

SECTION 5. GEOLOGY

DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-656-0-13>

PROSPECTS FOR FINDING RARE EARTH MINERALIZATION IN CLAYS OF UKRAINE

ПЕРСПЕКТИВА ПОШУКУ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ В ГЛИНАХ УКРАЇНИ

Kylchytka H. O.

*Doctor of Geological Sciences, Senior
Research Fellow,
Chief Research Fellow
M. P. Semenenko Institute
of Geochemistry, Mineralogy and Ore
Formation of the National Academy
of Sciences of Ukraine
Kyiv, Ukraine*

Кульчицька Г. О.

*доктор геологічних наук, старший
науковий співробітник,
головний науковий співробітник
Інститут геохімії, мінералогії
та рудоутворення
імені М. П. Семененка
Національної академії наук України
м. Київ, Україна*

Belskyi V. M.

*Candidate of Geological Sciences,
Senior Researcher,
M. P. Semenenko Institute
of Geochemistry, Mineralogy and Ore
Formation of the National Academy
of Sciences of Ukraine
Kyiv, Ukraine*

Бельський В. М.

*кандидат геологічних наук, старший
науковий співробітник
Інститут геохімії, мінералогії
та рудоутворення
імені М. П. Семененка
Національної академії наук України
м. Київ, Україна*

Chernysh D. S.

*Candidate of Geological Sciences,
Senior Researcher,
Head of the Department
M. P. Semenenko Institute
of Geochemistry, Mineralogy and Ore
Formation of the National Academy
of Sciences of Ukraine
Kyiv, Ukraine*

Черниш Д. С.

*кандидат геологічних наук, старший
дослідник, завідувач відділу
Інститут геохімії, мінералогії
та рудоутворення
імені М. П. Семененка
Національної академії наук України
м. Київ, Україна*

В Україні відомо близько 60 мінеральних видів рідкісноземельних елементів та ітрію (REY) і чимало їх родовищ та рудопроявів. Промислове значення мають менше десятка видів (бритоліт, аланіт,

монацит, ксенотим, тощо), більшість з яких є важкорозчинними силкатами або фосфатами. Серед родовищ лише одне належить до суто рідкісноземельного, інші класифіковані як рідкісноземельно-рідкіснометалеві. Усі розвідані рудопрояви зосереджені в кристалічних породах Українського щита.

Іонно-адсорбційні родовища REY. У світі нині набувають популярності так звані іонно-адсорбційні родовища [10]. Одні з них пов'язані з корою вивітрювання гранітів в умовах субтропічного клімату [12], інші – з глибоководними океанічними мулами, в яких прогнозують величезні запаси REY [9]. Хоча родовища такого типу виявлено в 1960-х рр., інтерес до них зріс лише в XXI ст. у зв'язку зі зрослим попитом на REY і монополію Китаю, де вони найкраще вивчені.

Головними концентраторами адсорбованих REY є глинисті відклади, що містять каолінит, гідратовані слюди, галуазити, смектити. Джерелом REY служать первинні і вторинні мінерали-носії цих елементів, а також інші мінерали, що містять REY як ізоморфні домішки. Іони REY^{3+} , що вивільнилися у зоні дезінтеграції кристалічних порід, надходять у ґрунтові води, адсорбуються на поверхні глинистих мінералів, зокрема каолініту, якому належить провідна роль у корі вивітрювання гранітоїдних порід [8, 12], та утримуються на його негативно зарядженій поверхні фізичними силами – слабким електричним зарядом. Тому катіони вилугування (наприклад, амонію NH_4^+) легко десорбують іонно зв'язані REY^{3+} з поверхні глинистих мінералів та вивільняють їх у розчин за реакцією іонного обміну [11]. За наявності іонів фосфору відмічено існування хімічних зв'язків на кшталт $\equiv Si-O-REY^{2+}$ [8, 13]. Порівняно з материнською породою вміст REY у глинистому горизонті кори вивітрювання може зростати до десяти разів [12]. В океанічних мулах REY тяжіють до колоїдних форм Fe, Mn, Al, філіпситу і біогенного апатиту [9]. Родовища з іонно-адсорбованими REY приваблюють відносно легкістю десорбції REY з глинистих мінералів і, попри відносно невеликий вміст у породі, гігантськими запасами.

Знахідка рідкісноземельного силкату в стародавній кераміці. Звернути увагу на глинисті породи в Україні як джерела REY нас спонукала знахідка аморфного фосфатосилкату церію в кераміці з поселення бронзової доби поблизу м. Канів. Емпірична формула фосфатосилкату $Se_{1,78}La_{0,03}Ca_{0,24}Al_{1,29}Fe_{0,43}Si_{2,65}P_{0,58}O_{12,5}$. За хімічним складом фаза проміжна між аланітом-(Ce) і бритолітом-(Ce). У матричній кераміці REY не виявлено, лише підвищений вміст P_2O_5 (1–3 мас. %), що дало змогу припустити, що джерелом гончарної глини для кераміки були фосфоритоносні відклади канівської світи палеогену.

Пошук іонно-адсорбованих REY в Україні. Інформації про рідкісноземельну мінералізацію в некристалічних породах України дуже мало. Дослідження глибоководних мулів Чорного моря по профілю Ялта – Батумі [5] у 1948 р. зафіксували в цих відкладах концентрації REY вдвічі більші за кларк. Також відмічено, що фосфорити осадового походження нерідко збагачені на REY. Були повідомлення про високий вміст REY в левігіті (алуніті) з часовоярських глин – 1,7 % [цит. за 5].

Особливу увагу ми приділили фосфоритоносним відкладам, оскільки рідкісноземельний силікат у кераміці утворився в глині, збагаченій на фосфор Na жаль, з цього боку фосфорити України майже не вивчені [2, 3, 6 та ін]. Є дані [3] напівкількісного спектрального аналізу фосфоритів у відкладах від венду до палеогену, зокрема і канівської світи, які показують вміст у них Y й Yb близько 0,001 %. На цьому тлі первинні фосфорити крейдяного віку в Придністер'ї видаються збагаченими на Y (0,01 %). Про інші елементи не згадано, хоча монацит трапляється у важкій фракції фосфоритів. Найбільші значення отримано для мергелистих жовен з Роздольського родовища [4]. В аморфному колофані визначено ~0,15 мас. % REY₂O₃.

Ще більший вміст REY виявлено у корі вивітрювання кристалічних порід, та отримані результати не засвідчують наявність саме адсорбованих іонів REY³⁺ ні в самій корі, ні в покривних четвертинних глинах. З результатів аналізу жорстви з кори вивітрювання сієнітів Азовського родовища [1] можна лише зробити висновок, що більшість REY представлена первинними і вторинними мінералами сієнітів і лише 10–20 % зв'язано з найтоншою (шламовою) фракцією жорстви.

Такий самий висновок впливає з результатів опробування інших перспективних ділянок у Приазов'ї [7]. Винятком є аргілітизовані відклади нижнього карбону у зоні стикування Українського щита з Донбасом. Каолініт-сметитовий склад аргілізитів на тлі підвищеного вмісту REY і поодиноких знахідок рудних мінералів дають змогу розглядати ці відклади як цілком перспективні щодо виявлення адсорбованої мінералізації на глинистих мінералах. Високий відсоток вилугування із застосуванням сульфатної кислоти може свідчити про наявність хімічно зв'язаних карбонатних комплексів на поверхні каолініту і сметитів.

Іонна рідкісноземельна руда (IREO), як унікальний ресурс рідкісноземельних елементів, має перевагу перед традиційними рудними мінералами: багаті ресурси, широкий спектр елементів, зазвичай низька радіоактивність, вищий ступінь екологічної безпеки. Очевидно, що майбутнє за родовищами IREO, пошук яких в Україні заслуговує на увагу.

Література:

1. Азовское редкоземельное месторождение Приазовского блока Украинского щита / отв. ред. Пономаренко А. Н., Анциферов А. В. Донецк : Ноулидж, 2012. 374 с.
2. Гудзенко В. В., Шехунова С. Б., Стадніченко С. М. Радиогеохімічні особливості фосфоритів України. *Пошукова та екологічна геохімія*, 2015. № 1 (16). С. 32–36.
3. Коваленко Д. Н., Семенов В. Г. Фосфорити України. Київ : Наукова думка. 1964. 180 с.
4. Лазаренко Є. К., Сребродольський Б. І. Мінералогія Поділля. Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1969. 347 с.
5. Остроумов Э. А. Редкие земли в глубоководных отложениях Черного моря. *Докл. АН СССР*, 1953. 91, № 5. С. 1175–1178.
6. Сеньковский Ю. Н., Глушко В. В., Сеньковский А. Ю. Фосфориты запада Украины. Киев : Наук. думка, 1989. 144 с.
7. Сетая Л. Д., Ніколаєв І. Ю., Стрекозов С. М. Родовища рідкісноземельних елементів нетрадиційного типу (Приазов'я, Український щит). *Геохімія та рудоутворення*, 2022. Вип. 43. С. 74–85. <https://doi.org/10.15407/gof.2022.43.074>
8. Alshameri A., He H., Xin C. et al. Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: adsorption operative parameters. *Hydrometall.*, 2019. V. 185. P. 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.016>
9. Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K. et al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience*, 2011. 4. P. 535–539. doi:10.1038/ngeo1185
10. Knorsch, M., Gazley, M., Ince, M. et al. An introduction to clay-hosted REE deposits in Australia. *Geoscience Frontiers*, 2025. 16, 101977. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2024.101977>
11. Moldoveanu G. A., Papangelakis V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *Hydrometall.*, 2012. V. 117–118. P. 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.02.007>
12. Yusoff Z. M., Ngwenya B. T., Parsons I. Mobility and fractionation of REEs during deep weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting Malaysia. *Chem. Geol.*, 2013. V. 349–350. P. 71–86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.04.016>.
13. Zhou J., Liang X., WenbinYu et al. Effect of phosphate on the sorption and fractionation of rare earth ions on kaolinite surface and its geochemical significance *Chem. Geol.*, 2024. V. 648. 121976 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.121976>