сибирь) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 6. С. 1080–1115.

Минерогения кор выветривания карбонатитов: Методическое руководство. М.: ГЕОКАРТ: ГЕОС, 2011. 308 с.

Соктоев Б.Р., Рихванов Л.П., Ильенко С.С. и др. Минералого-геохимические особенности травертинов современных континентальных гидротерм (скважина Г 1, Тункинская впадина, Байкальская рифтовая зона) // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 370–388.

Ауурова N.R., Maslennikov V.V., Sadykov S.A. et al. Tube fossils from gossanites of the Urals VHMS deposits, Russia: Authigenic mineral assemblages and trace element distributions // Ore Geology Reviews. 2017. Vol. 85. P. 107–130.

Gustafsson J.P. Vanadium geochemistry in the biogeosphere – speciation, solid-solution interactions, and ecotoxicity // Applied Geochemistry. 2019. Vol. 102. P. 1–25.